

Analyse des causes de la présence marquée en hydrocarbures aromatiques en Bourgogne Franche-Comté

Sur la période 2011-2016 dans les eaux de surface, sédiments et air



Rapport de stage de master 2 Qualité des Eaux, Sols et Traitement, spécialité Procédés de Traitement et Dépollution

Réalisé à l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse par Justine RENARD du 4 avril 2017 au 29 septembre 2017, sous la tutelle de Mme Sophie GAVOILLE

Composition du jury :

Mme Sophie GAVOILLE, Responsable SDAGE et toxique, Agence de l'Eau RMC, maître de stage

Mme Nadia CRINI, Docteur-Ingénieur de recherches, UBFC, maître de stage

Mr Grégorio CRINI, Docteur-Ingénieur d'études, UBFC

Mr Christophe EGGENSCHWILLER, Chef du service planification, Agence de l'Eau RMC

Mr François DEGIORGI, Maître de conférences, directeur de l'option SABV, UBFC, tuteur universitaire

Mr Pierre-Marie BADOT, Professeur des Universités, directeur de l'option PTD, UBFC

Ce rapport est un travail d'étudiant rédigé à l'issue d'un stage long réalisé au sein d'une structure professionnelle en vue de l'obtention de la deuxième année du Master QuEST. Le jury du diplôme a évalué la qualité de la démarche suivie par le stagiaire, mais son avis ne préjuge pas de l'exactitude des données, ni de la pertinence des solutions éventuellement proposées.

Remerciements

Je remercie l'ensemble des personnes travaillant à l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse pour leur accueil et leur disponibilité. Tout d'abord Laurent Tessier, directeur de la délégation de Besançon et Christophe Eggenschwiller, responsable de l'unité planification affaires régionales et connaissance, qui m'ont permis de réaliser ce stage.

Je tiens particulièrement à remercier Sophie Gavaille, une personne pleine de qualité tant du point de vue professionnel qu'humain, qui m'a permis de réaliser ce stage dans les meilleures conditions possibles grâce à sa disponibilité et sa convivialité.

Mais également Valérie Paul pour sa disponibilité ainsi que ses précieuses idées et données qui m'ont aiguillée tout au long du stage. L'ensemble de l'unité planification Thierry Marguet, Florence Guenin-Randelli, Lionel Perrin et Stéphane de Wever ; les unités territoriales Doubs et Saône ainsi que le service AGAF. Merci également à Cindy Moll et Maxime Schaller pour les nombreuses entraides durant le stage.

Un grand merci également à mes encadrants universitaires, Mr et Mme Crini qui m'ont épaulée bien avant le début du stage et pour leur encadrement tout au long de ce dernier, qu'il s'agisse des sorties, des analyses, des réunions, de leur investissement toujours bienveillant et constructif. Je remercie également Mr Degiorgi et Mr Badot, directeurs des stages et du master, pour cette année de qualité, et Etienne Chanez, qui m'a aidée à dompter les ACP.

Je remercie également l'ensemble des structures avec lesquelles j'ai pu échanger : Karine Lefèvre et Anaïs Detournay (Atmo Franche-Comté), Jean-Luc Cuenot (AAPPMA de Feschés-le-Châtel), Bruno Haettel (SAMU de l'environnement), François Farges (APRR), Vincent Fister (EPTB) et Anthony Guinchard (EPTB).

C'est également l'occasion de remercier mes fidèles camarades d'école devenus de véritables amis au cours des années. En particulier Elodie, Kévin, Alexis, François, Alexia ainsi que l'ensemble de mes camarades du M2 QuEST. J'en profite pour remercier Chloé, Pauline et Matthieu qui sont toujours présents malgré la distance.

D'un point de vue plus personnel, une vie entière ne suffirait pas à remercier mes parents, Frédéric et Béatrice, toujours présents, toujours de bons conseils. Merci pour leur soutien et leur confiance à toutes épreuves. Un grand merci également à ma grande sœur Jessica et à son petit bambin Marius qui à l'image de sa mère incarne le sourire. Enfin, un énorme merci à mon amoureux, Jérémy, pour ta patience et d'être comme tu es. Si mes études m'ont beaucoup apprises et forgées pour l'avenir, elles m'ont avant tout permis de te rencontrer.

Glossaire

ACE : Acénaphène

ACP : Analyse en Composantes Principales

ACY : Acénaphylène

AEP : Alimentation en Eau Potable

AERM : Agence de l'Eau Rhin-Meuse

AERMC : Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse

AFB : Association Française pour la Biodiversité

AFC : Atmo-Franche-Comté

ANT : Anthracène

APRR : Autoroutes Paris-Rhin-Rhône

BaANT : Benzo(a)anthracène

BaPYR : Benzo(a)pyrène

BbFLT : Benzo(b)fluoranthène

BFC : Bourgogne Franche-Comté

BghiPL : Benzo(ghi)pérylène

BjFLT : Benzo(j)fluoranthène

BkFLT : Benzo(k)fluoranthène

CHY : Chrysène

CITEPA : Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique

dBahANT : Dibenzo(ah)anthracène

DCE : Directive Cadre sur l'Eau

DREAL : Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement

EFSA : Autorité Européenne de Sécurité des Aliments

EH : Equivalent Habitant

EPTB : Etablissement Public Territorial de Bassin

ETM : Eléments en Traces Métalliques

FLT : Fluoranthène

FLU : Fluorène

GC-MS/MS : Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

IcdPYR : Indéno (1, 2, 3-cd) pyrène

ICPE : Installation Classée pour la Protection de l'Environnement

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

INSEE : Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques

LCSQA : Laboratoire de Contrôle et de Surveillance de la Qualité de l'Air

MES : Matières En Suspension

NAP : Naphtalène

NQE : Normes de Qualité Environnementale

OFEV : Office Fédéral de l'Environnement

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

PEC : Predicted Effect Concentration

PHE : Phénanthrène

PLE : Pressurized Liquid Extraction

PM : Particulate Matter

PYR : Pyrène

QMNA : Débit Mensuels Minimaux Annuelles

RSDE : Recherche de Substances Dangereuses dans l'Eau

SDAGE : Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion de l'Eau

SDP : Substances Dangereuses Prioritaires

SFPLJ : Société Française de Pipeline du Jura

SP : Substances Prioritaires

STEP : Station d'Épuration

TEC : Effect Concentration

US EPA : United-States Environment Protection Agency (Agence de protection de l'environnement des Etats-Unis)

Résumé et Abstract

Résumé : Les HAP appartiennent à la famille des hydrocarbures, composés ubiquitaires, qui sont émis et diffusés dans de nombreux compartiments environnementaux. Jugés substances dangereuses pour la santé comme pour l'environnement, ils font partie des substances les plus déclassantes de l'état des cours d'eau au titre de la DCE. L'US EPA a listé seize HAP principaux. Ce sont ces HAP qui sont étudiés tout au long de ce rapport. Au niveau national, comme au niveau du bassin RMC, la Bourgogne Franche Comté (BFC) apparaît comme une zone très contaminée par les HAP dans les milieux aquatiques. L'Agence de l'Eau RMC met en évidence que les cours d'eau de la Bourgogne et de la Franche-Comté sont déclassés à hauteur de respectivement 62 % et 50 %. Les objectifs de ce travail sont triples : réaliser un état des lieux sur la situation de la BFC par rapport aux autres régions ; étudier au sein de la BFC les sources de contaminations et les variations temporelles ; puis, réaliser une étude plus locale à l'échelle de trois petits cours d'eau : la Feschotte, le Vaizot et le Blussans. L'analyse des données montre qu'à l'échelle nationale, la zone géographique N-NE est polluée ; c'est pourquoi, il paraissait intéressant d'effectuer une comparaison entre la Bourgogne Franche-Comté et la région Grand-Est. Au niveau intra-BFC, les sources de contamination recherchées par plusieurs méthodes (le calcul des ratios et l'ACP) n'inculpent pas une source unique, bien au contraire. Différentes origines sont mises en évidence comme les combustibles de biomasse et charbon, les combustibles fossiles liquides, les poussières de particules urbaines et routières. Ces résultats montrent que l'utilisation seule de ces méthodes ne permet pas la détermination d'une origine fixe et connue, et, ils doivent être comparés avec les activités exercées sur le territoire étudié. C'est donc ce qui a été réalisé sur trois cours d'eau dans l'objectif de recenser, de manière la plus exhaustive possible, les origines possibles de la contamination.

Abstract: PAHs belong to the family of hydrocarbons, ubiquitous compounds they are emitted and diffused in environment compartment. Deemed substances that are hazardous to health and the environment, they are among the most degrading substances in the state of watercourses under the DCE. The US EPA has listed sixteen primary PAHs, the PAHs on this list are reviewed throughout this report. At the national level, as at the RMC basin, BFC appears to be a highly contaminated area of PAHs in aquatic environments. The RMC water agency shows that the rivers of Burgundy and Franche-Comté are declassified to 62% and 50% respectively of the surface waters. The objectives of this work are threefold: to take stock of the situation of the BFC in relation to other regions, to study the sources of contamination and temporal variations within the BFC, and then, scale of three small streams: the Feschotte, the Vaizot and the Blussans. The results show that at national level the N-NE geographical area is polluted, so it seemed interesting to compare the Burgundy-Franche-Comté region and the Grand-Est region, whose data were provided by the AERM. At the intra-BFC level, the sources of contamination sought by several methods (the calculation of ratios and the ACP) do not lead to a single source; on the contrary. Different origins are highlighted, such as biomass and coal fuels, liquid fossil fuels, urban and road dust particles. These results show that the use of these methods alone does not allow the determination of a fixed and known origin, and must be compared with the activities carried out in the area under study. This is what has been done on the three rivers with the aim of identifying, as exhaustively as possible, the possible origins of pollution

Sommaire

Remerciements.....	2
Glossaire.....	3
Résumé français et anglais.....	5
Introduction.....	12
Chapitre 1 : Mise en contexte de la problématique.....	14
I. Les agences de l'eau	13
II. L'Agence de l'Eau RMC.....	13
III. Comparaison nationale	14
IV. Comparaison inter-régional bassin RMC.....	15
V. Bilan	16
Chapitre 2 : Méthodes, milieux, démarches.....	17
I. Les données air.....	17
1. La structure Atmo-Franche-Comté.....	17
2. Méthode de mesure, extraction et analyse	17
3. Sites de mesure	18
II. Les données eau et sédiments	18
1. Les données AERMC.....	18
2. Les données Agence de l'Eau Rhin-Meuse.....	19
3. Analyse des données	19
III. Les stations cibles supplémentaires.....	21
1. Sélection des stations cibles supplémentaires.....	21
2. La Feschotte : problématique, stations et méthode d'investigation	21
3. Le Vaizot	22
4. Le Blussans	22
5. Le Doubs	23
6. Période et protocole d'échantillonnage.....	23
7. Analyse des HAP	24
Chapitre 3 : Résultats.....	25
I. Comparaison Rhin-Meuse et Bourgogne Franche-Comté dans les eaux de surface	25
II. Analyse des données intra-BFC	25
1. Résultats sur l'ensemble des stations	26
2. Etude des variations temporelles sur les 30 stations sélectionnées.....	26

3.	Recherche des sources de contamination sur les 30 stations	28
III.	Contamination des sédiments du Doubs	30
IV.	Les stations cibles supplémentaires	31
1.	Le Doubs	31
2.	La Feschotte	33
3.	Le Vaizot	36
4.	Le Blussans	41
5.	Détermination des sources de contamination par la méthode des ratios et ACP	44
	Chapitre 4 : Interprétations discussions.....	46
I.	Les sources de contamination HAP des eaux de surface du bassin RM.....	46
1.	Le chauffage domestique	46
2.	Sources autoroutières	46
3.	Sources industrielles.....	47
4.	Synthèse et perspectives.....	48
II.	Les HAP en BFC.....	48
1.	Variations temporelles	48
2.	Les sources désignées par les ratios et l'ACP	49
3.	Les contaminations en HAP, conséquence d'une forte densité de population	50
4.	Les HAP de la rivière Doubs.....	52
III.	Les HAP dans les stations cibles	54
1.	La Feschotte	54
2.	Le Vaizot	57
3.	Le Blussans	58
4.	Bilan sur les sites clés	60
IV.	Critiques de la démarche par analyse SWOT	62
	Conclusions et perspectives.....	63
	Annexe 1. Corrélation entre les retombées atmosphériques et les cours d'eau.....	68
	Annexe 2 : Localisation des stations de mesure fixe des HAP atmosphériques	69
	Annexe 3. Les normes réglementaires des HAP.....	70
	Annexe 4. Stations de mesures en BFC	71
	Annexe 5. Stations de mesure du bassin RM	71
	Annexe 6 – Méthode de calcul des concentrations cumulées et détermination des classes de contamination	72

Annexe 7 : Carte de spatialisation d'interpolation spatiale selon la méthode inverse distance sur les concentrations cumulées de HAP sur la période 2011-2016. Réalisation par V. Fister (EPTB) à partir des données de l'Agence de l'Eau RMC.....	73
Annexe 8 – Méthode de détermination des 30 stations.....	74
Annexe 9 : localisation des 30 stations et des stations cibles.....	76
Annexe 10 – Détermination des sources par la méthode des ratios	77
Annexe 11 : La Feschotte et études antérieures.....	78
Annexe 12 : Blussans versant et études antérieures	79
Annexe 13. Schéma du protocole d'analyse des HAP dans les eaux et les sédiments par GC-MS.....	81
Annexe 14 – Tests non paramétriques : choix des tests et résultats.....	82
Annexe 15 – sources de contamination des HAP.....	83
Annexe 16 : Analyse en composantes principales, recherche des sources de contamination.....	84
Annexe 17. Données brutes des campagnes 1 et 2 sur les eaux de surface.....	87
Annexe 18. Données brutes des campagnes 3 et 4 sur les eaux de surface.....	88
Annexe 19. Données brutes sur les campagnes 1 et 2 des sédiments	89
Annexe 20. Données brutes sur les campagnes 3 et 4 des sédiments	90
Annexe 21. Liste des substances dangereuses prioritaires et substances prioritaires fournies par la DCE (Agence de l'Eau).....	91
Annexe 22. Grille de qualité Seq-Eau et PEC.....	92
Annexe 23. Variations saisonnières des HAP sur la station Prévoyance de 2012 à 2016 et script de l'ACP 93	
Annexe 24. Carte des principaux bassins d'exploitation minière (source : DREAL).....	94
Annexe 25. Substances rejetées par les fonderies (source : Agence de l'Eau)	95
Annexe 26 : Incinérateurs, liste non exhaustive en Bourgogne Franche-Comté.....	96
Annexe 27. Contamination du Doubs dans les sédiments (Bourcereau 2004).....	97
Annexe 28. Ratios sur les sédiments du Doubs.....	98
Annexe 29 : Concentration HAP atmosphérique sur les stations de Mouthe et de Morteau, hiver 2013-2014	99

Liste des figures

Figure 1.1 : Les bassins Rhône-Méditerranée et Corse.....	13
Figure 1.2 : Carte des émissions du BaPYR en France et pays frontaliers	14
Figure 1.3 : Carte des retombées atmosphériques du BaPYR en France et pays frontaliers.....	14
Figure 1.4 : Carte des concentrations en HAP cumulés dans les sédiments en France métropolitaine...	15
Figure 1.5a et b : Cartographies du bassin RMC des concentrations en HAP dans les eaux et dans les sédiments.....	16
Figure 2.1 : Dispositifs de prélèvement des HAP de la station de Nancray.....	18
Figure 2.3 : Carte de localisation des stations sur la rivière de la Feschotte (25).....	21
Figure 2.4 : Localisation des stations amont et aval sur le Vaizot.....	22
Figure 2.5 : Localisation des stations sur le Blussans.....	22
Figure 2.6 : Localisation de la station de Thoraise sur le Doubs.....	23
Figure 3.1 : Carte de contamination des HAP dans les eaux de surface, pour les régions BFC et Grand-Est	25
Figure 3.2 : Carte de contaminations des sédiments en BFC.....	26
Figure 3.3a et b : Variations annuelles des concentrations en HAP	27
Figure 3.4 : variations saisonnières des HAP	27
Figure 3.5 : Détermination des sources de pollution par la méthode des ratios.....	28
Figure 3.6 : Détermination des sources de pollution par la méthode des ratios.....	29
Figure 3.7 : ACP permettant la détermination des sources de contamination	29
Figure 3.8 : Carte de contamination des sédiments du Doubs.....	31
Figure 3.9 : Concentration en HAP sur la station du Doubs à Thoraise.....	32
Figure 3.10a et b : Concentration en HAP sur les stations amont 1 et aval.....	33
Figure 3.11a et b : Concentration en HAP sur la station amont 2.....	34
Figure 3.12a et b : Comparaison des concentrations en HAP entre les stations de la Feschotte	35
Figure 3.13 : Carte de pressions anthropiques sur la Feschotte	36

Figure 3.14 : Evolution mensuelle des concentrations en BaPYR et de la somme des 6 HAP sur la station de Nancray.....	36
Figure 3.15 : Evolution temporelle des concentrations en HAP et des températures sur la station de Nancray.....	37
Figure 3.16 : ACP cercle des corrélations entre les paramètres.....	37
Figure 3.17 : Comparaison des 4 stations atmosphériques suivies par Atmo-FC	38
Figure 3.18a et 5b : Evolution des concentrations en HAP sur la station Vaizot aval	38
Figure 3.19a et 6b : Comparaison amont/ aval, du ruisseau le Vaizot	39
Figure 3.20 : Carte des pressions anthropiques du Vaizot	40
Figure 3.21 : Concentrations en HAP sur la station Blussans fossé	41
Figure 3.22a et b : Concentration en HAP Blussans fossé.....	42
Figure 3.23a et b : Comparaison des concentrations moyennes en HAP des trois stations du Blussans	42
Figure 3.24a et b : Carte des pressions anthropiques sur le Blussans.....	44
Figure 3.25a et b : Sources de pollution par la méthode des ratios dans les ESU.....	44
Figure 3.26a et b : Sources de pollution par la méthode des ratios dans les sédiments.....	45
Figure 3.27 : ACP sites terrain et des stations Doubs.....	45

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Etat des cours d'eau selon le référentiel DCE de 2013.....	16
Tableau 3.1 : Etat chimique des HAP du Doubs à Thoraise selon les NQE.....	32
Tableau 3.2 : Etat chimique des HAP de la Feschotte selon les NQE.....	35
Tableau 3.3 : Etat chimique des HAP du ruisseau de Nancray selon les NQE.....	40
Tableau 3.4 : Etat chimique des HAP du Blussans selon les NQE.....	43
Tableau 4.1 : Comparaison des HAP entre 2003 et 2017.....	60

Introduction

La qualité de l'eau est une préoccupation importante dans la politique française et de l'Union Européenne. La directive cadre sur l'eau (DCE) du 23 octobre 2000, définit un cadre pour la gestion et la protection des eaux par grands bassins hydrographiques et fixe aussi des objectifs à atteindre pour le bon état des différents milieux aquatiques. La DCE cible un certain nombre de substances, jugées dangereuses pour l'environnement. Parmi ces substances, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) font l'objet d'une surveillance accrue, en raison notamment de leur caractère toxique, mutagène et potentiellement cancérigène. C'est ainsi que l'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (US EPA) définit les HAP comme des substances dangereuses (SD) depuis 1976 et que les HAP figurent également sur les listes de substances à suivre par l'Organisation mondiale de la santé (OMS). Concernant les milieux aquatiques, selon l'Agence française pour la Biodiversité (AFB), ex ONEMA (Office National des Eaux et des Milieux Aquatiques), les HAP sont identifiés parmi les substances les plus déclassantes de l'état des cours d'eau français. Huit d'entre eux sont d'ailleurs ciblés par la DCE comme substances prioritaires (SP) ou substances dangereuses prioritaires (SDP). Les HAP sont également suivis au niveau atmosphérique, essentiellement le benzo(a)pyrène (suivi individuel) du fait de son caractère cancérigène.

Les HAP appartiennent à la famille des hydrocarbures : ils sont constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène et possèdent un minimum de deux cycles benzéniques. Ce sont des composés ubiquitaires dont les émissions dans l'environnement, et notamment dans le compartiment atmosphérique, sont répandues et diffuses (Agence de l'Eau).

Ces molécules peuvent être générées par divers processus, le plus répandu étant la combustion incomplète de la matière organique à température élevée (production d'énergie comme le chauffage ou émission à partir de moteurs). En France, plus de 50 % des émissions anthropiques sont d'origine domestique (chaudières, chauffage au bois) et 10 % sont liées aux transports routiers (véhicules diesel) (CITEPA).

Le bassin hydrographique Rhône Méditerranée Corse (RMC), sous la surveillance de l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse (AERMC), présente une pollution contrastée vis-à-vis des HAP. Effectivement, si certaines régions dont la Corse, le Languedoc Roussillon et la Provence Alpes Côte d'Azur présentent un bon état des eaux pour plus de 80 % des eaux superficielles, d'autres régions comme la Bourgogne Franche-Comté sont déclassées par les HAP à hauteur de respectivement 62 % et 50 % des eaux superficielles. La présence des HAP semble particulièrement marquée sur le Nord du bassin hydrographique (Agence de l'Eau).

C'est pourquoi, la problématique de ce stage porte sur l'analyse des causes de la présence marquée des HAP en Bourgogne Franche-Comté. Les objectifs de ce travail sont triples et s'établissent sur différentes échelles spatiales et temporelles. Dans un premier temps, il a été réalisé un état de l'art de la situation des HAP en France, et plus particulièrement sur le bassin RMC. Puis, dans un second temps, une synthèse des données régionales existantes est effectuée dans le but de rechercher les origines, d'étudier la saisonnalité et les évolutions annuelles et de comparer les résultats obtenus avec d'autres régions. Enfin, afin d'étudier les HAP sur une échelle plus locale, des prélèvements et des analyses sur certains sites clés ont été réalisés et discutés.

Chapitre 1 : Mise en contexte de la problématique

Ce premier chapitre a vocation de mettre en contexte la problématique du stage. Dans ce but, une présentation de l'Agence de l'Eau et de ses missions est réalisée, suivie d'éléments bibliographiques mettant en évidence la particularité de la Bourgogne Franche-Comté par rapport au reste du pays.

I. Les agences de l'eau

En France, la gestion de l'eau est établie par grands bassins versants hydrographiques. Il en existe douze, dont six sont présents sur le territoire métropolitain, un en Corse et cinq dans les DOM. Ces établissements de gestion de l'eau sont appelés agences de l'eau, en France métropolitaine et offices de l'eau dans les DOM.

L'Agence de l'Eau est un établissement public de l'Etat sous tutelle du ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer (www.eaurmc.fr). Créée en 1964 par la loi sur l'eau, ses missions sont de contribuer à l'amélioration de la gestion de l'eau, la lutte contre sa pollution et la protection des milieux aquatiques.

Les principes d'intervention des agences de l'eau reposent sur l'autonomie financière en appliquant le principe du pollueur=payeur et préleveur=payeur. Ceci permet de récolter des redevances qui sont redistribuées par des aides grâce au principe « qui protège le milieu est aidé ». Trois types de redevances sont perçus : pollutions, prélèvements et diverses (pêche, vente de produits phytosanitaires, obstacles à l'écoulement, stockage...). Il existe des aides pour la lutte contre la pollution, la préservation et la gestion des ressources en eau, le soutien à la connaissance et à la gestion des milieux aquatiques ainsi que pour des études, des travaux, des animations et la diffusion d'informations.

II. L'Agence de l'Eau RMC

L'Agence de l'Eau RMC comprend une part importante du bassin versant français puisqu'elle réunit quatre régions, vingt-trois départements complets et sept partiels. Les bassins hydrographiques sont le bassin Saône-Rhône, les fleuves côtiers de l'Occitanie, de Provence-Alpes-Côte d'Azur, le littoral méditerranéen ainsi que le territoire Corse (figure 1.1). Le programme d'intervention porte donc sur deux bassins différents. Le bassin Rhône Méditerranée a pour principal enjeu la restauration des milieux dégradés, alors que le bassin Corse opère pour la non dégradation des milieux, encore préservés, et l'épuration de l'eau pendant les périodes touristiques.

Les priorités sont recensées dans des programmes pluriannuels d'une durée de six ans. Le 10^e programme est en vigueur depuis 2013 et se terminera en 2018. Il affiche trois priorités principales pour le bassin RMC :



Figure 1.1 : Les bassins Rhône-Méditerranée et Corse (eaurmc.fr)

- la mise en conformité des STEP (station d'épuration) des villes de taille moyenne (2 000 à 15 000 EH – équivalent habitant) et la réduction des pollutions pluviales ;
- la remise à niveau des équipements eau potable et assainissement des communes rurales (solidarité urbaine-rurale) ;
- la mise en œuvre du SDAGE (Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion de l'Eau), par la restauration des rivières, la protection des captages contre les pesticides, les économies d'eau et le partage de la ressource ainsi que la lutte contre les substances dangereuses.

C'est au sein de ce dernier point que s'inscrit la problématique du stage, car dans le cadre du suivi de la qualité des eaux superficielles et souterraines, des teneurs particulièrement marquées en HAP ont été observées dans le nord du bassin hydrographique Rhône Méditerranée.

III. Comparaison nationale

Au niveau national, plusieurs études concernant les sédiments, les eaux de surface et le compartiment atmosphérique ont été réalisées (LCSQA 2015, Letinois 2012). Ces études montrent que la zone géographique NE et E de la France est soumise à des concentrations anormales vis-à-vis des HAP.

Au niveau atmosphérique, les données utilisées sont issues d'un inventaire d'émissions européen d'une résolution de 50 km. La carte de la figure 1.2 (LCSQA 2015) des émissions en BaPYR en France et ses pays frontaliers montrent un gradient des émissions E-O. C'est-à-dire que le BaPYR est principalement émis par les pays voisins de la France (Allemagne, Italie, Belgique) alors que la France, la Suisse et l'Espagne en émettent beaucoup moins. Les principales zones émettrices françaises sont situées à la frontière allemande (Haut-Rhin, Bas-Rhin, Moselle, Ardennes et Nord) alors que le Massif Central et la Bretagne émettent très peu.

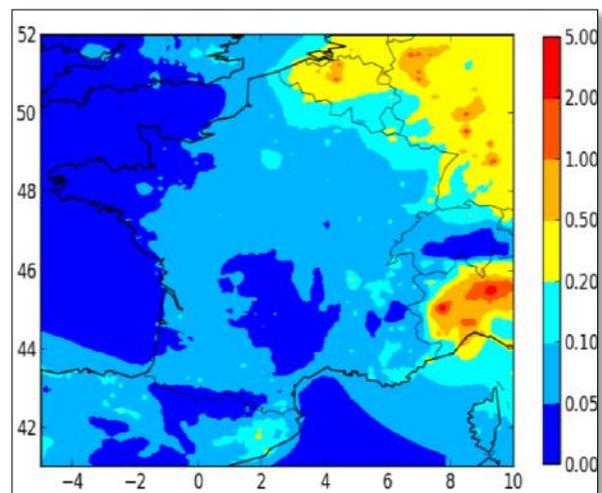


Figure 1.2 : Carte des émissions du BaPYR en France et pays frontaliers (LCSQA 2015)

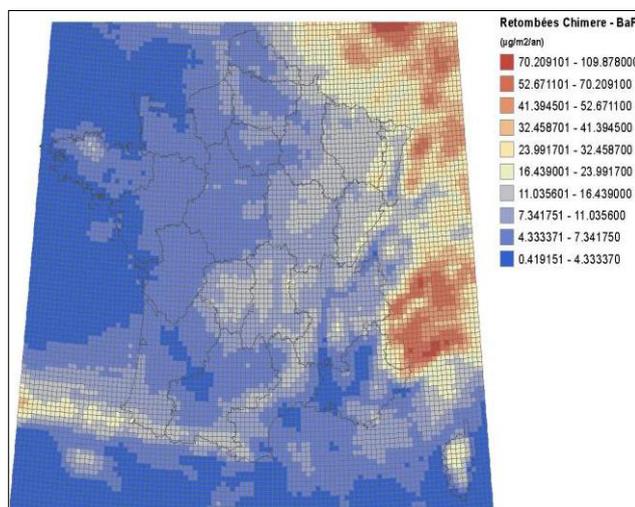


Figure 1.3 : Carte des retombées atmosphériques du BaPYR en France et pays frontaliers (Letinois et al. 2012)

La carte de la figure 1.3 est une modélisation portant sur les relations entre les concentrations en HAP dans les cours d'eau et les sources atmosphériques (Letinois et al. 2012). Cette figure illustre les retombées atmosphériques du BaPYR particulièrement marquées sur l'Allemagne, la Belgique et l'Italie, qui comme nous l'avons observé précédemment, sont des grands émetteurs de BaPYR. En revanche, les zones de reliefs comme le Massif Central, le Jura et une partie des Alpes sont soumises à de fortes retombées atmosphériques, alors qu'elles ne sont pas à l'origine de fortes émissions.

Il est probable que les montagnes constituent un obstacle physique au transport des particules. Les dépôts les plus importants se situent à l'Est du pays, notamment à cause de l'intrusion de masses d'air plus chargées en HAP issues des pays situés à l'Est (Letinois et al. 2012). Au cours de cette étude, des corrélations positives entre les retombées atmosphériques et les cours d'eau ont été mises en évidence (annexe 1).

Concernant les sédiments, la carte de la figure 1.4 (eaufrance.fr) montre des inégalités au niveau du territoire français. Le territoire N-NE est très contaminé au niveau des régions Grand-Est, Bourgogne Franche-Comté, Ile de France et Hauts-de-France alors que les régions Sud, Sud-Ouest et Ouest sont peu contaminées. Seule la région Rhône Alpes présente un bilan mitigé avec quelques zones de fortes contaminations.

La France métropolitaine présente donc des variabilités quant à sa contamination en HAP et la zone géographique N-NE est la plus contaminée. La proximité avec certains pays de l'Est émettant des fortes concentrations en HAP atmosphériques peut être à l'origine d'une partie de la pollution. La contamination des eaux de surface se fait, dans ce cas, par le transport longue distance des HAP. La taille des particules joue un rôle important sur ce transport. Ainsi, les particules légères peuvent être transportées sur de très longues distances et les HAP fixés se retrouvent loin de leur lieu de pollution d'origine. Quant aux particules plus lourdes, elles sont déposées rapidement au sol et les HAP fixés à ces particules restent proches de leur lieu d'émission (Allen et al. 1996).

Sur cette hypothèse, il est donc possible que les fortes émissions en BaPYR des pays situés à l'Est de la France soient à l'origine d'une partie de la contamination des cours d'eau français. La principale source d'énergie de ces pays est le charbon qui, à la suite de combustion, est à l'origine de la formation d'HAP (Garziandia 2000). Les retombées atmosphériques se font alors préférentiellement sur des zones d'obstacles, comme les reliefs, ce qui s'observe pour le Massif Central par exemple, et s'amenuisent au fil de la distance. Plus une zone est proche de la source d'émission, plus elle est susceptible d'être contaminée par un panel de particules et plus la pollution sera en forte concentration. A contrario, plus la zone est éloignée et plus la contamination par le transport sera liée aux particules fines.

IV. Comparaison inter-régional bassin RMC

Dans le cadre du suivi de la qualité des eaux superficielles du bassin RMC, l'AERMC a réalisé un état des lieux sur les eaux superficielles et sédiments de l'année 2016. Cette étude permet de rendre compte des différences géographiques observées vis-à-vis des contaminations en HAP. Les cartes présentées dans la figure 1.5 permettent de visualiser pour les compartiments eau (a) et sédiments (b) les contaminations quantitatives du bassin RMC.

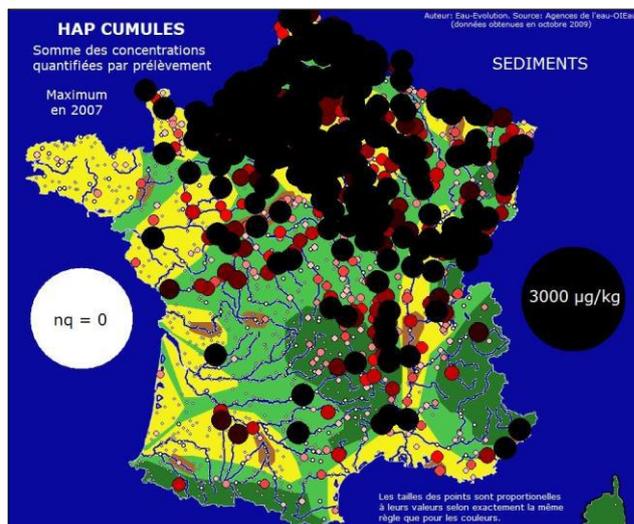


Figure 1.4 : Carte des concentrations en HAP cumulés dans les sédiments en France métropolitaine (eaufrance.fr)

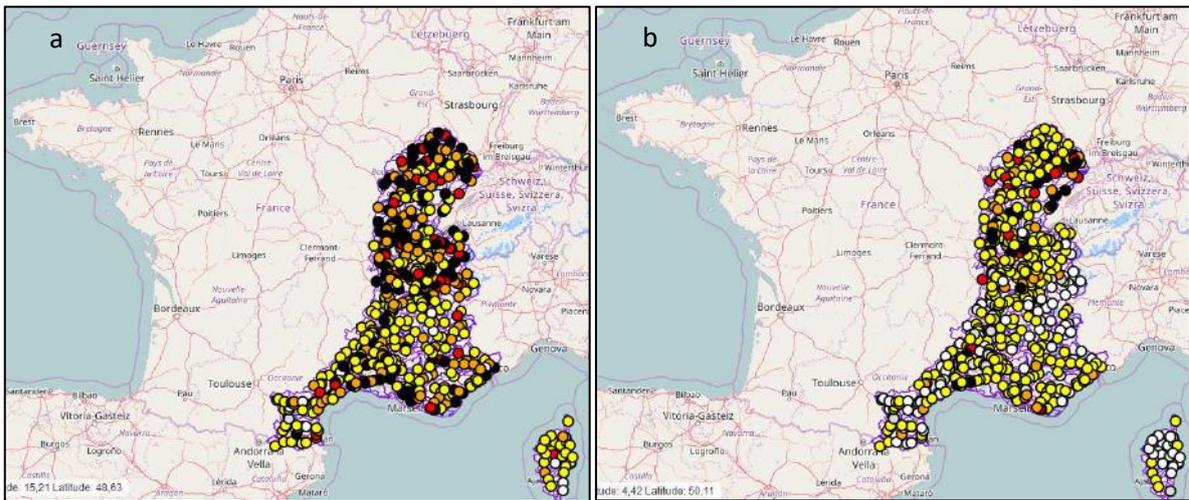


Figure 1.5a et b : Cartographies du bassin RMC des concentrations en HAP dans les eaux (a) et dans les sédiments (b) (AERMC, 2016)

Concernant le compartiment eau, c'est la région BFC qui présente la plus forte proportion de stations contaminées. La zone littorale semble également touchée, notamment au niveau des grandes villes. Le compartiment sédiment présente un constat similaire et la BFC est la région la plus concernée vis-à-vis des HAP. Le tableau 1.1 présente les pourcentages de stations déclassées par les HAP dans les régions suivies par l'AERMC, pour les eaux superficielles :

Tableau 1.1 : Etat des cours d'eau selon le référentiel DCE de 2013 (AERMC, 2016)

Régions	Bon état chimique / HAP	Mauvais état chimique / HAP
Bourgogne	38%	62%
Franche-Comté	50%	50%
Corse	100%	0%
Languedoc Roussillon	91%	9%
Provence Alpes Côte d'Azur	83%	17%
Rhône Alpes	70%	30%

Seules la Bourgogne et la Franche-Comté comprennent plus de 50% des stations des eaux superficielles en mauvais état vis-à-vis des HAP. Plus l'on s'approche du Sud, plus le bon état des cours d'eau est atteint.

V. Bilan

Au niveau français, il se dégage bien une problématique des HAP en BFC mais elle ne constitue pas la seule région concernée. Effectivement, les régions N-NE de la France semblent également très touchées par cette problématique. Par ailleurs, un gradient de concentration du Sud vers le Nord s'établit à l'échelle du bassin RMC, avec une présence des HAP particulièrement marquée sur la Bourgogne Franche-Comté. Des zones noires sont détectées dans les eaux de surface au niveau des agglomérations urbaines. Suite à ces observations, il paraissait donc intéressant de comparer la région BFC avec le bassin Rhin-Meuse, situé au nord du bassin RMC et dont les données eaux de surface ont été fournies par l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse.

Chapitre 2 : Méthodes, milieux, détails de la démarche

Ce chapitre est divisé en deux parties : la première partie présente l'acquisition et le traitement des données en HAP au sein des compartiments atmosphérique (données diffusées par la structure Atmo-Franche-Comté), eau (données provenant des agences de l'eau RMC et RM) et sédiments (données de l'AERMC) ; la seconde partie décrit les éléments ayant conduit à la sélection de certains sites clés, la méthode d'investigation menée sur ces sites et leurs analyses.

I. Les données air

Les HAP sont des substances suivies au sein du compartiment atmosphérique. La structure chargée de les suivre, Atmo-Franche-Comté (AFC), indique que des zones de pollution importante sont présentes au niveau de l'air, notamment dans la vallée du Doubs. Afin de savoir s'il existe des liens entre les points noirs atmosphériques et les milieux aquatiques, les données ont été recueillies et analysées.

1. La structure Atmo-Franche-Comté

Atmo-Franche-Comté (www.atmo-franche-comte.org) est une association agréée par le Ministère chargé de l'environnement. Elle constitue un pôle d'expertise dans le domaine de la qualité de l'air en Franche-Comté. Ses missions sont la surveillance et l'information sur l'environnement atmosphérique de la région. Dans le cadre de la surveillance de l'air, AFC surveille un certain nombre de polluants dont les HAP. Comme préconisé par la IV^{ème} directive fille (2004/107/CE) (European Official Journal, 2004), la surveillance des HAP dans l'air est obligatoire dans les états membres de l'union européenne depuis le 15 février 2007 (Albinet, 2015).

Pour l'évaluation de la qualité de l'air (1999/30/CE), la fraction PM₁₀ des particules (particules de diamètre inférieur à 10 µm) est retenue (les particules en suspension étant notées PM, de l'anglais *particulate matter*), sur laquelle l'unique substance à suivre parmi l'ensemble des HAP est le benzo(a) pyrène (BaPYR). Ce sont essentiellement des particules fines (poussières, aérosols) dans le cas de la pollution de l'air, issues de combustions incomplètes, ce que l'on appelle les imbrûlés. On peut mesurer également les PM_{2.5} (particules très fines), les PM₁ (ultrafines) et les PM_{0.1} (nanoparticules).

Le BaPYR est utilisé comme traceur des HAP, essentiellement du fait de son caractère cancérigène. Dans la directive 2004/107/CE, une liste de six HAP supplémentaires est donnée afin d'évaluer sa contribution dans le mélange des HAP. Ainsi, la surveillance des HAP comprend au minimum sept composés : le BaPYR, le benzo(a)anthracène (BaANT), le benzo(b)fluoranthène (BbFLT), le benzo(j) fluoranthène (BjFLT), le benzo(k) fluoranthène (BkFLT), le dibenzo(a, h)anthracène (dBahANT) et l'indéno(1,2,3,cd)pyrène (IcdPYR).

2. Méthode de mesure, extraction et analyse

La mesure des HAP met en œuvre un prélèvement actif par pompage haut débit et dépôts particulaires sur filtre de diamètre 150 mm. L'analyse des filtres est effectuée par le laboratoire Syn Air GIE (groupe d'intérêt économique, laboratoire interrégional de chimie du Grand Est). Le prélèvement est effectué sur 24 h tous les 6 jours. Le suivi réglementaire des HAP impose l'analyse sur la fraction particulaire. Les échantillons de PM₁₀ (particules moyennes) sont recueillis sur des filtres en fibres de quartz, le débit est constant et de l'ordre de 20 L min⁻¹.

Après la collecte de l'échantillon, la température est contrôlée dans le but de fournir la garantie que les HAP prélevés ne soient pas volatilisés. Une extraction liquide sous haute pression est réalisée suivie d'une phase de purification et de concentration par évaporateur à faible température. Les analyses sont réalisées par chromatographie en phase gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse (figure 2.1).



Figure 2.1 : Dispositifs de prélèvement des HAP de la station de Nancray

3. Sites de mesure

La structure AFC utilise des stations fixes et mobiles pour la mesure des HAP. En Franche-Comté, les stations de mesure fixes sont celles de Besançon et de Nancray dont les données ont été communiquées. Les stations de mesure non fixes communiquées sont celles de Mouthe, Morteau et Montbéliard. Les stations de prélèvements fixes en Franche-Comté sont localisées en annexe 2.

La station Prévoyance de Besançon est située en zone urbaine, hors influence immédiate d'une voie de circulation ou d'une installation industrielle. Cette station est représentative de l'air respiré par la majorité des habitants de l'agglomération de Besançon. Sur cette station, les polluants mesurés sont les HAP et les particules PM_{2,5} et PM₁₀. La station de Nancray est située dans l'agglomération du Grand-Besançon, au centre du village de Nancray. Seuls les HAP sont mesurés. Il s'agit de la seule station dépassant annuellement les normes réglementaires en Franche-Comté (annexe 3).

Pour ces deux stations, les données analysées sont celles recueillies sur la période 2011-2016. La dernière modification du protocole de mesure ayant eu lieu en 2011, il a été fait le choix d'exclure de l'étude toutes les données antérieures de façon à ce que seuls les résultats obtenus par la même méthode de mesure soient discutés. Les mesures de HAP sont effectuées tous les 6 jours sur l'ensemble de cette période et pour les deux stations. La période 2011-2016 a de ce fait été sélectionnée pour l'analyse des données sur les cours d'eau.

II. Les données eau et sédiments

Les données sur les eaux et les sédiments proviennent de l'AERMC et concerne la région BFC uniquement. Le premier objectif est de les analyser à l'échelle régionale et de les comparer avec les données eaux fournies par l'AERM. Les analyses sont ensuite approfondies sur certaines stations de la région dans l'objectif de déterminer les sources de contamination et d'étudier les variations annuelles et saisonnières.

1. Les données AERMC

Au niveau de la BFC, 200 points en cours d'eau sont suivis au titre de la DCE, par l'AERMC. Les HAP suivis dans l'eau et les sédiments sont les 16 visés dans la liste de l'US EPA : naphthalène (NAP), acénaphthylène (ACY), acénaphthène (ACE), fluorène (FLU), anthracène (ANT), phénanthrène (PHE), fluoranthène (FLT), BaANT, chrysène (CHY), BaPYR, BbFLT, dBahANT, BkFLT, benzo (ghi) pérylène (BghiPL) et IcdPYR. Ils sont analysés sur une sélection de stations depuis 2010.

Toutes les stations ne sont pas concernées par le même programme analytique. En effet, certaines sont suivies dans le cadre d'un contrôle global tous les trois ans (analyses quatre fois par an dans l'eau et une fois par an dans les sédiments). En plus de ce suivi global, des points de pressions particuliers sont ajoutés pour un suivi analytique, à raison de douze analyses d'eau par an et une analyse de sédiments. En BFC, cela représente environ 30 stations sur les 200. La répartition de l'ensemble des stations (eaux de surface, sédiments) est visible en annexe 4.

2. Les données Agence de l'Eau Rhin-Meuse

Tout comme l'AERMC, l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse (AERM) est un établissement public de l'État. Sa zone de compétence couvre trois régions et huit départements (Bas-Rhin, Haut-Rhin, Moselle, Meurthe et Moselle, Ardennes, Haute-Marne, Meuse et en partie les Vosges). Il couvre une superficie de 32 700 km² et possède 7 100 km de longueur totale de cours d'eau dont 1 900 km de grands fleuves et 5 200 km de petits cours d'eau.

L'AERM surveille, dans le cadre du suivi DCE, les seize HAP préconisés par l'US EPA. L'étude de ce bassin versant est intéressante puisqu'il se situe au nord du bassin AERMC avec pour frontière le massif des Vosges. Dans l'objectif de pouvoir comparer les deux zones, les données concernant les eaux de surface nous ont été communiquées. Cela concerne environ 350 stations de suivi (annexe 5).

3. Analyse des données

La méthode appliquée pour analyser l'ensemble de ces données est celle de l'entonnoir qui consiste à partir d'une échelle lointaine (ici, l'échelle nationale) pour se rapprocher de plus en plus d'une zone localisée (ici, l'échelle stationnelle).

Dans un premier temps, des recherches bibliographiques corrélées aux données de l'AERMC ont permis de réaliser un état des lieux national puis à l'échelle du bassin RMC (cf chapitre 1). Ce travail a mis en évidence que l'ensemble de la zone Nord-Est de la France est concerné par la présence marquée de HAP. C'est pourquoi, dans un deuxième temps, un comparatif entre la BFC et le bassin RM a été réalisé. Dans un troisième temps, les recherches se sont focalisées sur les données intra-BFC, avec pour objectif de rechercher les causes d'une contamination à l'échelle locale, notamment au niveau de la Feschotte, du Blussans et du Vaizot.

La comparaison plus détaillée entre la BFC et RM a pu être réalisée grâce aux données transmises par l'AERM. Ces données permettent pour la période 2011-2016, une analyse des eaux de surface uniquement. Dans un premier temps, la concentration cumulée en HAP sur la période 2011-2016 a été calculée sur la totalité des stations ayant des données HAP, soient 145 stations en BFC et 350 en RM. À partir de ces concentrations, cinq classes de contamination ont été créées : très faiblement contaminée, faiblement contaminée, moyennement contaminée, fortement contaminée et très fortement contaminée.

Les classes extrêmes (très faible et très forte), correspondent respectivement aux 10 % des stations les moins contaminées et 10 % les plus contaminées. Pour départager les classes intermédiaires, le restant des stations a été divisé en trois classes égales (annexe 6). Ces manipulations permettent la visualisation de cartes de contamination (cf. chapitre 3).

Comme indiqué précédemment, une analyse plus approfondie des données a été réalisée sur l'ensemble des stations de BFC. Des classes de contamination selon les concentrations ont été réalisées (même protocole que dans le paragraphe précédent) sur les eaux superficielles et sur les sédiments. En outre, des classes de contamination en terme de nombre de substances par prélèvement ont été réalisées sur les deux matrices.

Ces manipulations ont plusieurs objectifs. Le premier est la réalisation de cartes régionales de contamination des eaux de surface et des sédiments en HAP afin de mettre en évidence l'hétérogénéité des contaminations sur la région. Cette approche a également permis, sur les eaux de surface, de déterminer si les zones contaminées répondent à un modèle de spatialisation précis et de réaliser une interpolation des données sur le territoire (annexe 7). Le troisième objectif est la détermination de 30 stations (pour permettre un traitement statistique solide) reflétant une forte contamination dans les deux matrices étudiées, afin de pouvoir réaliser des analyses plus poussées décrites dans le paragraphe suivant.

Les 30 stations sélectionnées sont le résultat d'une comparaison entre les eaux de surface et les sédiments (annexe 8). Elles sont localisées en annexe 9. Seules les stations ayant une forte contamination (stations comprises dans les 30 plus contaminées en nombre de HAP ou en concentration dans chacune des deux matrices ont été retenues. Cette première sélection a permis de retenir 17 stations.

Afin de porter à 30 le nombre de stations étudiées, la notion de flux a été également ajoutée. Chacune des stations était à l'origine qualifiée par une concentration. Afin de déterminer les flux, la concentration mesurée sur chaque site de prélèvement à une date donnée a été multipliée par le débit journalier. Pour cela, la méthode des ratios des superficies du bassin versant a été appliquée (annexe 8). Les 13 stations ayant le plus grand nombre de pics de flux ont été ajoutées à la sélection précédente.

Dans l'objectif de déterminer les sources de contamination de ces 30 stations, la méthode des ratios et la méthode de l'analyse en composantes principales (ACP) ont été utilisées. La méthode des ratios est basée sur la différence d'enthalpie de formation des différents HAP. Peuvent alors être distingués les HAP cinétiques (moins stables, de faible enthalpie, formation à basse température, HAP légers) et les HAP thermodynamiques (stables, forte enthalpie, formation avec fort apport d'énergie, HAP lourds). Les ratios ne peuvent être calculés que pour des composés possédant la même masse moléculaire, ceci permettant de pallier les différences physico-chimiques (volatilité, coefficient de partage, solubilité...) (Yunker et al, 2002). Quatre ratios différents ont été calculés (annexe 10), deux permettant de différencier les origines pétrogéniques et pyrolytiques : les ratios 178 ($\text{ANT} / (\text{ANT} + \text{PHE})$) et 228 ($\text{BaANT} / (\text{BaANT} + \text{CHY})$). Et deux autres ratios permettant de distinguer les différentes sources pyrolytiques : le ratio 202 ($\text{FLT} / (\text{FLT} + \text{PYR})$) et le ratio 276 ($\text{IcdPYR} / (\text{IcdPYR} + \text{BghiPL})$).

L'ACP est une méthode d'analyse de données multivariées permettant de réduire, dans un espace à deux dimensions, un nombre n de dimensions. Un premier type d'ACP a été réalisé pour déterminer les sources de contamination. Les ratios décrits précédemment ont été utilisés. Les données des stations ont été complétées avec des données issues de la littérature.

Pour les variations interannuelles, les comparaisons concernent les compartiments eaux de surface et sédiments. Pour la matrice sédiment, il n'existe qu'une campagne par an, la concentration en HAP par station correspond à la somme de ses seize HAP. Pour les eaux de surface, il existe 4 à 12 campagnes par an, la concentration en HAP par station est moyennée par le nombre de campagnes.

Les variations temporelles saisonnières ne peuvent être étudiées que sur le compartiment eau de surface puisque, pour les sédiments, seule une analyse par année est disponible. Pour suivre l'évolution

saisonnaire des stations, les données mensuelles ont été analysées année par année puis sur la période 2011-2016 en moyennant les résultats des six années. Pour ces deux études de variabilité, les résultats sont présentés sous la forme d'un graphique « Boite à Moustache », afin de tester si des différences sont présentes entre les saisons et les années ; des tests statistiques ont également été réalisés à l'aide du logiciel r.

III. Les stations cibles supplémentaires

1. Sélection des stations cibles supplémentaires

La sélection des sites clés additionnels a été faite à partir de l'analyse des données eau/sédiment et air. Chaque site est choisi selon des critères qui lui sont propres (forte contamination, déversement d'eaux pluviales...) et sera cartographié dans l'objectif de déterminer les sources possibles. De manière générale, quatre campagnes ont été menées : les 30 mai, 14 juin, 29 juin et 10 juillet 2017. Les stations sélectionnées sont visibles en annexe 9.

2. La Feschotte : problématique, stations et méthode d'investigation

Parmi l'ensemble des stations Agence de l'Eau étudiées, la station à Fesches le Châtel est la station présentant les plus fortes contaminations en HAP dans les eaux et dans les sédiments. Cette station a également fait l'objet dans le cadre de ce stage, de mesures ponctuelles supplémentaires en amont du cours d'eau.

La Feschotte est une rivière située dans le nord du département du Doubs à proximité de la ville de Montbéliard. Elle prend sa source à l'amont du village de Badevel (25) et se jette dans l'Allan à l'aval de Fesches-le-Châtel (25). Son linéaire mesure 6,5 km et présente une pente moyenne de 0,7 %. Il s'agit d'une rivière de 1^{ère} catégorie piscicole.

Dans le cadre du stage, la Feschotte a été analysée sur trois stations. Une station est située à Fesches le Châtel, à l'aval du cours d'eau proche de sa confluence avec l'Allan. Il s'agit d'une station suivie par l'Agence de l'Eau, la seule sur la Feschotte.

Deux stations sont situées à l'amont à Badevel, sur deux bras différents (amont 1 et amont 2). La station amont 2 a été ajoutée lors de la 3^{ème} campagne car des traces d'irisations ont été observées sur cette station par le passé (figure 2.2).

Afin de déterminer les sources de HAP sur la Feschotte, une enquête sur le terrain a été réalisée en plus des campagnes de prélèvement.

Pour la rendre plus efficace, une recherche historique et actuelle des sources potentielles a été faite au préalable (annexe 11). La journée d'investigation s'est déroulée le 3 août 2017, en présence du président de l'APPMA (Association Pour la Pêche et les Milieux Aquatiques) de Fesches le Châtel. Elle a consisté à remonter l'intégralité du linéaire de la Feschotte d'aval en amont avec comme objectif de visualiser et de cartographier toutes les sources potentielles de contamination (anciennes friches industrielles, rejets suspects...).

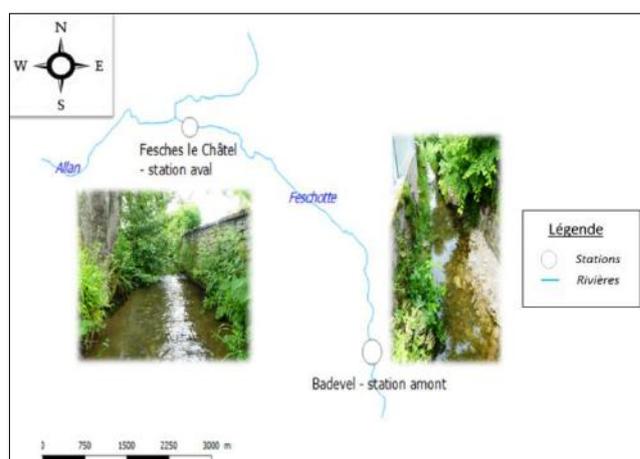


Figure 2.2 : Carte de localisation des stations amont 1, amont 2 et aval sur la rivière de la Feschotte (25)

3. Le Vaizot

Les données et informations transmises par AFC montrent que le village de Nancray, situé dans l'agglomération du Grand-Besançon, est touché par une forte contamination en BaPYR dans le milieu atmosphérique. Afin de déterminer si un lien air-eau est présent à l'échelle du village du Nancray, des investigations ont été menées sur le ruisseau (le Vaizot) traversant cette commune.

Le Vaizot est un ruisseau situé dans le Doubs à proximité de la ville de Besançon. Il prend sa source dans le village de Nancray et se perd quelques kilomètres plus bas, son linéaire mesurant environ 4 km.

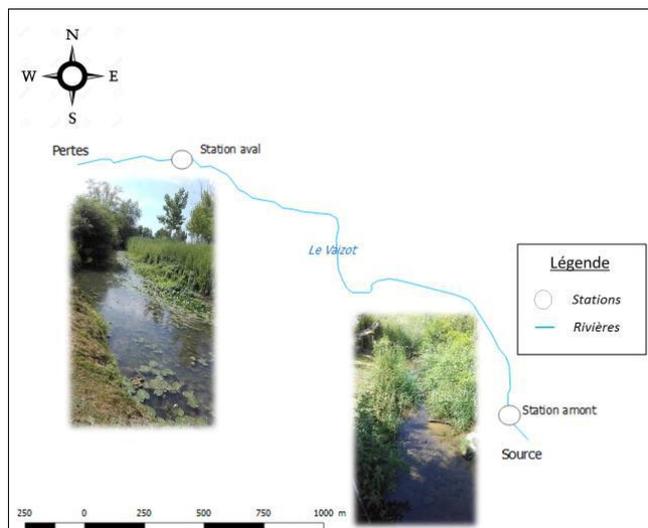


Figure 2.3 : Localisation des stations amont et aval sur le Vaizot

Ses pertes rejoignent ensuite la source d'Arcier, principale source d'eau potable de la ville de Besançon. Deux stations ont été mises en place sur le cours d'eau, afin de pouvoir obtenir un comparatif amont-aval. Une station est située à la source du Vaizot, au cœur du village de Nancray. La deuxième station est postée proche de sa perte (figure 2.3).

4. Le Blussans

Des études menées en 2003 sur le ruisseau du Blussans ont montré une contamination en HAP sur le cours d'eau. Ce ruisseau se trouvant en aval de l'A36, des questions quant à l'impact de cette autoroute avaient été soulevées. Cette autoroute ayant été construite avant l'établissement de la loi sur l'eau de 1992, les bassins de dépollution n'étaient pas obligatoires.

Cette problématique HAP sur ce ruisseau ayant fait l'objet de discussion récente dans un comité territorial du contrat de rivière de la vallée du Doubs, nous avons décidé de retenir le ruisseau du Blussans dans notre étude.

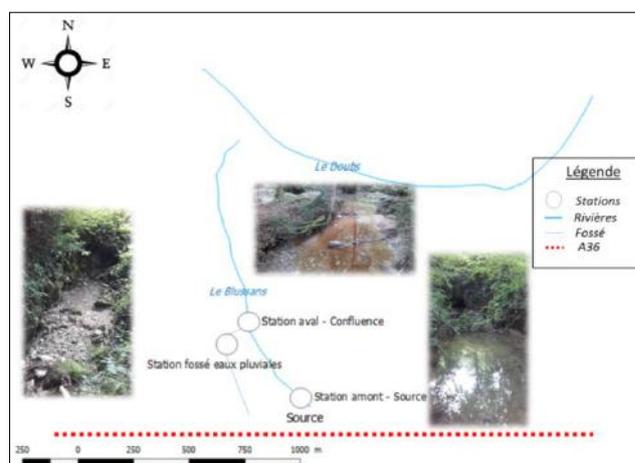


Figure 2.4 : Localisation des stations sur le Blussans

Le Blussans est un ruisseau situé dans le Doubs à proximité de Baume les Dames. Il prend sa source à l'amont de la commune de Blussans et à l'aval de l'A36. Il rejoint le Doubs à l'aval de la commune de Blussans. Son linéaire mesure environ 2 km. Le ruisseau de Blussans présente la particularité de recevoir les eaux de ruissellements provenant de l'autoroute A36.

C'est pour cette raison que trois stations de mesure ont été mises en place : une station située à la source du Blussans (à priori non impactée par l'A36), une dans le fossé de réception des eaux pluviales et une à la confluence de ces deux arrivées d'eau (figure 2.4).

Suite à une visite de terrain, les prélèvements ont eu lieu les 28 juin et 10 juillet, afin de pouvoir déterminer si l'A36 était susceptible d'impacter le cours d'eau du Blussans. Une seconde sortie a été proposée par APRR, le 1^{er} août, dans le but de faire un repérage du bassin versant (notamment des lieux

de prélèvements pour les analyses) et d'observer les infrastructures d'assainissement mises en place par APRR. Cette journée a également permis d'envisager la construction d'infrastructures plus adaptées permettant de traiter la pollution avant qu'elle ne rejoigne le cours d'eau et de préserver la source. Les données obtenues ont été comparées avec celles d'une étude antérieure (cf chapitre résultat et annexe 12).

5. Le Doubs

De nombreuses stations suivies sur le Doubs sont analysées dans ce travail. Néanmoins, une recherche plus affinée a eu lieu sur l'une de ces stations, le Doubs à Thoraise, pour deux raisons : elle présente une contamination accrue en HAP au niveau de ses sédiments et il s'agit de la station la plus proche à l'aval de Besançon dont les données en HAP atmosphériques nous ont été transmises.

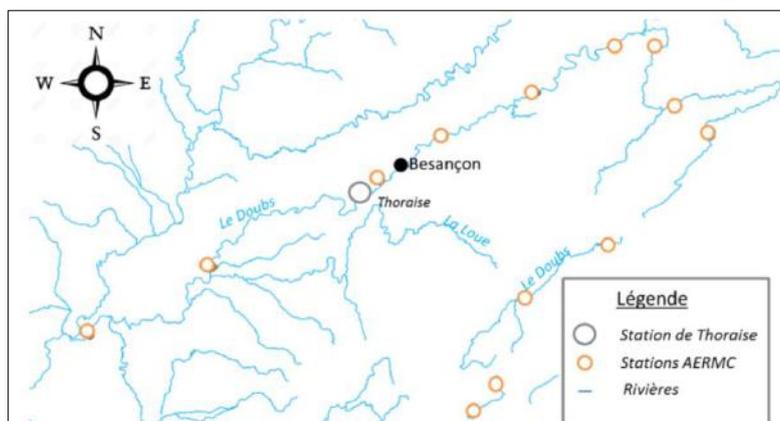


Figure 2.5 : Localisation de la station de Thoraise et des autres stations de suivies sur le Doubs

Le Doubs prend sa source en altitude sur la commune de Mouthe et rejoint la Saône à Verdun-sur-le-Doubs (71). Son linéaire, traversant les départements du Doubs, du Jura et de Saône-et-Loire, mesure 453 km. Il comprend de nombreux affluents dont 14 principaux (de plus de 10 km). La station de mesure retenue dans notre étude se situe au niveau de la ville de Thoraise (station suivie par l'Agence de l'Eau) (figure 2.5).

6. Période et protocole d'échantillonnage

Les campagnes de prélèvements, au nombre de quatre comme indiqué précédemment, ont eu lieu tous les 15 jours, entre le 30 mai et le 10 juillet 2017. La première campagne (30 mai 2017) comporte des prélèvements sur la Feschotte, le Vaizot et la station sur le Doubs. La deuxième campagne (14 juin 2017) comporte deux stations de plus, correspondant aux stations du Blussans qui ont été intégrées au protocole à la suite de la première campagne.

Les deux dernières campagnes (29 juin 2017 et 10 juillet 2017) ont été agrémentées d'une station supplémentaire sur la Feschotte (une deuxième station située à Badevel sur un autre bras que la station amont) et la position des stations sur le Blussans a été modifiée (une station à la source, une station au niveau du fossé de récupération des eaux de ruissellement, une station à la confluence des deux arrivées d'eau).

Sur chacune des stations, des prélèvements des eaux de surface et des sédiments ont été réalisés afin d'effectuer les analyses HAP. Des mesures in situ ont également été faites : trois paramètres sont ainsi relevés à l'aide d'une sonde mesurant simultanément la température, le pH et la conductivité. Le débit a été évalué par la méthode dite « au bouchon », qui consiste à multiplier la vitesse d'écoulement estimée par un flotteur (ici, un bouchon) par la section du cours d'eau. Ainsi, sur chacune des stations plusieurs mesures ont été prises : les hauteurs d'eau en rive gauche, rive droite et centre, la largeur, les vitesses en rive gauche, rive droite et centre et la longueur sur laquelle était mesurée la vitesse.

Les prélèvements d'eau ont été réalisés dans des flacons en verre teinté préalablement lavés avec une solution de DECON® (agent tensioactif permettant d'empêcher la fixation des HAP aux parois du flacon).

Avant chaque prélèvement, le flacon est rincé trois fois avec l'eau de la rivière, puis le prélèvement est effectué dans la lame d'eau principale. La fermeture du flacon est réalisée sous l'eau afin d'éliminer toute phase gazeuse au sein du flacon. Les flacons sont ensuite étiquetés.

Les sédiments ont été prélevés à l'aide d'une drague manuelle. L'échantillonnage est fait de façon composite, c'est-à-dire que les sédiments sont prélevés en rive gauche, rive droite et au centre, puis homogénéisés dans un récipient et étiquetés. L'ensemble des échantillons a été conservé dans une glacière jusqu'au retour au laboratoire, le jour même.

7. Analyse des HAP

Afin de pouvoir être analysés, les échantillons d'eau subissent une extraction à l'hexane ayant pour rôle de transférer les HAP du compartiment eau vers le compartiment hexane (meilleure affinité pour ce solvant). Une simple décantation, à l'aide d'une ampoule à décanter, suffit à séparer les deux phases pour ne conserver que la phase organique contenant les HAP. Cette dernière est ensuite placée dans un évaporateur rotatif sous vide de façon à évaporer le solvant et ainsi concentrer les échantillons, qui seront ensuite analysés par GC-MS/MS (annexe 13).

Pour les échantillons de sédiments, dès le retour au laboratoire, ils sont placés au congélateur à -80 °C puis séchés par lyophilisation afin de préserver les HAP volatils. Une fois séchés, une extraction sous pression (Pressurized Liquide Extraction, PLE) est réalisée. Comme pour l'eau, le solvant d'extraction utilisé est l'hexane. Les méthodes de concentration et d'analyse des échantillons sont identiques à celles des échantillons d'eau (Morin-Crini et al, 2014 ; Morin-Crini et al, 2015).

Chapitre 3 : Résultats

Le chapitre 3 a pour but de mettre en évidence les différents résultats obtenus. Cette présentation se divise selon plusieurs échelles spatiales. Dans un premier temps, le niveau inter-régional est étudié avec la comparaison des concentrations en HAP entre le bassin Rhin-Meuse, principalement représenté par la région Grand-Est et la région Bourgogne Franche-Comté. Puis l'échelle se réduit au niveau intra-régional où les HAP ont été analysés sur deux matrices différentes, les eaux de surface et les sédiments. Enfin sur une échelle plus locale, des analyses ont été réalisées sur des stations cibles.

I. Comparaison Rhin-Meuse et Bourgogne Franche-Comté dans les eaux de surface

La première partie de ce chapitre, consiste à comparer la contamination des eaux de surface entre la région Grand-Est et la région BFC. La figure 3.1 a été réalisée à partir des données transmises par les agences de l'eau sur les eaux de surface. Le constat est le suivant :

La majorité des stations les plus contaminées se localise dans la région Grand Est.

Dans cette région 35 stations, soit 10 % des stations RM correspondent à la contamination la plus forte. Pour la BFC, 6 stations font partie de la classe de contamination très forte (4 % des stations BFC), 28 (19 %) de la classe forte, 35 stations (25 %) de la classe moyenne, 20 stations (14 %) de la classe faible et 56 stations (38 %) présentent des valeurs non quantifiables.

Les zones les plus impactées correspondent aux agglomérations urbaines : côté Grand Est, on remarque que l'axe Thionville-Metz et les villes de Strasbourg et Nancy contiennent une grande partie des stations de forte et très forte contamination. Pour la BFC, les principales zones de contamination correspondent à l'axe Belfort-Montbéliard, l'axe Dijon-Langres et la ville de Mâcon. Au niveau départemental, les secteurs les plus touchés sont la Moselle, la Meurthe-et-Moselle, suivi du Bas-Rhin. A contrario, les Vosges et le Haut-Rhin sont beaucoup moins affectés.

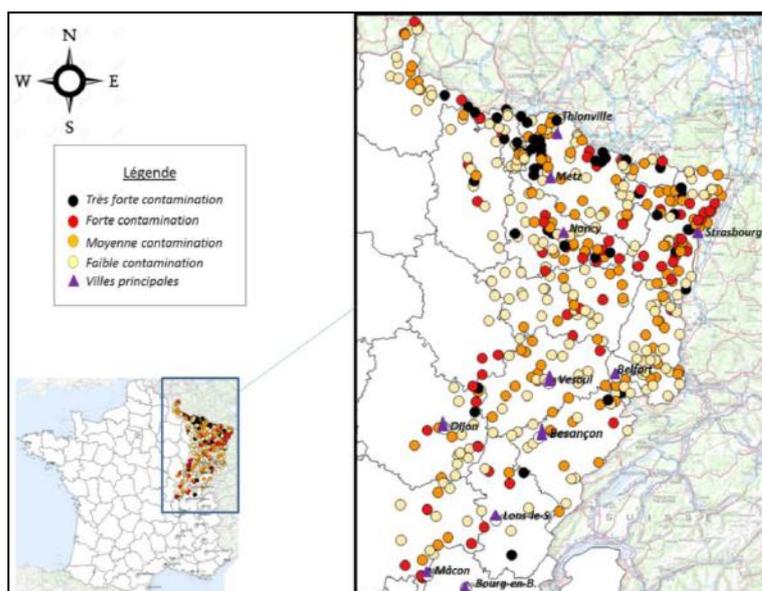


Figure 3.1 : Carte de contamination des eaux de surface, vis à vis des HAP, pour les régions BFC et Grand-Est, sur la période 2011-2016

II. Analyse des données intra-BFC

Les données intra-BFC concernaient en plus de la matrice eaux de surface la matrice sédiment ; elles ont également été analysées sur plusieurs échelles spatiales. Dans un premier temps, des cartes de contamination ont été réalisées à partir de la totalité des stations ayant des mesures de HAP. A cette échelle, une recherche des corrélations a été faite sur la matrice sédiment. Ensuite, trente stations ont

été sélectionnées et ont permis l'analyse des variations temporelles et la recherche des sources via l'utilisation des ratios. Des recherches plus spécifiques ont également été menées sur le Doubs. Enfin, des analyses ont été réalisées sur des stations cibles.

1. Résultats sur l'ensemble des stations

La contamination des eaux de surface de BFC étant visible sur la carte de contamination Rhin-Meuse-BFC de la partie précédente, seule une carte des sédiments spécifique à la BFC a été faite.

La figure 3.2 met en évidence la contamination des sédiments de BFC. Sur les 145 stations étudiées, 12 stations (8 %) appartiennent à la classe très forte, 17 stations (12 %) à la classe forte, 30 stations (20 %) à la classe moyenne, 31 stations (22 %) à la classe faible et 55 stations (38 %) présentent des valeurs qui ne sont pas quantifiables.

De la même façon que pour les eaux de surface, un regroupement de stations contaminées aux abords des agglomérations de Belfort et Montbéliard est visible de par la présence de deux stations noires, l'Allan à Bart et la Feschotte à Fesches le Châtel, et sept stations en rouge (dispersées sur le Doubs à proximité de Montbéliard, sur la Savoureuse et sur l'Allan).

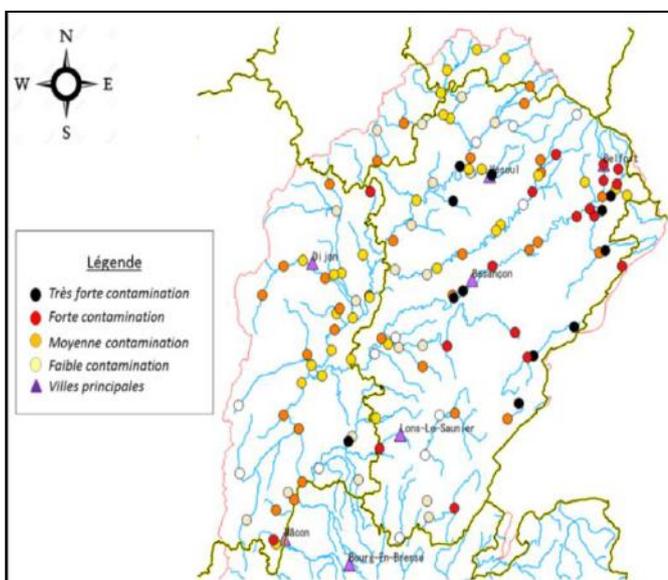


Figure 3.2 : Carte de contamination des sédiments en BFC, concentrations cumulées moyennes des HAP sur la période 2011-2016

Des contaminations importantes sont également observées aux alentours de la ville de Vesoul et sur de nombreuses stations de mesure sur le Doubs (Labergement Sainte-Marie, Morteau, aval de Besançon), alors que les eaux de surface du Doubs apparaissent moins contaminées.

2. Etude des variations temporelles sur les 30 stations sélectionnées

Dans cette sous-partie, les variations interannuelles ont été évaluées dans les deux matrices eaux de surface et sédiments puis les variations saisonnières au sein du compartiment eaux de surface uniquement.

Dans un premier temps, une étude sur les variations annuelles dans les matrices eaux de surface et sédiments a été menée. Les résultats sont présentés sous la forme d'un graphique dit « boîte à moustache » permettant de résumer une variable de manière simple et visuelle. Sa construction repose sur un rectangle (la boîte) duquel sortent deux droites (les moustaches). La droite horizontale dans le rectangle représente la médiane, les bords du rectangle sont les 1^{er} et 3^e quartiles. Les extrémités des moustaches se situent à une distance de 1,5 fois l'espace interquartile (=distance entre le 1^{er} et 3^e quartile (www.stat4decision.com)).

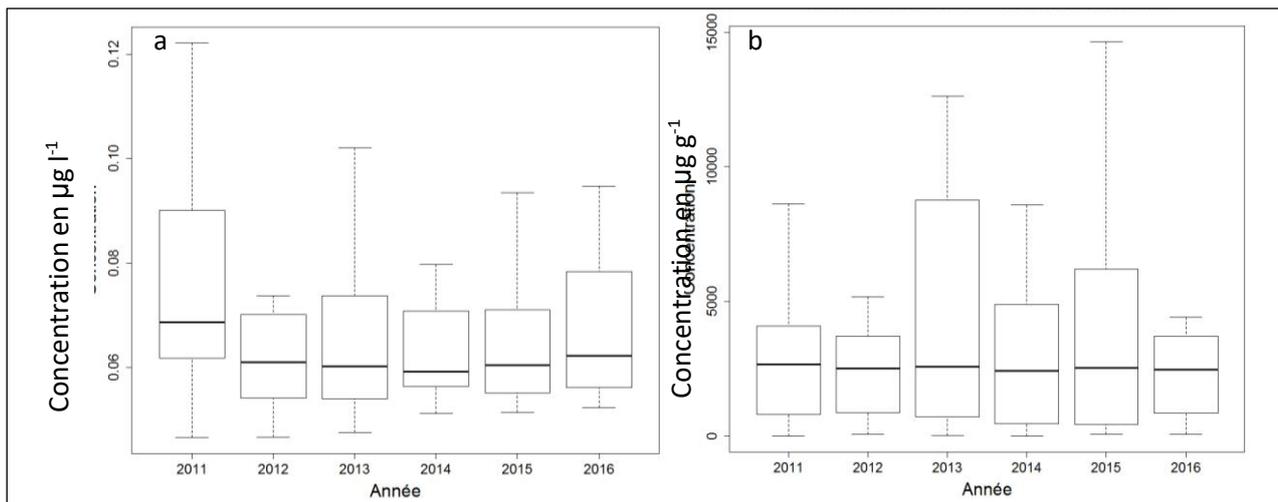


Figure 3.3a et b : Variations annuelles des concentrations en HAP dans les eaux de surface (a) et dans les sédiments (b)

Les graphiques « boîte à moustache » présentés dans la figure 3.3a et b permettent de mettre en évidence les variations annuelles des concentrations en HAP dans les eaux de surface et dans les sédiments de BFC. Pour les eaux de surface, l'année 2011 semble différente des autres années. En effet, la médiane est plus élevée, traduisant une concentration en HAP plus importante, la hauteur de la boîte et des « moustaches » montre une variabilité des résultats importante. Pourtant, un test non paramétrique de Kruskal Wallis a été réalisé et n'a pas montré de différence significative pour cette année (annexe 15).

Concernant les sédiments, les médianes de chaque boîte indiquent qu'il n'y a pas de variation de concentration de HAP entre les années. En revanche, les distributions des résultats ne sont pas les mêmes d'une année sur l'autre : les années 2013 et 2015 ont des « boîtes » plus longues indiquant une plus forte variabilité et présentent des valeurs maximales plus importantes.

Du fait des faibles variations inter-annuelles, les variations saisonnières ont été analysées globalement sur la période 2011-2016. Le compartiment sédiment n'est pas étudié car les mesures ne sont réalisées qu'une fois par an.

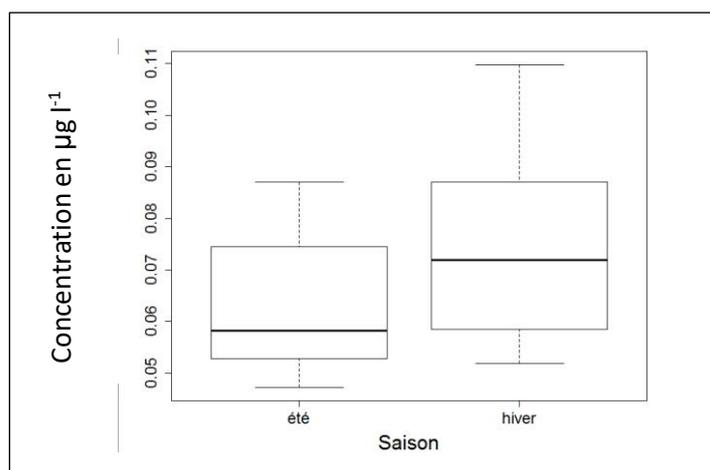


Figure 3.4 : Variations saisonnières entre période chaude et froide de la concentration en HAP dans les eaux de surface en BFC sur la période 2011-2016

Le graphique présenté dans la figure 3.4 a pour but de mettre en évidence les variations saisonnières été/hiver des concentrations en HAP dans les eaux de surface de BFC. Sur ce graphique, les médianes permettent d'observer que les concentrations en HAP sont plus importantes en période hivernale qu'en période estivale. Les longueurs de la boîte et la « moustache » de la saison hiver montrent des variabilités dans les résultats plus importantes par rapport à l'été. Afin d'évaluer les différences saisonnières, le test

non paramétrique de Wilcoxon pour données appariées a été réalisé et montre une différence significative entre les deux périodes (annexe 15).

3. Recherche des sources de contamination sur les 30 stations

Dans cette partie plusieurs méthodes ont été utilisées dans l'objectif de déterminer les origines de la pollution : la méthode des ratios et ACP.

Les graphiques des figures 3.5 et 3.6 permettent la comparaison des ratios deux à deux dans l'objectif d'établir les origines pyrolytiques ou pétrogéniques de la pollution. Le détail des sources pyrolytiques ou pétrogéniques est présenté en annexe 15.

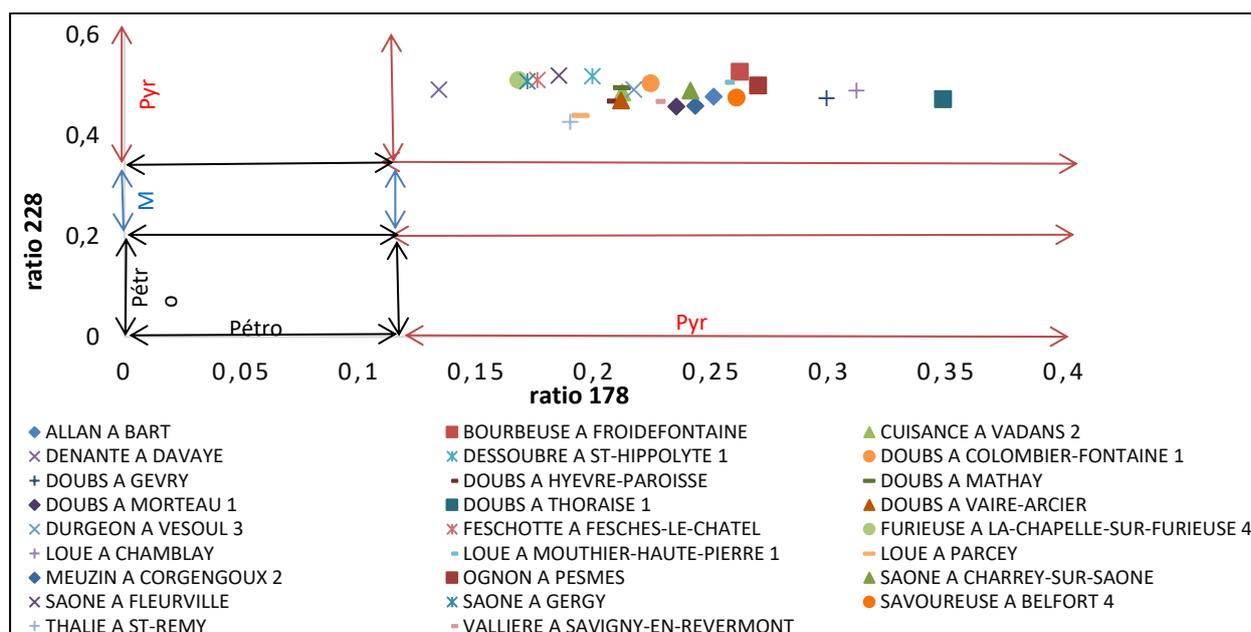


Figure 3.5 : Détermination du type de source de pollution par la méthode des ratios pour chacune des stations sur la période 2011-2016, avec pyr (pyrolytique), pétro (pétrogénique) et M (mixte).

Le graphique de la figure 3.5 permet la représentation des sources de contamination selon les ratios 228 et 178. L'axe des X correspond au ratio 178, il est partagé en deux sources : la source pétrogénique (pétro) de 0 à 0,1 et la source pyrolytique (pyr) de 0,1 à 0,35. L'axe des Y correspond au ratio 228, il est divisé en trois sources : la source pétrogénique de 0 à 0,2, la source mixte (M) de 0,2 à 0,4 et la source pyrolytique de 0,4 à 0,6. Ces deux ratios permettent donc la distinction entre les origines pyrolytique et pétrogénique (annexe 9). Il est observé que la totalité des stations présentent une origine pyrolytique. Le détail des origines est précisé en annexe 16.

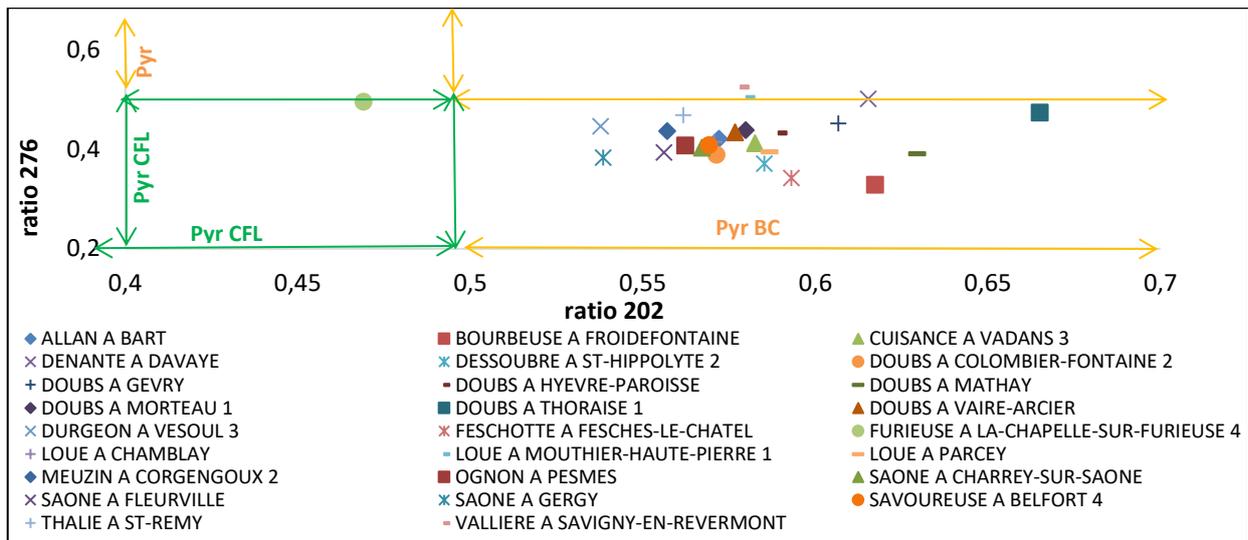


Figure 3.6 : Détermination du type de source de pollution par la méthode des ratios, pour chacune des stations pour la période 2011-2016, avec pyr CFL (pyrolytique combustibles fossiles et liquides) et pyr BC (pyrolytique biomasse et charbon).

Le graphique de la figure 3.6 permet une recherche plus affinée dans l'origine des sources puisqu'il distingue deux sources pyrolytiques différentes : biomasse et charbon (BC) et combustibles fossiles et liquides (CFL).

Il montre que la Furieuse à la Chapelle sur Furieuse a une contamination exclusivement d'origine pyrolytique CFL alors que les stations Vallière à Savigny en Revermont, Saône à Fleurville et Loue à Mouthier Haute-Pierre ont une contamination exclusivement d'origine pyrolytique BC. Pour les autres stations, les deux ratios ne conduisent pas au même résultat et démontrent une origine pyrolytique mixte : le ratio 276 indique une contamination pyrolytique CFL pour ces stations tandis que le ratio 202 indique une contamination pyrolytique BC.

Outre ces résultats permettant d'émettre quelques hypothèses sur les origines de contamination, il est observé que toutes les stations sont regroupées sur le graphique et que certains points se superposent, signifiant une certaine homogénéité quant au type de contamination sur l'ensemble du territoire.

La seconde méthode utilisée pour rechercher les origines de contamination est l'ACP. Il s'agit d'une méthode couramment utilisée pour rechercher les sources (annexe 16). Cette ACP a été réalisée selon la méthode utilisée par Thurston (1985), Shi (2009) et Li (2012). Elle consiste à utiliser les composés comme variables (un HAP correspond à une variable) et l'interprétation des axes se fait en fonction des origines principales, trouvées grâce à la littérature, de chaque HAP (annexe 16).

L'ACP de la figure 3.7 est représentée par deux axes principaux, la détermination de ceux-ci est basée sur le critère de Kaiser qui indique que tout axe ne dépassant pas la valeur de 1 ne constituent pas un axe principal.

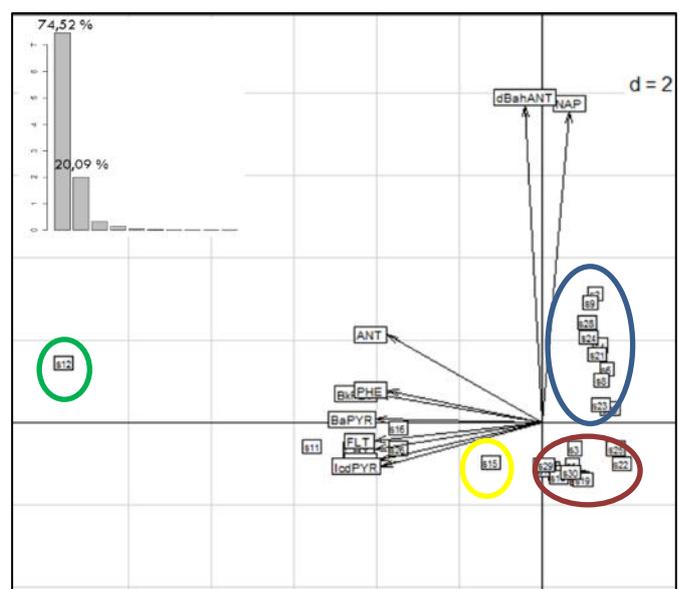


Figure 3.7 : ACP représentant les HAP des 30 sites (points noirs) avec les variables (flèche) et l'histogramme permettant la détermination des axes principaux.

Ainsi, le 1^{er} axe explique 74,52 % de la variance et le 2^{ème} 20,09 %, soit une explication d'environ 94 % du modèle. La plupart des variables atteignent le cercle des corrélations, signifiant qu'elles contribuent toutes à l'ACP. Il est possible de mettre en évidence :

- des corrélations positives, d'une part entre le groupe 1 (FLT, IcdPYR, CHY et PYR) ; d'autre part avec le groupe 2 (PHE, ANT, BkFLT et BaPYR)
- des corrélations négatives opposant les groupes 1 et 2 et opposant le dBahANT et le NAP.

L'axe 1 est donc défini par une variable positive, il s'agit du NAP alors que toutes les autres se situent du côté négatif de l'axe. Il oppose donc le NAP aux autres HAP. L'axe 2 quant à lui possède quatre variables négatives (le groupe 1) et six positives (le groupe 2 + NAP et dBahANT). Il oppose principalement le groupe 1 ou groupe 2. Les sites, dont les correspondances sigles-stations sont en annexe 16, se répartissent en trois groupes différents et deux stations isolées. La station 12, entourée en vert, est le Doubs à Thoraise. La station 15, entourée en jaune, le Durgeon à Vesoul. Le cercle rouge englobe la Feschotte à Fesches le Châtel, le Doubs à Morteau, la Saône à Scey sur Saône. Le cercle marron regroupe la Saône à Gergy, l'Ognon à Pesmes, la Bourbeuse à Froidefontaine, la Vallière à Savigny en Revermont et deux stations sur la Loue : Mouthier et Chamblay. Enfin le cercle bleu rapproche deux stations de la Saône (Fleurville et Charrey sur Saône), deux stations sur le Doubs (Hyèvre Paroisse et Gevry), le Dessoubre à St Hyppolite, le Meuzin à Corgengoux, la Douce à Bermont et la Bièvre à Brazey en Plaine.

III. Contamination des sédiments du Doubs

La carte de la figure 3.8 montre une forte contamination des sédiments du Doubs. C'est pourquoi une étude plus approfondie du linéaire de cette rivière a été réalisée. Grâce à plusieurs rapports transmis par l'établissement territorial de bassin (EPTB) sur la portion Suisse du Doubs, il a été possible d'effectuer une carte de contamination du Doubs.

Au niveau des données suisses, les concentrations et méthodes de calcul n'étant pas connu, il a été fait le choix de représenter l'ensemble des stations du Doubs par une grosse station de contamination forte (gros cercle rouge sur la carte) (EPTB, 2003). Les affluents du Doubs sont également représentés, de façon à vérifier s'ils peuvent être une source d'apport du polluant. De la même façon, les pertes du Doubs sont également représentées afin de savoir si elles sont susceptibles de contaminer d'autres cours d'eau, comme la Loue. L'occupation du sol a été réalisée à partir des données Corine Land Cover et permet de distinguer les territoires artificialisés, agricoles et les forêts. Les QMNA (débit mensuels minimaux annuels de 2016) sont extraits de la banque hydro (DREAL).

Au niveau des contaminations, six stations du Doubs appartiennent à la classe de très forte contamination : ces stations sont dispersées sur tout le linéaire, dont la station du Doubs à Thoraise située à l'aval de Besançon qui a fait l'objet d'analyses complémentaires (résultats bruts en annexes 17, 18, 19 et 20). Concernant les affluents, l'Allan comporte une station de très forte contamination. Il en est de même pour la Loue à sa source. Concernant le débit, celui-ci augmente d'amont en aval du fait des nombreux affluents (tous ne sont pas représentés sur la carte), sauf au niveau des pertes du Doubs situées à proximité d'Arçon.

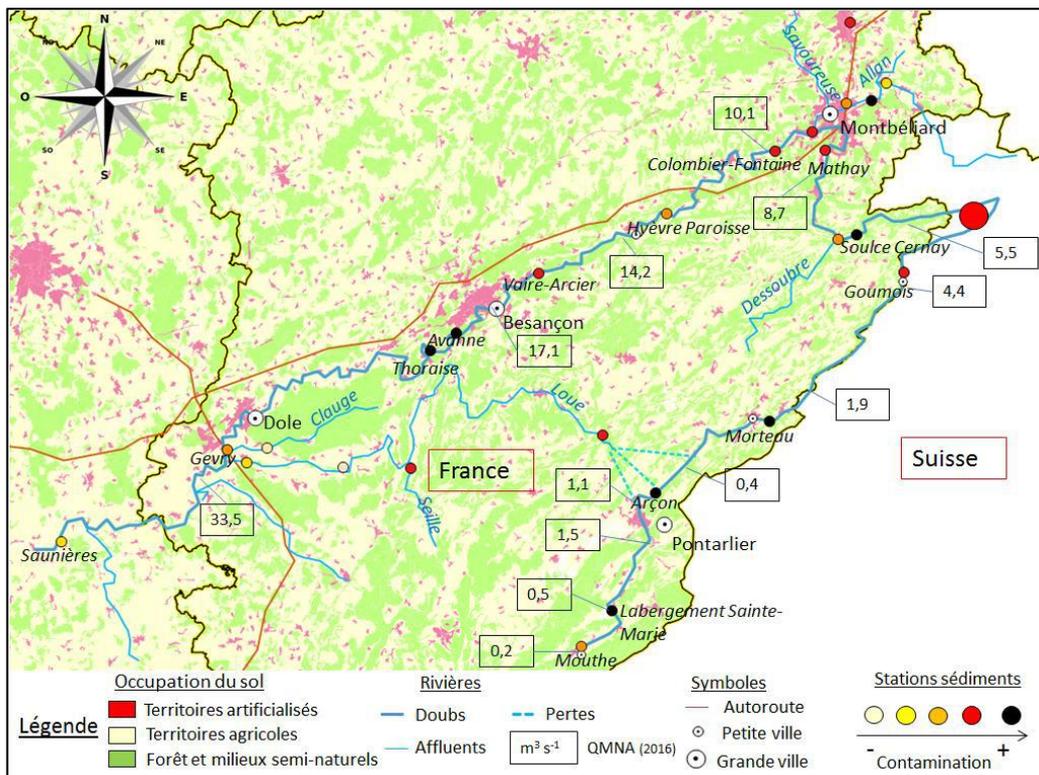


Figure 3.8 : Carte de contamination des sédiments du Doubs

IV. Les stations cibles supplémentaires

Cette dernière sous partie relate les résultats obtenus sur l'échelle la plus réduite. Il s'agit des stations cibles pour lesquelles des investigations terrain ont été menées dans le but d'effectuer des prélèvements et des analyses d'eau et de sédiments puis de réaliser une cartographie des sources potentielles de pollution. Les résultats bruts sont donnés en annexes 17, 18, 19, et 20.

1. Le Doubs

La station du Doubs à Thoraise a été choisie pour réaliser des investigations complémentaires car elle présente des valeurs élevées de concentration dans les sédiments (données Agence de l'Eau).

Les graphiques ci-dessous dévoilent les concentrations en HAP dans les eaux de surface (a) et dans les sédiments (b) de la station du Doubs à Thoraise. Concernant les eaux de surface, les campagnes 1, 3 et 4 présentent des résultats du même ordre de grandeur. En revanche, les résultats de la campagne 2 montrent que les teneurs sont plus importantes notamment pour les HAP totaux et les HAP lourds. Pour les sédiments, les campagnes 1 et 3 sont similaires et présentent des concentrations plus importantes que celles des campagnes 2 et 4.

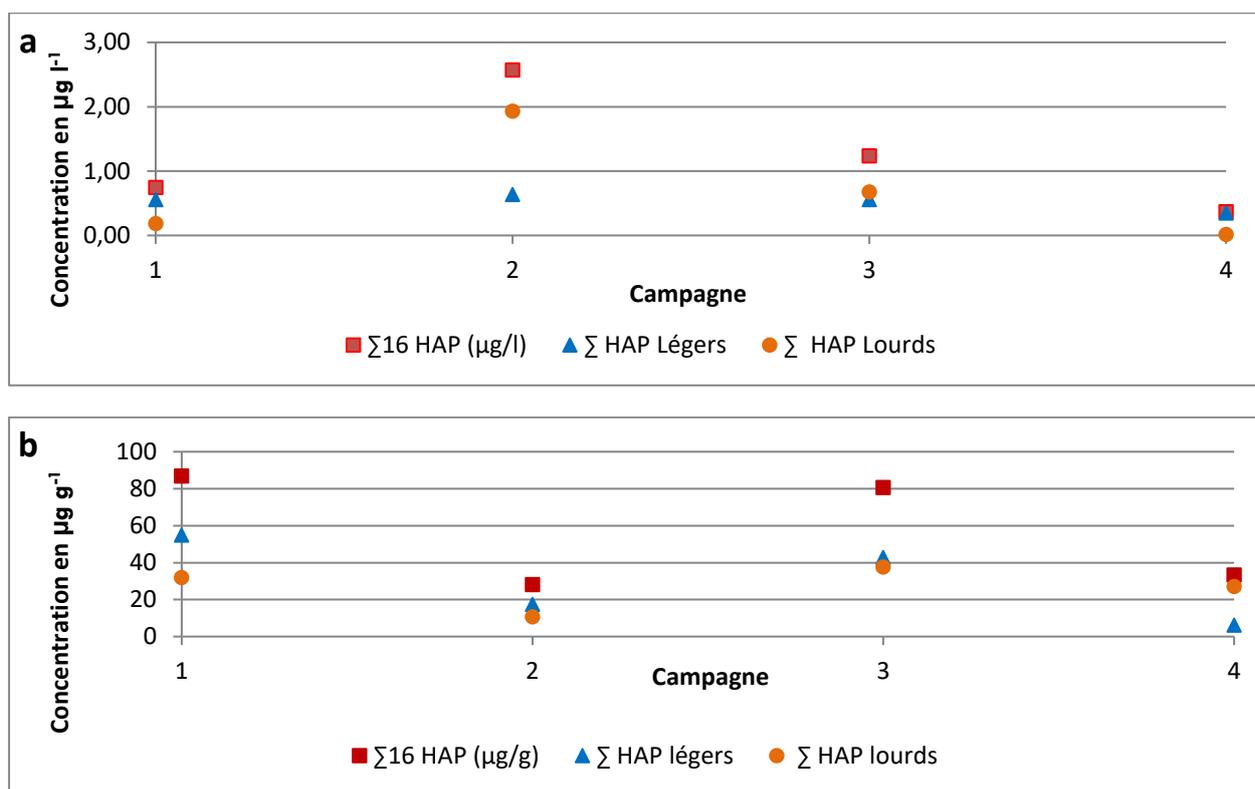


Figure 3.9a et b : Concentrations en HAP dans les eaux de surface (a) et les sédiments (b) sur la station du Doubs à Thoraise

Afin d'évaluer leur degré de contamination, les résultats ont été comparés avec les normes de qualité environnementale (NQE) dans le tableau suivant. La DCE fixe dans sa directive des NQE à atteindre pour les eaux de surface pour un certain nombre de composés (annexe 3). Comme nous l'avons remarqué, plusieurs HAP figurent parmi cette liste comme substances dangereuses prioritaires et substances prioritaires (annexe 22). Concernant les sédiments, il n'existe pas encore de directive, les seuils pris en compte correspondent à des valeurs de l'INERIS (annexe 3). Le NAP ne dispose pas de valeur seuil dans les sédiments.

Tableau 3.1: Comparaison des teneurs mesurées avec les NQE

	ESU	sédiments
NAP	bleu	
ANT	bleu	rouge
FLT	bleu	rouge
BbFLT	bleu	rouge
BkFLT	rouge	rouge
BaPYR	bleu	bleu
IcdPYR	rouge	rouge
BghiPL	rouge	rouge
Déclassement	Code couleur	
Oui	rouge	
non	bleu	

Le tableau 3.1 montre que les sédiments sont plus impactés que les eaux de surface. Pour les eaux, seuls le BbFLT et le BkFLT déclassement le cours d'eau tandis que pour les sédiments, seul le BaPYR ne déclassé pas le cours d'eau.

2. La Feschotte

Le cours d'eau de la Feschotte, au niveau de Feschés le Château, est celui présentant les plus fortes contaminations en HAP dans les eaux de surface et dans les sédiments au niveau de la BFC. Afin d'évaluer si ces contaminations observées à l'aval du cours d'eau sont présentes sur l'intégralité de son linéaire, des mesures en amont, à Badevel, ont été réalisées.

Dans un premier temps, les résultats présentés sont ceux réalisés sur les quatre campagnes sur les stations amont 1 et aval de la Feschotte. Dans un deuxième temps, les résultats présentés appartiennent à la station amont 2, située sur un affluent de la Feschotte et prélevée lors des deux dernières campagnes.

Stations Feschotte amont 1 et aval

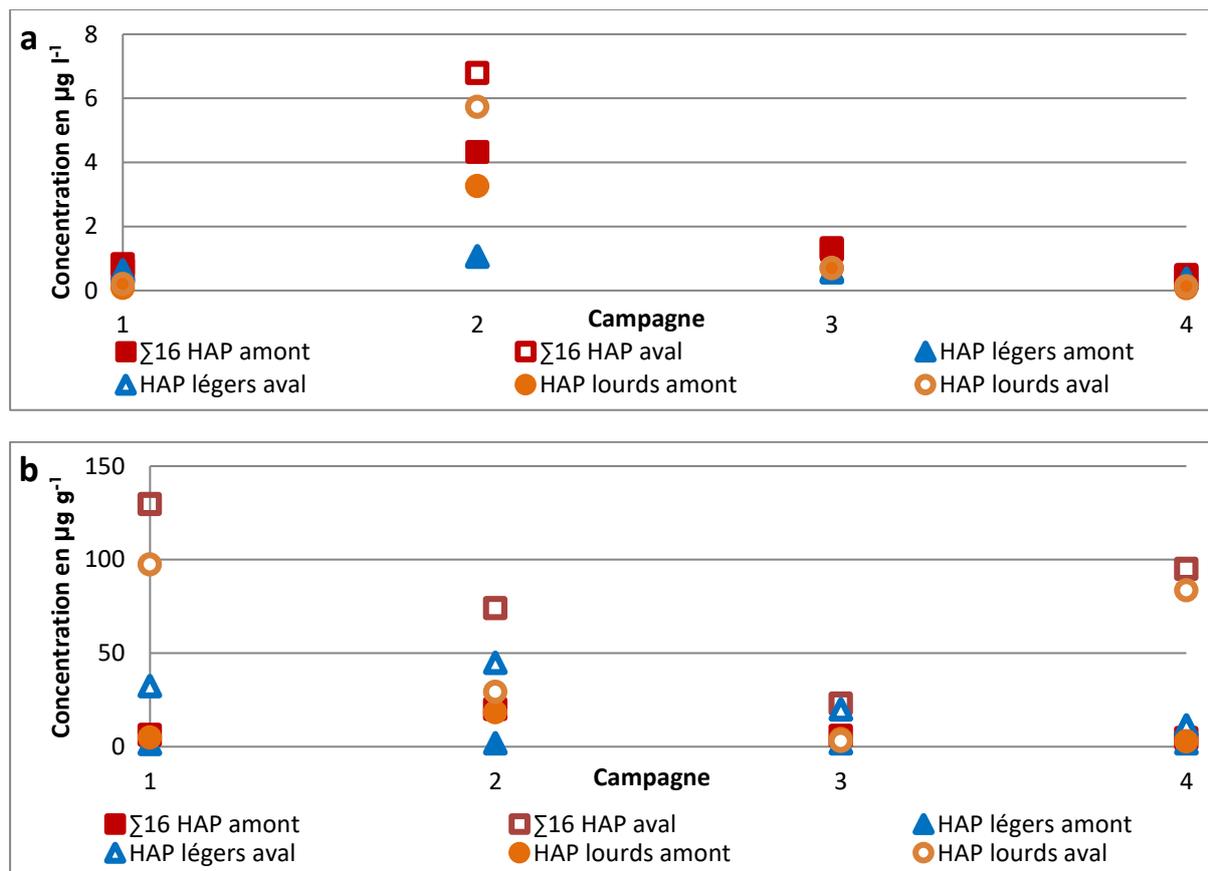


Figure 3.10a et b : Concentration en HAP dans les eaux de surface (a) et dans les sédiments (b) sur les stations amont 1 et aval

La figure 3.10 permet de comparer les contaminations en HAP dans les eaux de surface et les sédiments sur les quatre campagnes stations amont 1 et aval. Pour la station amont 1, dans les deux matrices, les proportions en HAP lourds dominent sur les HAP légers et les concentrations sont plus importantes dans les sédiments. Pour chaque matrice, les concentrations mesurées sont du même ordre de grandeur d'une campagne à l'autre, sauf pour la campagne du 14 juin pour laquelle un pic de contamination est observé, pour les HAP lourds, multipliant l'ordre de grandeur par quatre. Afin d'alléger le graphique, il a été fait le choix de présenter les résultats des HAP légers et lourds séparément, afin d'évaluer leur part de contribution sur la somme des HAP totaux.

Pour la station aval, les eaux de surface présentent une courbe de même allure que la station amont 1. En revanche, les concentrations maximales sont plus importantes (entre 1 et 4 µg l⁻¹ pour la station amont 1 et entre 1 et 7 µg l⁻¹ pour la station aval). Concernant les sédiments, les concentrations en HAP sont plus

importantes que pour la station amont 1 avec des concentrations maximales atteignant $130 \mu\text{g l}^{-1}$ pour la station aval et $25 \mu\text{g l}^{-1}$ pour la station amont 1. Comme pour la station amont 1, les concentrations en HAP lourds sont majoritairement supérieures à celles en HAP légers. Il est noté que les pics de contamination sont principalement dus aux pollutions en HAP lourds.

Station amont 2

La station amont 2 ne comporte que deux campagnes de mesure. Elle a été ajoutée lors de la 3^{ème} campagne (29/06) du fait de certaines irisations, dont nous a fait part un riverain ce jour, observées sur le cours d'eau par le passé à cet endroit. Lors des prélèvements, aucune trace d'irisation n'a cependant pu être observée.

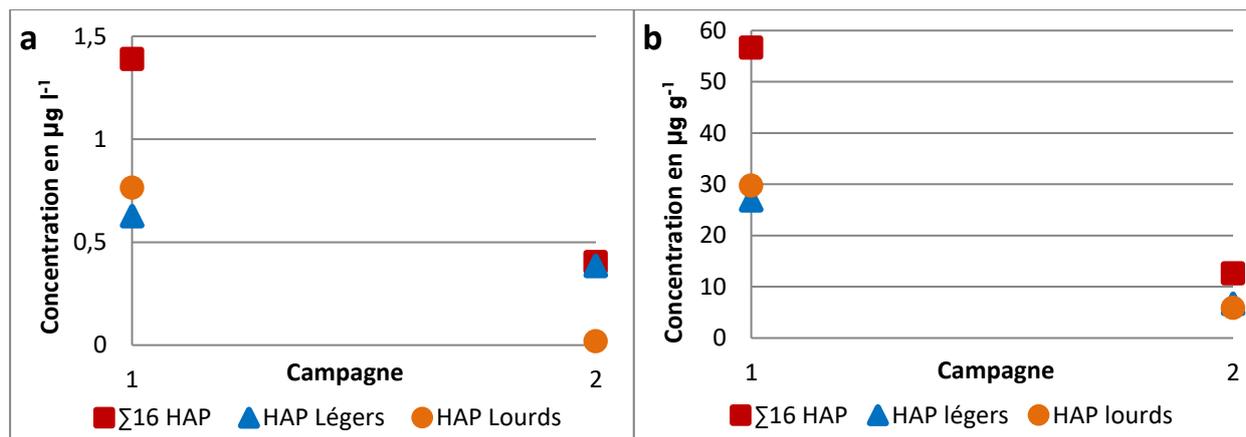


Figure 3.11a et b : Concentration en HAP dans les eaux de surface (a) et dans les sédiments (b) sur la station amont 2

Les eaux de surface présentent des concentrations similaires à celles observées pour les autres stations sur les mêmes campagnes. En revanche, les concentrations en HAP dans les sédiments sont notablement plus importantes que celles observées en amont 1, mais toutefois inférieures à celles observées à l'aval. Contrairement aux deux autres stations, la dominance des HAP lourds sur légers n'est pas observée. Par ailleurs, les contaminations sont plus importantes lors de la 3^{ème} campagne que lors de la 4^{ème}, que ce soit dans les eaux et dans les sédiments.

Les graphiques suivants permettent la comparaison des trois stations d'amont en aval. L'objectif est de mettre en évidence quelles stations sont les plus contaminées et par quelle catégorie d'HAP principalement. La figure 3.12 permet de comparer les concentrations en HAP entre l'amont 1 et 2 et l'aval de la Feschotte. Il est observé sur les deux matrices, un gradient amont aval, ainsi qu'une dominance nette des HAP lourds. Pour les sédiments (figure 3.12b), les concentrations en aval sont multipliées par un facteur huit par rapport à l'amont 1 et par 2,5 par rapport à l'amont 2. Pour les eaux de surface (figure 3.12a), les écarts observés sont moins importants, les concentrations sont multipliées par 1,5 pour amont 1 et par 3 pour amont 2.

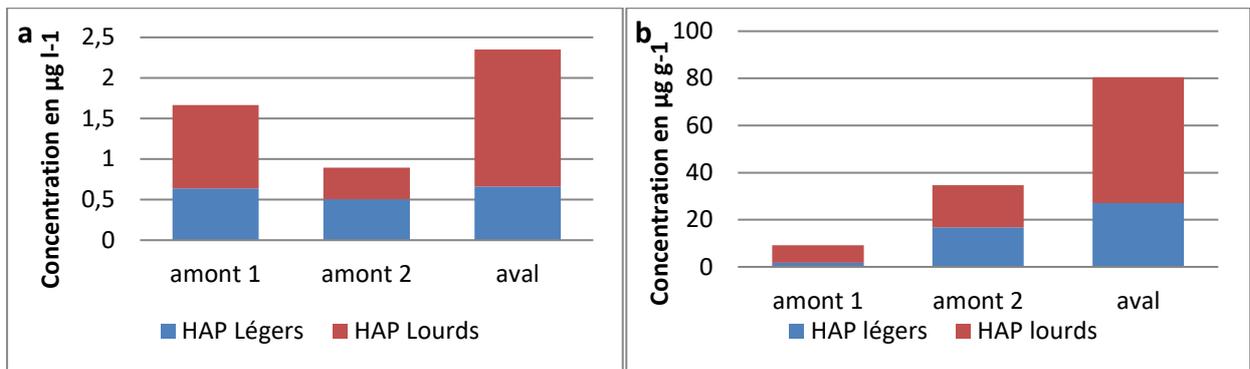


Figure 3.12a et b : Comparaison des concentrations en HAP lourds et légers entre les stations amont 1, amont 2 et aval de la Feschotte dans les eaux de surface (a) et dans les sédiments (b)

Les teneurs observées dans les eaux de surface et les sédiments de la Feschotte ont également été comparées avec les NQE dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2: Etat chimique des HAP de la Feschotte selon les NQE

	ESU			sédiments		
	amont 1	amont 2	aval	amont 1	amont 2	aval
NAP						
ANT						
FLT						
BbFLT						
BkFLT						
BaPYR						
IcdPYR						
BghiPL						
Déclassement	Code couleur					
oui						
non						

La comparaison avec les normes NQE fixées par la DCE permet de savoir si le cours d'eau est déclassé par rapport au bon état chimique vis-à-vis des HAP. Les concentrations moyennes de chaque composé ont été calculées puis comparées aux normes. Les sédiments apparaissent plus contaminés que les eaux de surface.

Pour les eaux de surface, plusieurs paramètres sont supérieurs aux NQE, notamment les HAP les plus lourds, il s'agit du BbFLT, BkFLT, BaPYR, IcdPYR et BghiPL qui déclassent le cours d'eau dans les trois stations. Pour les sédiments, l'ensemble des composés déclassent le cours d'eau au niveau de la station aval, tandis que seul le BaPYR a une concentration inférieure aux normes de qualité et évite le déclassement pour cette substance sur les deux autres stations.

Suite à l'analyse des HAP et de la mise en évidence d'un gradient amont-aval, des investigations complémentaires ont été réalisées afin de recenser les sources de contamination possibles.

La figure 3.13 permet de visualiser les principales pressions anthropiques pouvant avoir des conséquences sur la qualité de la Feschotte vis-à-vis des HAP. Trois pressions majeures recensées peuvent être à l'origine de la pollution : la zone du parc des Moulins où siégeaient les entreprises Japy, le site d'une ancienne usine où le prélèvement amont 2 a été réalisé et l'ancienne usine d'incinération de Fêche l'Eglise.

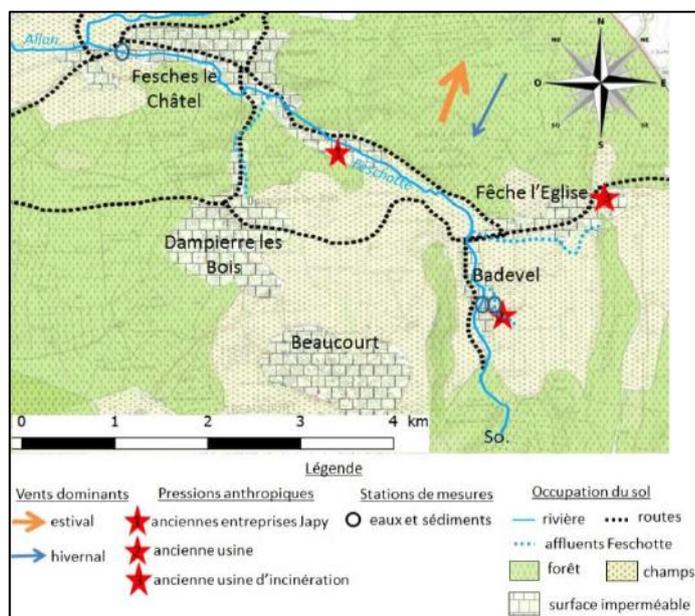


Figure 3.13 : Carte des pressions anthropiques sur la Feschotte, vents dominants, localisation des stations de mesure et occupation

3. Le Vaizot

Afin d'évaluer les liens possibles entre le compartiment atmosphérique et les milieux aquatiques, nous avons croisé les données atmosphériques sur la commune de Nancray et les campagnes d'analyses dans les eaux de surface et les sédiments du ruisseau du Vaizot, situé dans la commune de Nancray.

Dans un premier temps, les teneurs en HAP atmosphériques ont été analysées. La station de Nancray permet un suivi du BaPYR et de la somme des concentrations mensuelles de 6 HAP. Pour rappel, il s'agit des substances suivantes : BaFLT, dBahANT, BaANT, BbFLT, BkFLT et IcdPYR. La figure 3.14 présente l'évolution temporelle de ces deux paramètres sur la période 2011 à 2016.

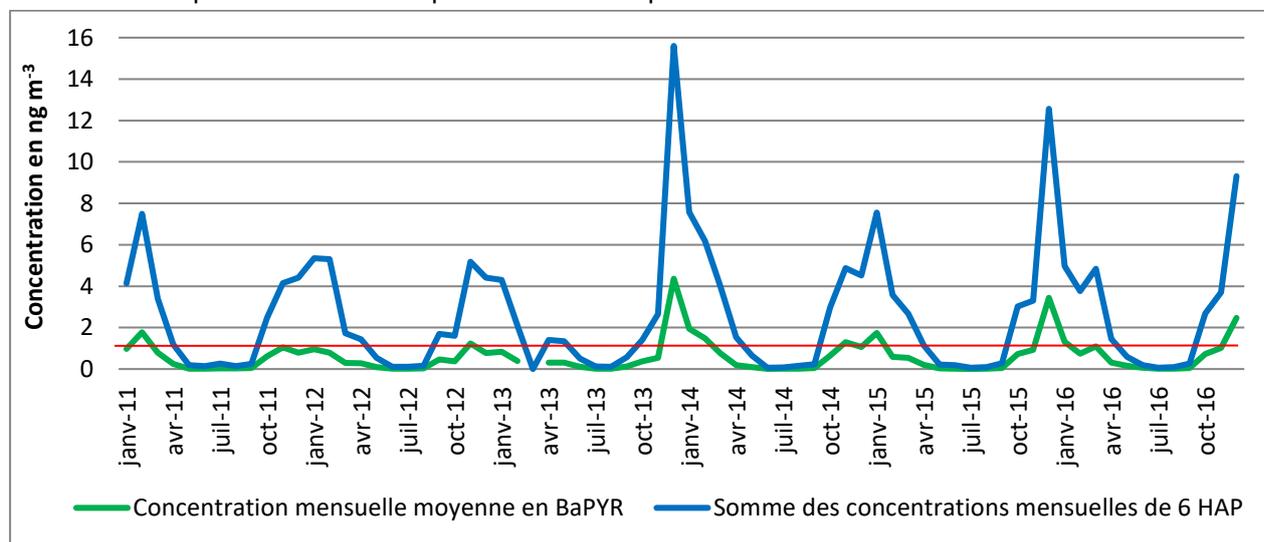


Figure 3.14 : Evolution mensuelle des concentrations en BaPYR et de la somme des 6 HAP sur la station de Nancray, de 2011 à 2016, la ligne orange représentant la limite réglementaire du BaPYR.

Le graphique précédent permet de mettre en évidence que les principales émissions de HAP ont lieu en période hivernale. La courbe du BaPYR et celle des 6 HAP présentent la même allure. Elles suivent la même cyclicité périodique. Les pics de HAP en période hivernale sont observés pour chacune des années. La ligne rouge, représentant la limite réglementaire du BaPYR, est dépassée chaque hiver par ce dernier. C'est d'ailleurs pour cela que le village de Nancray est surveillé pour ces substances.

Pour le BaPYR, les concentrations hivernales atteignent des valeurs comprises entre 1 ng m^{-3} (en janvier 2013) et plus de 4 ng m^{-3} (en décembre 2014) alors que les valeurs estivales s'approchent de 0. Pour la somme des concentrations des 6 HAP, les valeurs hivernales sont comprises entre 4 ng m^{-3} et 16 ng m^{-3} , et les teneurs estivales s'approchent également de valeurs nulles.

La figure 3.15 suivante, permet de visualiser les températures et les concentrations en HAP en fonction du temps.

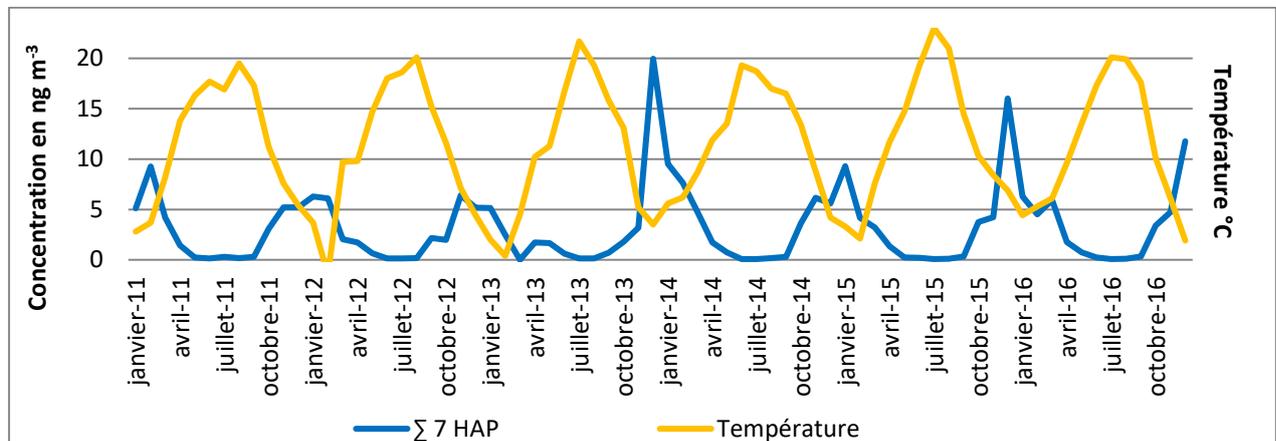


Figure 3.15 : Evolution temporelle des concentrations en HAP et des températures sur la station de Nancray, de 2011 à 2016

La figure précédente permet de mettre en évidence une fluctuation inverse entre les concentrations en HAP et la température. A chaque baisse de température est observée une hausse des concentrations en HAP. A contrario, à chaque hausse des températures est observée une baisse des concentrations en HAP. La station de Nancray ne fournissant des données que sur les concentrations en HAP, des recherches ont également été menées sur la station Prévoyance de Besançon pour laquelle les données PM_{10} et $\text{PM}_{2.5}$ sont disponibles afin de chercher à établir un parallèle. La station Prévoyance présente la même évolution temporelle des concentrations en HAP : des pics sont observés lors des chutes de température en hiver (annexe 23).

La figure 3.16 présente une ACP réalisée sur la station de Prévoyance entre plusieurs paramètres : la somme des concentrations des 7 HAP, la concentration des PM_{10} , la température et les précipitations cumulées (annexe 23). Cette ACP permet de mettre en évidence les corrélations entre les différents paramètres étudiés provenant de la station Prévoyance. Les deux axes principaux choisis expliquent 78,21 % de la variation (axe 1 : 51,32 %, expliqué en priorité par les PM_{10} et les concentrations en HAP et axe 2 : 21,79 %, expliqué par la température et les précipitations).

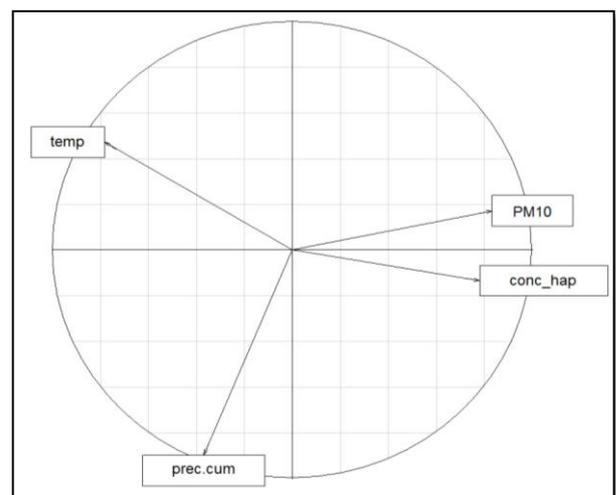


Figure 3.16 : Cercle des corrélations entre temp=température ; PM_{10} = particules moyenne de diamètre $10 \mu\text{m}$; conc_hap = somme des 7 HAP mesurés et prec_cum = précipitations cumulées.

Il est noté une forte corrélation positive entre les particules et la concentration en HAP, un élément prévisible puisque les HAP sont mesurés sur les particules.

La relation observée dans la figure 3.15 entre les températures et les concentrations est corroborée par cette ACP qui démontre l'existence d'une corrélation négative entre les concentrations en HAP et la température. Il est également noté une corrélation négative entre les particules et les précipitations.

La figure 3.17 a pour objectif de comparer plusieurs stations de suivi. L'hiver 2013-2014 a été choisi car il s'agit de la seule période permettant d'obtenir un jeu de données suffisant commun pour les 4 stations prises en compte. Le graphique montre que la station de Nancray est celle présentant les plus fortes concentrations atmosphériques en HAP, suivi de Morteau, Besançon et Mouthe.

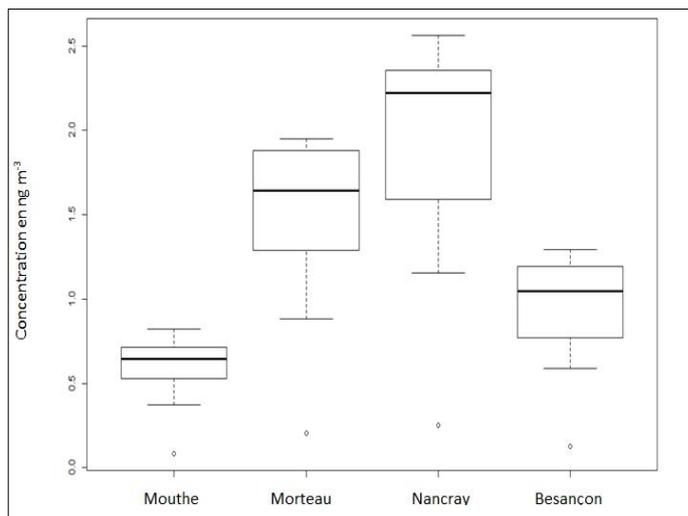


Figure 3.17 : Comparaison des 4 stations atmosphériques suivies par Atmo-FC durant l'hiver 2013-2014

Après l'analyse des HAP dans le compartiment atmosphérique et la mise en évidence de concentrations anormalement élevées à Nancray, des investigations ont été menées sur le ruisseau traversant le village de Nancray. Les graphiques suivants présentent les résultats des analyses réalisées.

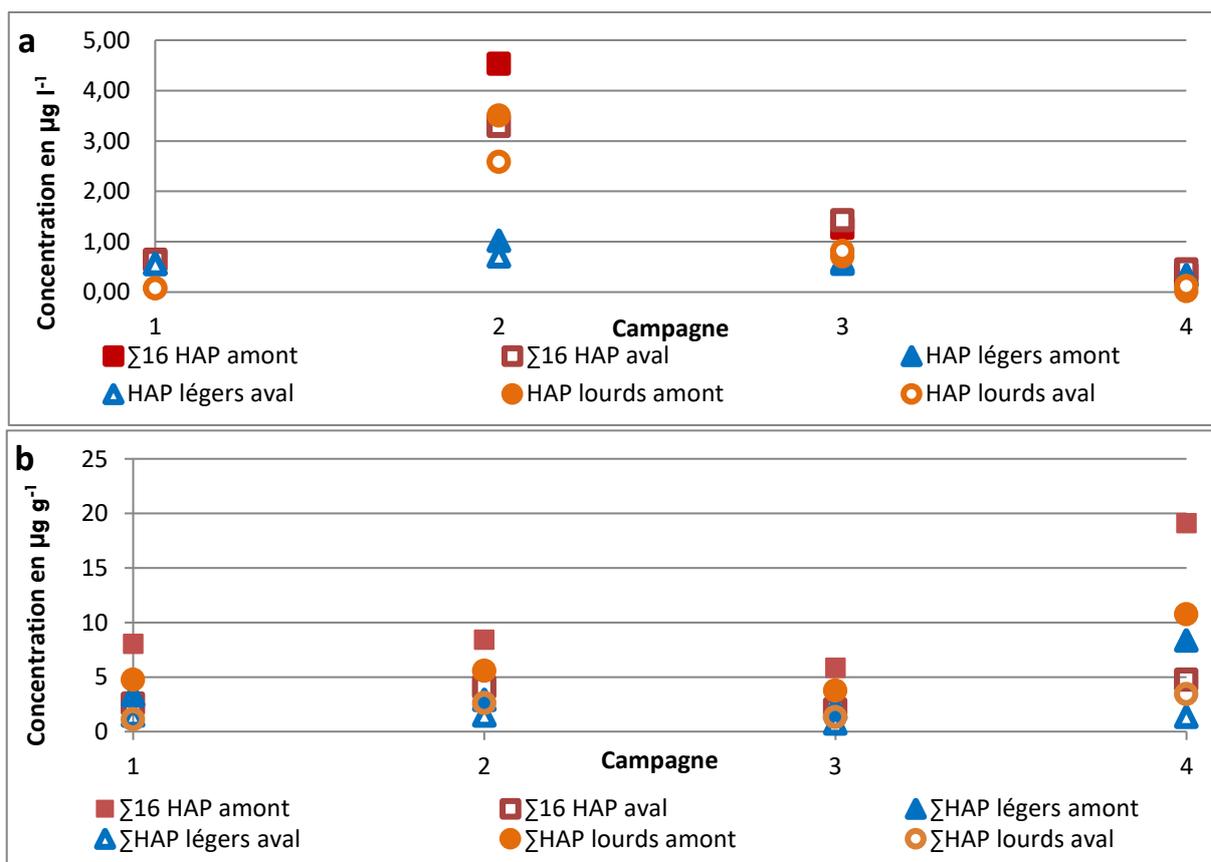


Figure 3.18a et b : Evolution des concentrations en HAP légers, lourds et totaux, sur la station Vaizot aval, pour les 4 campagnes, dans les eaux de surface (a) et dans les sédiments (b)

Les graphiques de la figure 3.18 présentent des résultats pour les quatre campagnes de prélèvements, sur les stations amont et aval du Vaizot.

Concernant la station amont, il est observé que les courbes des eaux de surface, des HAP lourds et des HAP totaux ont la même allure. Les campagnes des 30 mai, 29 juin et 10 juillet présentent des concentrations du même ordre de grandeur. Seule la date du 14 juin montre des concentrations plus élevées, en particulier pour les HAP lourds. Les HAP légers subissent également une élévation des valeurs à cette date, bien qu'elle soit nettement moins importante. Ainsi, les concentrations en HAP totaux semblent s'expliquer principalement par les concentrations en HAP lourds. Pour les sédiments, les trois courbes de concentration présentent les mêmes tendances. Les valeurs obtenues pour les trois premières campagnes sont du même ordre de grandeur. La 4^{ème} campagne présente des pics de concentration (valeurs deux fois plus importantes).

Pour la station aval, les eaux de surface présentent le même profil que pour la station amont. Les HAP légers semblent moins soumis aux variations temporelles que les HAP lourds. Ces derniers présentent également un pic à la date du 14 juin et contribuent majoritairement aux concentrations en HAP totaux. Il peut également être observé que les contaminations sur le Vaizot aval sont légèrement moins importantes qu'à l'amont. Concernant les sédiments, les quatre campagnes montrent des concentrations plus fluctuantes qu'en amont. Ainsi, la 4^{ème} campagne ne se détache pas des autres comme ce qui a pu être observé pour la station à l'amont. De plus, les concentrations en HAP dans les sédiments sont beaucoup moins importantes à l'aval qu'à l'amont.

Comme pour la rivière la Feschotte, les graphiques suivants établissent une comparaison amont-aval des stations du Vaizot.

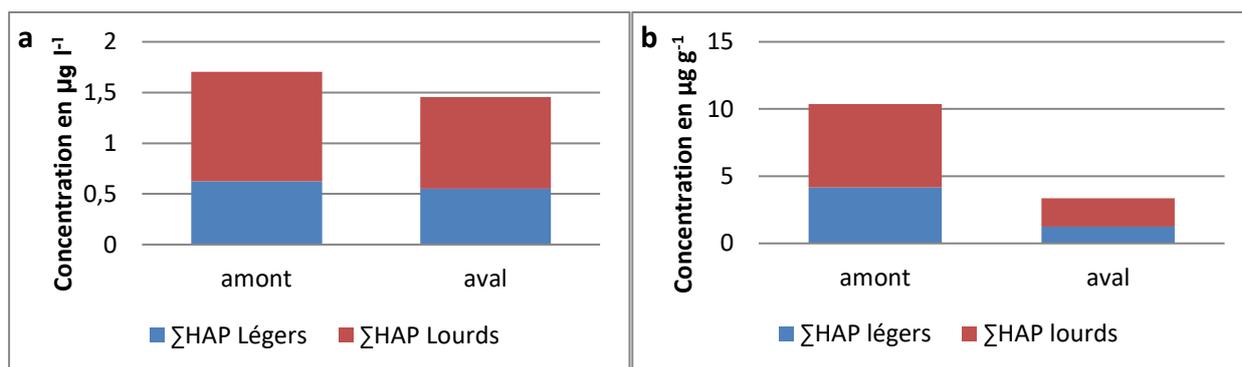


Figure 3.19a et 6b : Comparaison amont/aval, du ruisseau le Vaizot, moyenne sur les 4 campagnes de prélèvements, dans les eaux de surface (a) et dans les sédiments (b)

Pour les eaux de surface, comme précédemment, il est observé une concentration plus importante en HAP lourds qu'en HAP légers. La station amont présente en moyenne une contamination légèrement plus importante que la station aval, bien que les deux stations ne soient pas significativement différentes. Le même constat est observé pour les sédiments. Les HAP lourds sont en proportion plus importants que les HAP légers et le contraste amont/aval est renforcé par rapport aux eaux de surface : les concentrations en HAP sont nettement plus importantes à l'amont du ruisseau qu'à l'aval. Pour l'ensemble des résultats présentés, le compartiment sédiment comporte des concentrations beaucoup plus importantes que le compartiment eau.

Les concentrations dans les eaux de surface et les sédiments du Vaizot ont été comparées avec les NQE.

Tableau 3.3 : Etat chimique HAP du ruisseau de Nancray selon les NQE

	ESU		sédiments	
	amont	aval	amont	aval
NAP	[bleu]		[bleu]	
FLU			[bleu]	
PHE			[rouge]	
BaANT	[rouge]		[rouge]	
CHY			[rouge]	
BbFLT	[bleu]		[bleu]	
BkFLT	[rouge]		[rouge]	
IcdPYR			[rouge]	
Déclassement	Code couleur			
oui	[rouge]			
non	[bleu]			

Le tableau 3.3 effectue un comparatif des concentrations moyennes amont et aval du ruisseau du Vaizot avec les NQE fixées par la DCE, afin d'établir le bon état chimique des eaux de surface. Dans les eaux de surface, sur les 8 HAP visés par la DCE, BbFLT, BkFKT, IcdPYR et BghiPL ont des concentrations supérieures à la norme à l'amont et à l'aval du ruisseau ayant pour conséquence le déclassement des deux stations. Concernant les sédiments, seuls FLU et BbFLT se situent en dessous des NQE, tous les autres composés sont en trop forte concentration pour au moins une des deux stations.

Enfin, pour les mêmes raisons que la rivière la Feschotte, des investigations ont été menées afin de déterminer les sources possibles de pollution en HAP.

La carte présentée en figure 3.20 met en évidence les différentes pressions anthropiques pouvant être à l'origine de la forte contamination en HAP dans les airs et sur la station amont. Les deux principales sources de pollution possibles sont la zone de dépôt d'hydrocarbures sur la route de Gennes (SFPLJ) et la chaudière à biomasse au centre du village de Nancray.

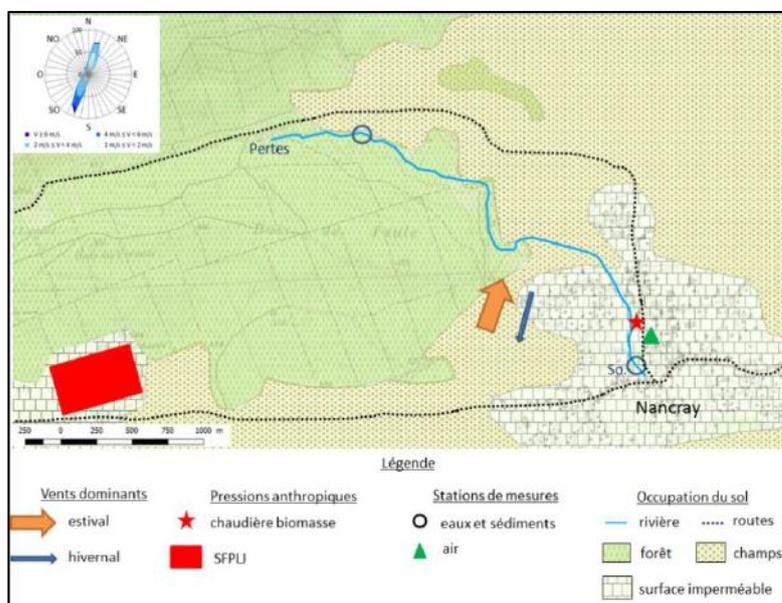


Figure 3.20 : Carte des pressions anthropiques du Vaizot, vents dominants, localisation des stations de mesures et occupation du sol

La rose des vents visible en haut à gauche de la carte, communiquée par Atmo-Franche-Comté permet de distinguer l'orientation des vents. En période hivernale, le vent dominant est la bise et a une orientation du N-NE vers le S-SO : les rejets possibles de la SFPLJ ne peuvent donc pas atteindre le village de Nancray. De plus, il s'agit d'une ICPE surveillée par la DREAL qui confirme qu'il n'y a pas de dépassement des réglementations. En revanche, la chaudière à biomasse, située à proximité immédiate de la station Atmo, dirige ses rejets vers la station d'Atmo et vers la source du Vaizot.

4. Le Blussans

Le Blussans a été intégré à l'étude à partir de la 3^{ème} campagne de prélèvement. Le cours d'eau recevant directement, sans traitement, les eaux de ruissellement de l'A36, il pouvait être supposé une contamination de celui-ci. Les deux campagnes ont été réalisées les 29 juin et 10 juillet 2017 puis une visite sur le terrain a eu lieu en compagnie d'APRR dans le but de faire un bilan sur la circulation des eaux de ruissellement de l'A36 vers le Blussans.

Dans un premier temps, les graphiques relatent les résultats obtenus pour les stations amont (source) et aval (confluence) situées sur le Blussans. Dans un deuxième temps, les résultats obtenus pour le fossé sont présentés dans les graphiques de la figure 32. Les prélèvements des deux campagnes ont été réalisés dans des conditions de basses eaux. La veille des prélèvements quelques averses de pluies fines ont eu lieu.

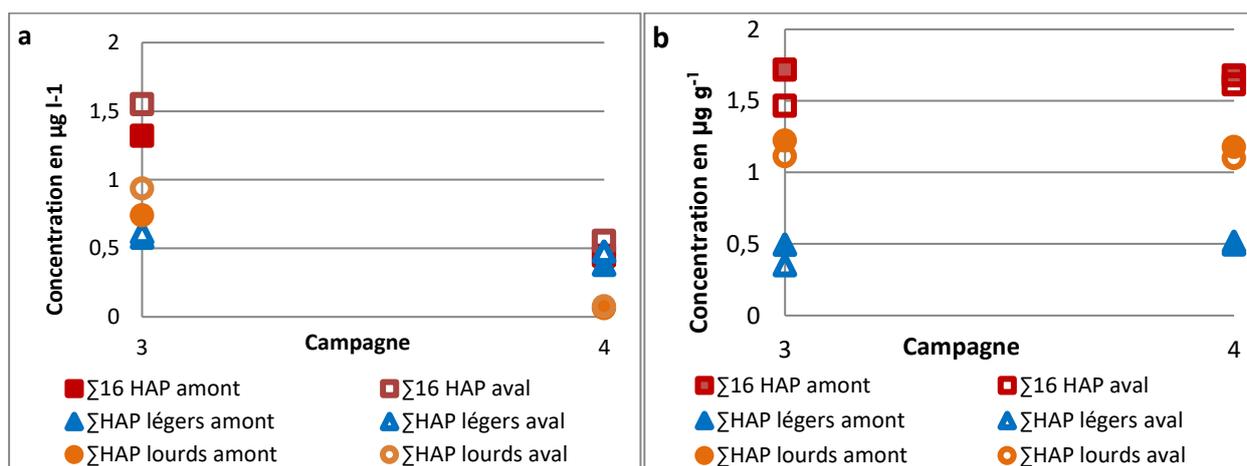


Figure 3.21a et b : Concentrations en HAP sur la station Blussans fossé pour les campagnes 3 et 4 dans les eaux de surface et les sédiments

Les concentrations présentées dans la figure 3.21 sont mesurées sur la station à l'amont du Blussans, à la source. Il est observé que, dès la source, les concentrations en HAP sont quantifiables. Pour les eaux de surface, bien que les résultats restent du même ordre de grandeur, il est noté une légère baisse des concentrations entre le 29 juin et le 10 juillet, ce qui n'est pas observé pour les sédiments.

La troisième station se situe à la confluence du ruisseau du Blussans avec le fossé d'évacuation des eaux de l'A36. Les concentrations observées dans les eaux de surface et dans les sédiments sont comparables à celles de la station du Blussans à sa source. Les ordres de grandeur sont les mêmes et les courbes des deux matrices présentent la même allure.

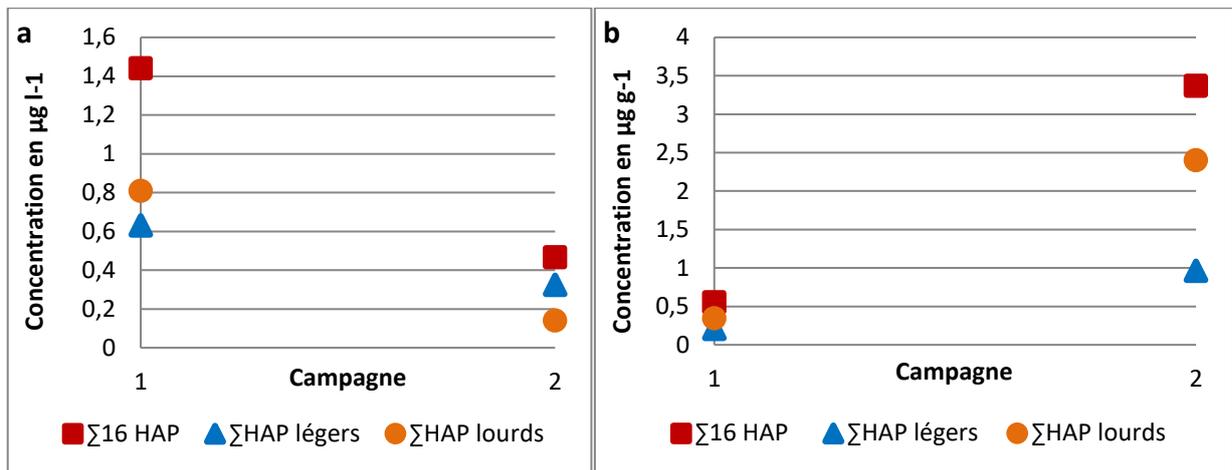


Figure 3.22a et b : Concentration en HAP dans les eaux de surface (a) et les sédiments (b) sur la station Blussans fossé

Concernant la station Blussans fossé, lors des deux campagnes, les prélèvements ont eu lieu dans une « flaque » d'eau située dans le fossé. Pour les eaux de surface, les résultats sont comparables à ceux obtenus pour le Blussans à sa source, même allure et même ordre de grandeur. Pour les sédiments, il est observé une hausse des concentrations entre le 29 juin et le 10 juillet. Pour le 10 juillet, les concentrations observées sont environ deux fois plus importantes que celles du Blussans à sa source.

Comme pour les deux cours d'eaux précédents, une comparaison amont et aval du Blussans a été faite.

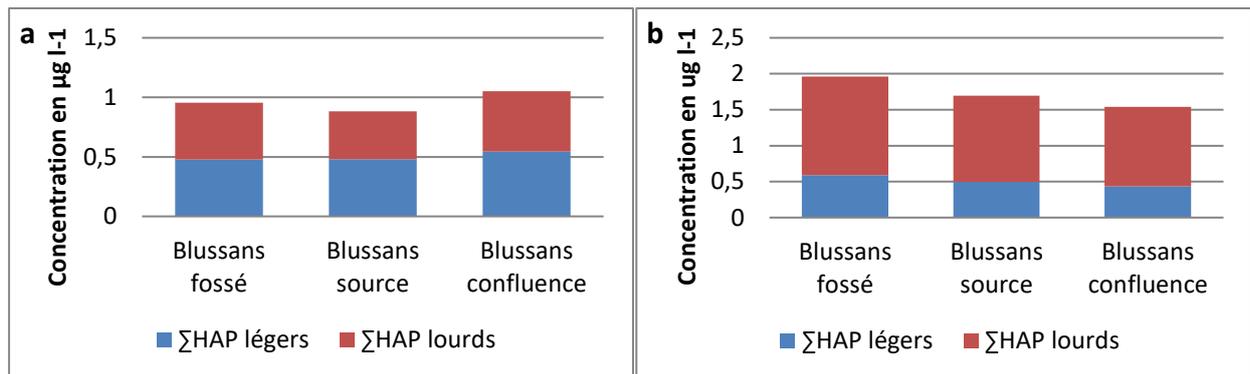


Figure 3.23a et b : Comparaison des concentrations moyennes en HAP légers et lourds des trois stations du Blussans, dans les eaux de surface (a) et les sédiments (b)

Concernant les eaux de surface, il est observé une proportion légèrement plus importante pour les HAP légers que les HAP lourds. Les résultats observés présentent tous le même ordre de grandeur (entre 0,85 et 1,05 µg l⁻¹), les différences observées sont minces et montrent que le Blussans à sa source est moins contaminé dans les eaux de surface que les deux autres stations, tandis que la station à la confluence est la plus contaminée.

Pour les sédiments, les résultats oscillent entre 1,5 et 2 µg g⁻¹, les trois stations présentent donc également des valeurs similaires. Contrairement aux eaux de surface, les HAP lourds sont dominants pour cette matrice. La station Blussans fossé présente les concentrations les plus fortes et la station Blussans confluence les plus faibles.

La comparaison des eaux et des sédiments des trois stations est faite avec les NQE.

Tableau 3.4 : Etat chimique des HAP du Blussans selon les NQE

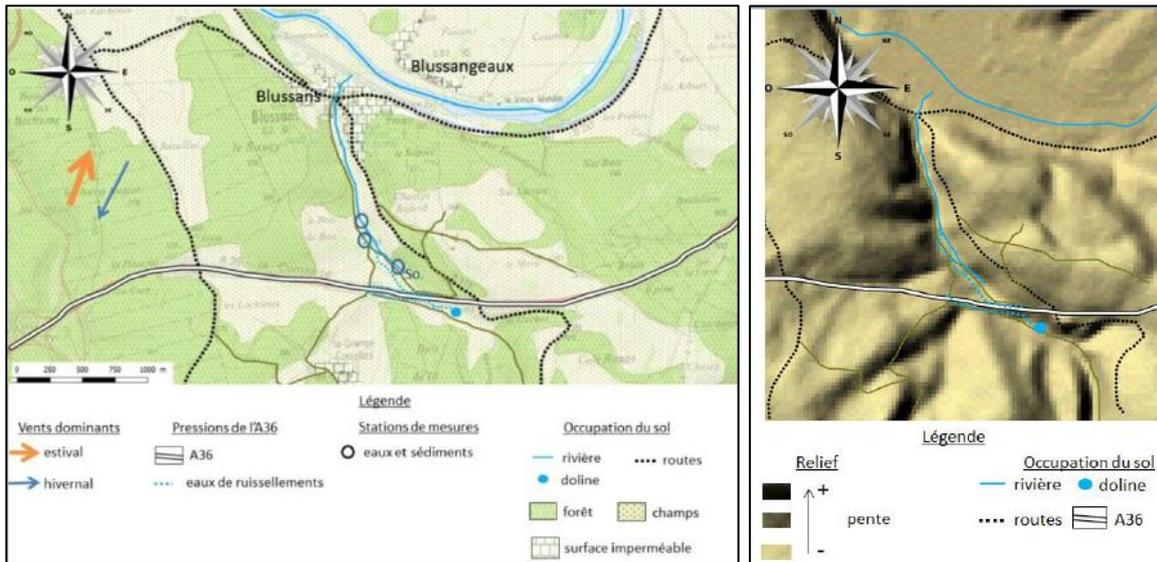
	ESU			sédiments		
	fossé	source	confluence	fossé	source	confluence
NAP	bleu			bleu		
ANT	bleu			bleu		
FLT	rouge			rouge		
BbFLT	rouge			bleu		rouge
BkFLT	rouge			rouge		bleu
BaPYR	rouge			bleu		
IcdPYR	rouge			bleu		
BghiPL	rouge			rouge		bleu
Déclassement	Code couleur					
oui	rouge					
non	bleu					

Le tableau 3.4 permet un comparatif entre les concentrations moyennes en HAP mesurées sur les deux campagnes du 29 juin et 10 juillet et les NQE à ne pas dépasser pour le bon état chimique des eaux. Ce tableau montre que les ESU du Blussans sont déclassées pour plus de composés que les sédiments. Les ESU ont des résultats homogènes pour les trois stations. Seules les concentrations en NAP et ANT sont inférieures aux NQE. Les sédiments présentent des résultats variables selon les stations, les concentrations en BaPYR, IcdPYR et ANT faibles conduisent à l'absence de déclassement alors que celui-ci se produit pour FLT pour les trois stations. Pour BbFLT et BkFLT le déclassement a lieu pour deux stations ; pour BghiPL pour une station uniquement.

Une carte des pressions principales exercées sur le Blussans a également été réalisée suite à des investigations menées sur le terrain en compagnie de la société APRR.

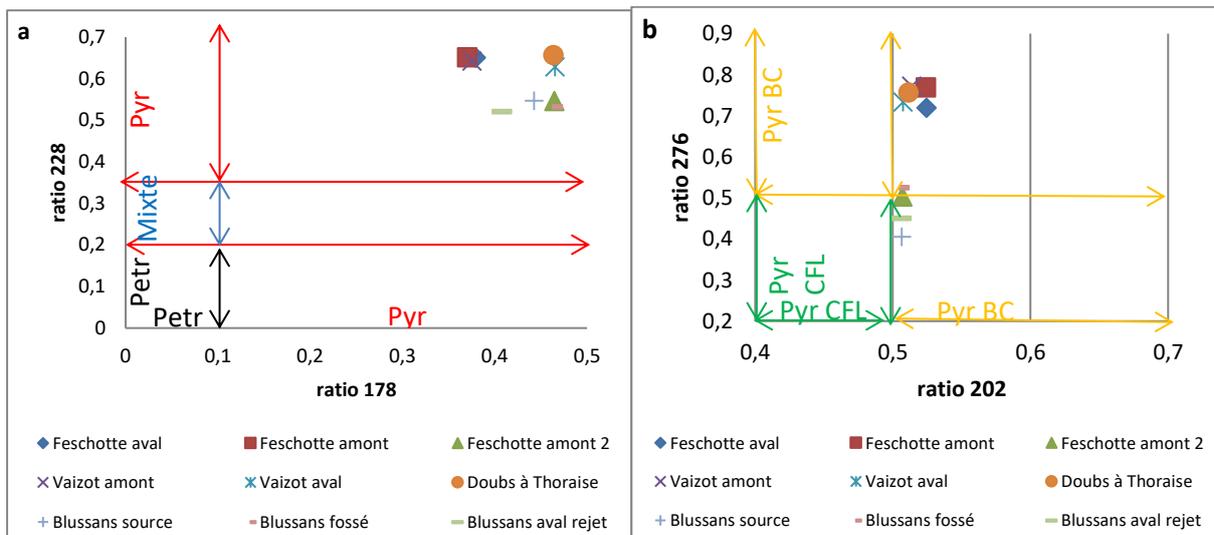
La carte de la figure 3.24a met en évidence que la principale pression anthropique sur le cours d'eau du Blussans est l'autoroute A36. L'A36 passe effectivement quelques mètres à l'amont de la source du Blussans. Il peut être observé que les eaux de ruissellement provenant directement de l'autoroute sont évacuées soit via des fossés qui rejoignent le cours d'eau, soit via des fossés qui se perdent dans les champs où des dolines sont visibles et permettent l'infiltration de l'eau.

La carte de la figure 3.24b met en évidence les reliefs aux abords du Blussans. Elle montre que des fortes pentes sont présentes du côté des berges gauches du ruisseau et également que les eaux de ruissellement se dirigent vers la doline présente au sud de l'A36.



5. Détermination des sources de contamination par la méthode des ratios et ACP

Les mêmes méthodes de détermination des sources de contamination ont été employées pour les stations cibles que pour les 30 stations (annexes 10 et 15). Dans un premier temps, la méthode de ratio a pu cette fois être utilisée pour les eaux de surface et les sédiments, puis l'ACP a été réalisée grâce aux teneurs des sédiments. Les graphiques de la figure 3.25 présentent les résultats dans les eaux de surface.



Les résultats dans les sédiments sont présentés dans la figure 3.26. Elle montre que toutes les stations ont une origine pyrolytique. La figure 3.26b montre que les sédiments du Blussans ont une origine mixte biomasse et charbon et combustibles fossiles liquides, tout comme la Feschotte amont, le Vaizot aval et amont. En revanche, la Feschotte aval et amont 2 et le Doubs à Thoraise ont une origine pyrolytique biomasse et charbon.

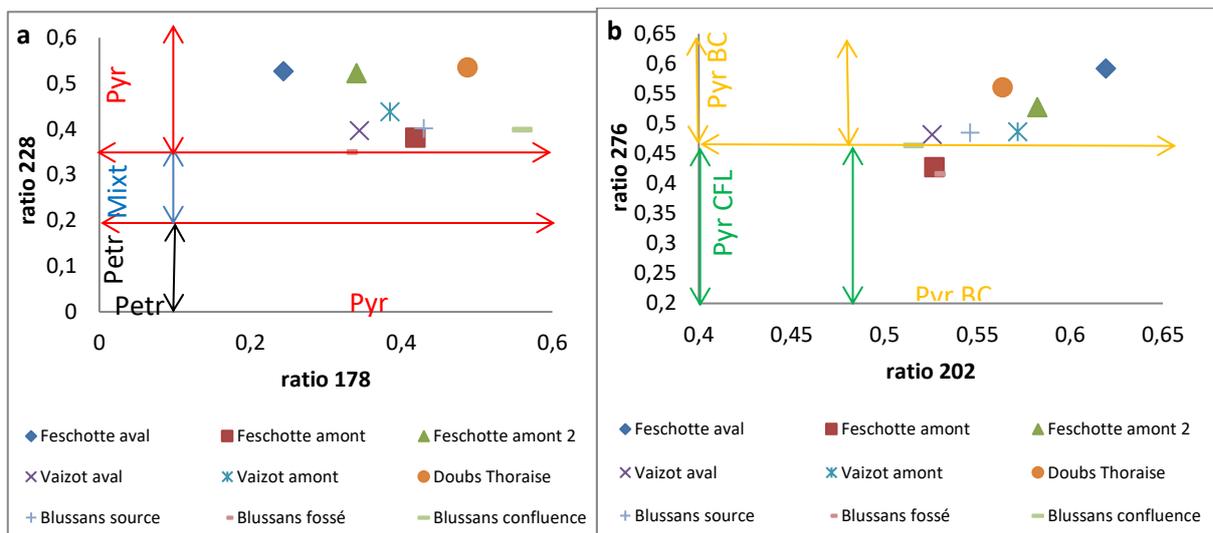


Figure 3.26a et b : Détermination des sources de contamination selon la méthode des ratios dans les sédiments

A l'image de ce qui a été réalisé sur les 30 stations, le même type d'ACP a été réalisé pour les stations cibles. Afin d'obtenir un nombre de sites plus importants que le nombre de variables, les stations situées sur le Doubs sont également ajoutées au modèle mais ne seront pas analysées dans cette partie (annexe 16).

L'ACP obtenue est légèrement différente que celle observée précédemment. Les deux axes principaux permettent d'expliquer 96 % du modèle et l'ensemble des variables apportent une contribution. Au niveau des corrélations, il est observé que le BghiPL, le dBahANT, l'IcdPYR et le BaPYR (groupe 1) sont corrélés positivement, tout comme le NAP, le FKT, le PYR et l'ANT (groupe 2). Pour l'axe 1, toutes les variables se situent du côté négatif de l'axe, signifiant qu'elles contribuent toutes dans le même sens à la formation de l'axe. Pour l'axe 2, la partie positive de l'axe est marquée par les variables du groupe 1 et la partie négative par les variables du groupe 2.



Figure 3.27 : ACP sites terrain (en rouge) et des stations du Doubs (en bleu)

Concernant les sites, il est observé un regroupement important sur l'axe 1, signifiant que la plupart de ces sites ont des sources d'origines semblables. Au niveau des stations cibles seules les stations Feschotte aval et amont 1 se dégagent du reste. La Feschotte aval est très isolée et contribue principalement à l'axe 1. La station amont 2 contribue également à l'axe 1 et se rapproche principalement du NAP, FLT et BaANT.

Chapitre 4 : Interprétations des résultats et critique de la démarche

I. Les sources de contamination HAP des eaux de surface du bassin Rhin Meuse

Si, à priori, la contamination en HAP semblait concerner essentiellement le nord du bassin AERMC, ce n'est en réalité pas uniquement le cas puisque la problématique est également retrouvée au sein du bassin RM. Des variations départementales subsistent néanmoins, certains départements étant plus contaminés, comme la Meurthe-et-Moselle, la Moselle et le Bas-Rhin et d'autres moins contaminés comme les Vosges et le Haut-Rhin. Les eaux de surface de la région BFC sont moins confrontées à cette pollution que celles du bassin RM (figure 3.1). Les contaminations de la région BFC sont surtout visibles au niveau de la matrice sédiment (figure 3.2). Cet aspect sera développé dans la sous partie suivante.

Les teneurs dans les eaux de surface étant, pour un certain nombre de substances et de stations, inférieures aux limites de quantification, les ratios permettant de déterminer les sources n'ont pas pu être calculés. La recherche sur les origines de contamination est faite à partir d'études déjà réalisées et en fonction des activités actuelles et historiques de la région.

1. Le chauffage domestique

Les principales zones de contamination s'établissent sur le pourtour des grandes agglomérations (figure 3.1). Concernant les zones urbaines de Strasbourg et Mulhouse, des études menées sur les HAP atmosphériques spécifient que respectivement 87 % et 63 % des émissions de BaPYR sont dues au secteur résidentiel tertiaire (Heonner 2006). L'agglomération de Héming, sujette à des concentrations anormalement élevées en période hivernale, a également été soumise à des analyses sur les HAP atmosphériques révélant une origine majoritaire pour le chauffage au bois (81 %) (www.air-lorraine.org).

Les résultats publiés par le CITEPA (2015) évoquent que le secteur résidentiel, notamment via la combustion des appareils de chauffage, émet 64 % des émissions nationales de la France métropolitaine. Les villes de Nancy, Metz et Thionville n'ont pas été soumises à des études sur les HAP atmosphériques. Cependant, on peut estimer qu'une partie de leur pollution dans les eaux de surface est liée aux dépôts secs et humides provenant du compartiment atmosphérique.

2. Sources autoroutières

Toujours selon les études menées par le CITEPA (2015), le deuxième sous-secteur responsable des émissions nationales en France métropolitaine est imputable aux véhicules diesel, soit 8,1 % des émissions. Cette pollution s'ajoute aux émissions de chauffage et est susceptible d'atteindre les cours d'eau par les mêmes processus.

Comme nous l'avons remarqué, l'axe Metz-Thionville (autoroute 31) se dégage très nettement dans notre étude de la contamination du compartiment eau en HAP (figure 3.1) : il s'agit d'un axe très emprunté par les automobilistes (39 000 véhicules par jour) en raison de sa jonction avec le Luxembourg (Vessigaud 2007). La dispersion des HAP est difficile à généraliser mais la plupart de ces substances sont dispersées sous forme particulaire et déposées dans un rayon de 100 m autour de l'axe routier tandis qu'une autre partie est mobilisée par les eaux de ruissellement (Hébrard-Labit 2004). De plus, Bryselbout (1998) a quantifié les teneurs de ces substances dans les sols en fonction de l'éloignement de l'A31. Elle identifie que la majorité des HAP émis par l'autoroute sont redéposés dans un rayon de 30 m, et certifie qu'en cas

de vents dominants importants, les dépôts peuvent se déplacer jusqu'à 100 m. L'A31, sur son axe Metz-Thionville, longe la Moselle ainsi que de nombreux affluents de cette dernière, la proximité de ces petits cours d'eau corrélée au trafic de véhicules important peut donc être à l'origine d'une part de la pollution des eaux de surface.

3. Sources industrielles

La plupart des régions industrielles comptent, sur leur territoire, des friches dont les sols ont été pollués par diverses activités. La pyrolyse du charbon, par exemple, est à l'origine de la présence dans les sols de goudrons de houille, mélanges complexes de composés organiques dans lesquels les HAP sont majoritaires et dont les impacts sont encore mal évalués (Vessigaud 2007). La contamination « industrielle » par les HAP concerne de nombreux sites en France, en particulier les régions qui possédaient une tradition d'extraction et de transformation du charbon comme le Nord-Pas de Calais et la Lorraine (Vessigaud 2007). Effectivement, les agglomérations du Grand-Est contaminées correspondent à des zones d'anciennes entreprises de fonderies, sidérurgies et d'activités minières du fer. Au XIX^{ème} siècle, un fort gisement de minerai de fer est découvert en région Lorraine. L'extraction de fer, seule, n'est pas génératrice de HAP, mais de nombreuses sidérurgies et fonderies se sont développées autour de ces mines et ont pu générer, sur de longues périodes, des HAP par combustion incomplète, d'abord au niveau de la ville de Nancy puis du côté rive gauche de la Moselle jusqu'au Luxembourg, au niveau de Metz et Thionville. La zone la plus marquée correspond à l'axe Metz-Thionville où étaient établies de nombreuses concessions de fer (annexe 24). C'est également le cas pour l'agglomération de Nancy, ayant abrité des concessions de fer et de sel, et de la zone frontalière luxembourgeoise, siège de concessions de charbon.

Dans le cadre de RSDE 2 (AERM 2014), les rejets de nombreuses fonderies ont été surveillés. Parmi les résultats obtenus (annexe 25), les HAP figurent au sein des substances les plus retrouvées, notamment le FLT, NAP, BbFLT, ANT, BkFLT, BaPYR, IcdPYR et BghiPL. Ils constituent également le deuxième flux le plus important, derrière les nonylphénols, de substances organiques mesurées dans les fonderies (annexe 26). La production de HAP par les fonderies est le fruit d'une combustion incomplète lors d'étape de coulée, dérochage et refroidissement de moules de sable. De plus, des agents démoulant à base de pétrole sont utilisés (AERM 2014). Selon Botta (2014), ces activités font partie des plus émettrices de HAP avec les industries plastiques, raffineries, et industries pétrolières. La coke, produite par des traitements thermiques à haute température du charbon et de houille, est un élément riche en carbone, et un combustible de choix pour les fourneaux sidérurgiques et les fonderies. Historiquement, ces fours ne présentaient aucun système de récupération des sous-produits, et tous les produits volatilisés étaient brûlés. Selon Colin (2000), les impacts des cokeries sur l'environnement portent essentiellement sur les émissions de gaz et de poussières, les rejets dans les eaux résiduaires et la production des sous-produits.

L'ensemble de ces sidérurgies-fonderies a participé, par le passé, à la contamination des sols de la région Grand-Est et plus particulièrement la région Lorraine. Actuellement, 182 sites ayant été ou étant pollués en HAP sont répertoriés dans Basol (basol.developpement-durable.gouv.fr) ; parmi eux 50 % n'ont pas encore été traités et 25 % n'ont subi aucun diagnostic. À la suite des fermetures de nombreux de ces sites, des volumes considérables de déchets dangereux ont été enfouis dans les sols et peuvent être à l'origine d'une contamination sur le long terme des sous-sols et des eaux, en cas de fuite par exemple. La réhabilitation des sites miniers est un enjeu important. D'après le BRGM ; des séquelles peuvent perdurer dans le temps ou s'exprimer plusieurs années, voire plusieurs siècles, plus tard. Effectivement, les HAP sont très persistants et ont une demi-vie comprise entre quelques jours et plusieurs années selon les matrices (six ans dans les sédiments pour BkFLT) (INERIS 2005). Les travaux de dépollution sont rendus

difficiles par certains éléments locaux comme la perte de la mémoire industrielle et la perte de certaines archives.

4. Synthèse et perspectives

L'origine de la pollution de la région Grand-Est par les HAP est multiple. Elle semble résulter d'une part de la contamination des pays de l'Est (chapitre 1) et de pollutions actuelles comme le chauffage domestique et les réseaux routiers, et dans une mesure difficilement quantifiable, d'anciennes pollutions des sols et des sédiments dont la contamination s'exprime encore aujourd'hui par des processus de remobilisation et des fuites de polluants dont les localisations exactes ne sont pas toujours connues.

II. Les HAP en Bourgogne Franche Comté

1. Variations temporelles

L'étude des variations annuelles dans les eaux de surface et dans les sédiments ne révèle pas de changement important entre les années (figure 3.3). Néanmoins, cette étude ne permet la comparaison des données que sur un intervalle de temps court : de 2011 à 2016 puisqu'il s'agit de la période fixée dans cette étude. Afin d'observer une réelle évolution avec le temps, il aurait été nécessaire de pouvoir comparer les résultats avec des données plus anciennes puisqu'ici les données analysées s'étendent de 2011 à 2016. Le suivi de qualité des cours d'eau permet d'apporter un grand nombre de données, notamment vis-à-vis des HAP. D'ici quelques années, l'accumulation des résultats sur l'ensemble des stations permettra d'observer une évolution sur une plus large échelle.

Au niveau des variations saisonnières, seules les eaux de surface ont pu être considérées. Elles mettent en évidence, de façon significative, que les concentrations en HAP sont plus importantes en hiver qu'en été (figure 3.4 et annexe 14). En effet, pendant la saison hivernale, les concentrations en HAP retrouvées au niveau atmosphérique sont plus importantes en milieu urbain, du fait du chauffage par la combustion de biomasse (Dumanoglu et al. 2017, Tomaz et al. 2016). Un phénomène qui est renforcé lors des phénomènes d'inversion thermique conduisant à la stagnation des polluants (Tomaz et al. 2016). L'inversion thermique est un phénomène hivernal ; en raison des hautes pressions, le rayonnement solaire atteint le sol et le réchauffe. La nuit, l'absence de couverture nuageuse entraîne le refroidissement du sol et l'air en contact avec le sol devient plus froid, l'air chaud s'élève et agit comme un couvercle enfermant l'air froid dans les couches inférieures de l'atmosphère, piégeant également la pollution notamment celle due au trafic routier et au chauffage (www.eea.europa.eu). Des faits renforcés par les études épidémiologiques attestant que les urines des nouveau-nés, nés en hiver, sont plus concentrées en HAP que celles des enfants nés en été. Pendant ces événements, les HAP, principalement fixés aux particules dans l'atmosphère, rejoignent les cours d'eau de façon directe (par dépôts secs et humides) ou indirecte (ruissellement des chaussées, lessivage des sols) (Grimalt et al 2004) pouvant être à l'origine de la pollution des cours d'eau.

La variation saisonnière des concentrations en HAP dans les milieux aquatiques est vraisemblablement liée à la variabilité des sources d'émissions atmosphériques. Cette augmentation hivernale est liée d'une part à des émissions plus importantes, et d'autre part à l'augmentation de l'adsorption particulaire des HAP et de leurs dépôts lors de la baisse des températures (Chiffre 2016). À cet effet, l'ACP réalisée à partir des données atmosphériques de la station de Prévoyance met en évidence une corrélation négative entre la température et les concentrations en HAP, c'est-à-dire qu'en période hivernale, lorsque les températures baissent, les teneurs en HAP augmentent (figure 3.15). Elle met également en avant une corrélation négative entre les précipitations cumulées et les particules, c'est-à-dire qu'en cas de fortes

précipitations, la quantité de particules présentes dans l'air diminue. Cette diminution est due à la chute des particules sous l'action de la pluie qui les entraîne de façon directe (retombées dans les milieux aquatiques) ou indirecte (retombées sur le sol puis lessivage sous l'action de la pluie) dans les milieux aquatiques. Les HAP, substances hydrophobes, se lient principalement aux particules. Par conséquent, la chute des particules entraîne également une diminution des concentrations en HAP atmosphériques; ces deux paramètres étant corrélés dans l'ACP.

2. Les sources désignées par les ratios et l'ACP

Au niveau de la région BFC, deux matrices ont été étudiées : les eaux de surface et les sédiments. Il s'avère que la contamination est plus importante au niveau des sédiments que les eaux de surface, dont les teneurs souvent non quantifiables n'ont pas permis la détermination des ratios.

Au niveau des sédiments, la méthode des ratios a été appliquée sur les trente stations sélectionnées (figure 3.6). Globalement, elle a permis de mettre en évidence une contamination d'origine pyrolytique mixte. Les deux ratios permettant la distinction des sources pyrolytiques n'ont pas abouti à la même conclusion, l'un indiquant une source de combustion biomasse et charbon et le deuxième une source combustibles fossiles et liquides. Ces résultats traduisent la multiplicité des sources de HAP, notamment au niveau de la BFC.

Afin d'affiner cette recherche, la méthode ACP a également été employée (figure 3.9). Les deux axes principaux choisis permettent d'expliquer 94 % de la variance, signifiant que le graphique est une bonne interprétation de la réalité. L'axe 1 semble séparer les sites selon leur origine pyrolytique « chauffage au bois » ; il est représenté sur sa partie positive par le NAP dont les émissions proviennent à 90 % des émissions de chauffage domestique au bois (Botta 2014). Les autres HAP, situé du côté négatif de l'axe, traduisent des origines pyrolytiques mixtes (émissions véhiculaires, incinération d'ordures ménagères...). L'axe 2 permet de séparer les variables selon leur origine pyrolytique combustibles fossiles et pyrolytique combustion d'ordures ménagères. Les HAP tels que le dBahANT, l'ANT, le PHE, le BkFLT et le BaPYR sont principalement émis par les véhicules et se situent du côté positif de l'axe tandis que les HAP comme le FLT et CHY proviennent principalement de la pyrolyse d'ordures ménagères (Botta 2014). Il peut être supposé que l'axe 2 permet une séparation des sources d'origine véhiculaires et d'incinération d'ordures ménagères.

Concernant la répartition des sites, la figure 3.7 montre que plusieurs groupes se détachent. Le groupe « bleu » regroupe principalement des sites rapprochés géographiquement dont la majorité des sites appartenant au département de la Côte d'Or (la Thalie, les deux stations sur la Saône, le Meuzin et la Biètré) ainsi que des stations proches des agglomérations Belfort-Montbéliard (Doubs à Hyèvre Paroisse et Gevry, le Dessoubre à St Hyppolite et la Douce à Bermont). Il s'agit pour la majorité de cours d'eau de taille importante.

Deux stations sont isolées : il s'agit du Doubs à Thoraise, dont les concentrations très élevées en HAP au sein des sédiments en faisaient la station la plus contaminée. Ce site contribue majoritairement à l'axe 1 du côté négatif et s'apparente plus à des sources de contamination autres que le chauffage au bois. Les sites rouges s'inscrivent à proximité des variables correspondant aux sources d'émissions d'origine incinération d'ordures ménagères.

Les outils utilisés sont très intéressants et permettent une orientation des recherches. En revanche, ils ne doivent pas être pris comme une preuve de la contamination mais comme une origine possible. Les HAP sont des molécules chimiques persistantes, ils contaminent de nombreux compartiments comme l'air, l'eau, les sédiments, les sols et les plantes : à travers toutes ces matrices, ils sont donc susceptibles de

subir quelques modifications chimiques. Les HAP ne sont pas conservatifs et lors de leur passage dans l'atmosphère certains sont plus sensibles à la photodégradation (c'est le cas de l'ANT, le PHE, le BaA et le CHY). L'ANT et le PHE sont également les HAP les plus sensibles aux changements environnementaux comme la saisonnalité et les variations atmosphériques (Tobieszewski et al 2012, d'après Botta et al 2014). Au sein du compartiment aquatique, les HAP peuvent également subir des dégradations par photolyse (Jacobs et al 2008 d'après Botta et al 2014). La robustesse des indices dépend donc de la stabilité thermodynamique des composés (Yunker et al 2002). L'utilisation des indices pour la recherche des sources n'est pas une méthode discriminante, d'ailleurs si les rapports sont généralement constants d'un auteur à l'autre, les sources attribuées diffèrent (Botta et al 2014). Les conditions d'études (mode de prélèvement, période, concentration en oxydant), les méthodes d'analyse et la réactivité des HAP peuvent être à l'origine de ces différences ; plus la molécule est réactive plus les valeurs seront susceptibles de correspondre à plusieurs sources de contamination (Botta et al 2014). Afin d'identifier les sources, l'utilisation des ratios doit se faire conjointement à des recherches sur les activités historiques et actuelles de la région. Il est nécessaire d'avoir une réflexion sur l'indice à utiliser et d'identifier les sources grâce à plusieurs méthodes.

3. Les contaminations en HAP, conséquence d'une forte densité de population

Une recherche des corrélations réalisées entre les concentrations en HAP dans les eaux, les sédiments, la densité de population par bassin versant et le trafic routier rend compte du fort impact de la densité de population sur les stations contaminées. En effet, il apparaît que plus le bassin versant est peuplé, plus les contaminations sont importantes avec des sources de contamination multiples.

Le chauffage domestique :

Les eaux de BFC apparaissent, au niveau des eaux de surface, moins contaminées que celles du Grand-Est (figure 3.1), alors qu'au niveau des sédiments, la contamination est beaucoup plus nette, notamment au niveau des agglomérations de Belfort-Montbéliard, Besançon, Vesoul, Pontarlier et Mâcon. En BFC, le principal mode de chauffage utilisé est le bois (première source émettrice selon Wu et al. 2007) et le fioul (troisième source émettrice selon Wu et al. 2007). La méthode des ratios utilisée sur les sédiments renforce cette source d'émission car elle met en évidence, sur les trente sites étudiés, que l'origine de la pollution est pyrolytique ; les 2^{ème} indices, plus partagés, indiquent néanmoins qu'une partie de la pollution provient de la combustion de biomasse et du charbon. L'ACP (figure 3.9) met également en évidence une proximité entre cette source et les sites. De nombreux sites se situent du côté positif de l'axe 1, soit du même côté que la variable NAP, un HAP dont 90 % des émissions sont dues au chauffage domestique.

Le chauffage domestique, notamment au bois, est à l'origine de 85 % des émissions de HAP vers l'atmosphère (CITEPA 2003). Le compartiment atmosphérique est un vecteur important de contamination vers les milieux aquatiques. Une fois émis dans l'atmosphère, les HAP s'adsorbent principalement aux particules, préférentiellement lorsque les températures sont basses (Wu et al. 2005), et sont transportés sur une plus ou moins longue distance avant d'être redéposés au sol ou directement dans des milieux aquatiques par des dépôts secs ou humides (Allen et al. 1996). Les travaux réalisés par Vogt (1987) montrent qu'une forte partie des émissions se redépose rapidement. Il met en évidence une forte corrélation entre la teneur en HAP dans les sols et la proximité de la source émettrice. Les HAP déposés au sol peuvent ensuite être mobilisés par lessivage, érosion et dispersion par le vent, ayant pour conséquence une contamination d'autres compartiments comme les cours d'eau (Joner et al. 2002).

Trafics routiers :

Concernant la circulation automobile, 12 % des émissions de HAP dans l'atmosphère sont dues aux circulations (CITEPA 2003) à cause de la combustion incomplète des hydrocarbures dans les véhicules. Les grands axes routiers en BFC sont les autoroutes A36 et A39, les routes nationales reliant Dijon à Dole et Mâcon et Besançon à Dole, Lons le Saunier et Pontarlier. Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'impact d'une route sur le milieu environnant s'effectue principalement sur un rayon de 30m, et sous l'influence des vents sur un rayon de 100 m.

Les conséquences ne seront donc pas les mêmes si le réseau routier est environné de champs ou de rivières. En 2014, des études ont recensé les rivières franchies par les autoroutes. Ces cours d'eau, au droit et aval des franchissements peuvent donc recevoir des HAP de façon continue et constituent des zones locales de pollution : c'est le cas de rivières comme la Loue, la Brenne, la Seille, la Clauge, le Doubs à plusieurs reprises.

Plusieurs sources de HAP sont relevées en Bourgogne Franche Comté :

Au niveau des activités agroalimentaires actuelles, de nombreuses entreprises se sont développées dans le domaine du fromage, essentiellement du Comté. Ces activités nécessitent des ateliers de transformation du lait, où des processus thermiques générateurs de HAP comme pour la pasteurisation (Naccari et al. 2011) sont observés.

Des entreprises du caoutchouc et de plastiques sont présentes au niveau des villes de Besançon et Dole (Girard 2005). D'un point de vue historique, parmi les trente stations sélectionnées, les six plus contaminées se situent à proximité des agglomérations de Belfort-Montbéliard. De même que pour de nombreux sites en région Grand Est, les agglomérations de Belfort-Montbéliard étaient le siège d'exploitation minière : cinquante-huit concessions ont été recensées dont la moitié concernant l'exploitation du fer. De la même façon qu'en région Lorraine, des fonderies, sidérurgies se sont installées et ont été à l'origine de dégagement de HAP par processus de combustion incomplète (cf « les sources de contamination en région RM »). Des incinérateurs sont présents dans la majorité des villes comme à Lons le Saunier, Pontarlier, Montbéliard, Besançon et Dijon (annexe 26).

Les boues d'épandages :

La Franche-Comté se situe sur un ensemble de plateaux calcaires fortement karstifiés, ce qui conditionne les écoulements d'eau. Du fait de ce sous-sol, une pollution survenant au sein d'une rivière peut se disséminer très rapidement et en rejoindre d'autres via des pertes et des résurgences. Les fortes teneurs dans les sols peuvent constituer une source de contamination non négligeable pour les cours d'eau. Les émissions de HAP dans les villes sont très importantes. En effet, le compartiment atmosphérique est chargé en HAP et lors de précipitations, tous les composés rejoignent les sols (Chung et al. 1999, Vogt et al. 1987). Plusieurs études (Blanchard et al. 2007, Feix et al. 1995, Chung et al. 1999 et Dumanoglu et al. 2017) montrent également que l'épandage des boues résiduelles urbaines constitue un apport important de HAP sur les sols agricoles. Selon l'ADEME (1995), 70 à 90 % des microéléments transitant dans les STEP sont retenus dans les boues. Ces dernières constituent donc un lieu de concentration de ces substances, bien que 95 % des stations d'épuration urbaines présentes des boues respectueuses des teneurs fixées par la réglementation (seulement trois des seize HAP principaux sont analysés). L'épandage direct est largement développé dans le Nord du bassin RMC, territoire où le contexte agricole se prête à la pratique des épandages, contrairement au Sud du bassin où le compostage est pratiqué (eaurmc.fr). Concernant les 5 % de stations restantes, ces dernières présentent régulièrement des non conformités, en premier lieu vis-à-vis des éléments en traces métalliques (ETM) (surtout le cuivre) et des HAP (BbFLT et BaPYR).

4. Les HAP de la rivière Doubs

Une étude plus approfondie de l'amont vers l'aval a été réalisée sur le Doubs pour lequel les résultats s'avèrent contrastés. Si une forte contamination des sédiments est observée sur l'ensemble du linéaire, ce n'est pas le cas pour les eaux de surface (figure 3.1). Concernant ces dernières, la pollution du Doubs est appréhendée sous forme de concentration et ne prend pas en compte les débits. Or, la rivière du Doubs présente un débit important sur son linéaire, responsable de la dilution de la pollution et donc vraisemblablement de concentration dans les eaux plus faibles. L'OFEV (office fédéral de l'environnement, Suisse, 2015) fait remarquer qu'un grand nombre de cours d'eau pollués par les HAP sont des petits cours d'eau, du fait de cette faible dilution. Les recherches sur le Doubs ont principalement concerné les sédiments, du fait des concentrations importantes dans cette matrice et de leur reflet d'une pollution sur le long terme.

Pour les sédiments, les résultats ne sont pas surprenants : des études réalisées il y a quelques années montraient déjà cette forte contamination en HAP (annexe 27). En 1997, les teneurs du BAPYR et dBahANT classaient la moitié des prélèvements réalisés en qualité médiocre et l'autre moitié en qualité moyenne (selon les anciennes normes Seq-Eau). En 2004, la majorité des stations présentaient encore ces déclassements. Seules les stations d'Avanne-Aveney et de Colombier-Fontaine avaient vu une amélioration de leur qualité, des améliorations menées sur ces communes sur les stations d'épuration et les eaux pluviales peuvent en être à l'origine.

Concernant la recherche des sources de contamination, la méthode des ratios et une ACP propre aux stations du Doubs ont été déployées (annexes 16 et 28). Comme pour la majorité des stations de BFC, les origines mises en avant sont pyrolytiques mixtes, partagés entre les combustibles biomasse-charbon et les combustibles fossiles et liquides. Deux autres ratios ont été calculés, permettant de réaliser la distinction entre les émissions véhicules et les émissions domestiques (chauffage). Pour l'un, la totalité des stations auraient une origine émission domestique, tandis que pour l'autre, les émissions sont partagées entre les véhicules et le chauffage. L'ACP (figure 3.9) montre que de nombreux sites sont groupés sur l'axe 1, signifiant qu'ils contribuent fortement à cet axe et présentent des origines mixtes pyrolytiques. En revanche, d'autres sites semblent se détacher, comme le Doubs à Hyèvre-Paroisse fortement expliqué par les variables NAP et FLT dont les origines sont principalement pyrolytiques biomasse et charbon. Les stations du Doubs à Saunières et du Doubs à Avanne, qui se trouvent sur la partie aval du Doubs, se détachent également et se rapprochent de la variable BaANT dont l'origine principale est véhiculaire. Le Doubs à Morteau se rapproche de la variable CHY dont l'origine est principalement pyrolytique biomasse et charbon. Les recherches menées par Bourcereau (2015) montraient également une origine pyrolytique. Comme il est mentionné dans la partie précédente, les sources de contaminations sont multiples. Le Doubs étant un réservoir d'eau important, recevant de nombreux affluents, la détermination des sources exactes de contamination est d'autant plus difficile.

Contrairement à la partie précédente où l'approche s'est faite source par source, une approche amont-aval a été faite. Ainsi, le Doubs a été séparé en trois parties : le Doubs amont (amont de la frontière Suisse), le Doubs Franco-Suisse, et le Doubs à l'aval (aval de la frontière Suisse).

Le Doubs amont : les sédiments du Doubs sont contaminés de sa source à Mouthe jusqu'à Morteau. Des campagnes réalisées par Atmo-FC, à Mouthe et à Morteau, sur les HAP atmosphériques de l'hiver 2013-2014 montrent que sur un intervalle de temps de deux mois, les concentrations en BaPYR dépassent la norme à huit reprises à Mouthe et à dix-huit reprises à Morteau (annexe 29).

A Mouthe comme à Morteau, les origines sont pyrolytiques mixtes plusieurs sources pouvant être mises en évidence. Le chauffage domestique est effectué majoritairement au bois. Les températures étant très basses en hiver, les consommations de bois sont très élevées. La ville de Morteau est également le siège de la présence de nombreuses industries pouvant générer des HAP : c'est par exemple le cas des entreprises de fumage de la charcuterie (EFSA 2008), de traitement de surface, de polissage et de fonderie. Enfin, Mouthe est un village largement traversé par les véhicules qui souhaitent rejoindre la ville de Pontarlier et la Suisse. Concernant Morteau, il s'agit d'une petite ville très industrielle où la circulation est également importante. Le trafic routier corrélé à l'usure des routes (sels de déneigement, gel) est également à l'origine de la portion de pollution d'origine pyrolytique combustibles fossiles et liquides. L'ACP (figure 3.9) indique que la principale contamination du Doubs à Morteau est d'origine pyrolytique biomasse et charbon.

Entre Mouthe et Morteau, les stations de Labergement Sainte Marie et Arçon sont contaminées. Les corrélations entre les densités de population et les concentrations dans les sédiments montrent que les villes sont à l'origine des hausses de concentration. Pontarlier peut donc directement impacter la station d'Arçon, celle-ci se situant sous l'influence des vents dominants de la ville. L'origine pyrolytique multiple de la station d'Arçon peut résulter de l'incinérateur de Pontarlier, des émissions domestiques (chauffage au bois), mais aussi de la forte intensité routière de la ville. De même, ce secteur est le siège de nombreuses industries susceptibles d'émettre des HAP. En effet, neuf types d'industries (menuiseries, industrie de plastiques, fabrication de charpente et menuiserie, exploitation forestière, sciage du bois, fabrication de meubles, matières plastiques, charpente et construction de chassées routières) sont liés au bois, aux matières plastiques mais également aux hydrocarbures et les indices de sources de pollution indiquent que chacune de ces origines est représentée (Bourcereau 2015).

Ces résultats sont préoccupants, d'autant que ce périmètre est situé sur une zone très karstique, ce qui facilite la dispersion de la pollution. À Arçon, les pertes du Doubs rejoignent la source de la Loue quelques kilomètres en direction Nord-Ouest. Ces pertes sont visibles sur la carte de la figure 3.8 ; d'ailleurs les indications sur le débit montrent bien une diminution au niveau d'Arçon. Une pollution au niveau des pertes peut alors se diffuser jusqu'à la source de la Loue, qui est également sujette à des contaminations en HAP.

Le Doubs Suisse : du côté Suisse, plusieurs rapports font état de contaminations anormales. Les HAP sont également des substances problématiques pour les cours d'eau suisses et notamment sur la boucle du Doubs où une pollution chronique est présente. En 2003, une contamination moyenne à forte est observée sur toutes les stations suisses et une très forte contamination est relevée à St Ursanne (EPTB, 2003). En 2005, d'autres analyses font état de contaminations anormales sur la station de St Ursanne; les paramètres comme le BghiPL, IcdPYR, BbFLT, BkFLT sont déclassants pour le bassin de Chaillexon à Pont de Glère. Au niveau des sources de contamination, une étude réalisée sur les micropolluants sur le territoire Suisse (OFEV 2015) incrimine les lixiviats, notamment ceux de décharges, suspectés d'être une source majeure de pollution. À l'heure actuelle, de nombreuses décharges désaffectées peuvent polluer les cours d'eau à cause d'un problème d'étanchéité (insuffisance ou endommagement). Ces études mettent également en évidence que les eaux pluviales provenant des chaussées ainsi que les dépôts atmosphériques directs sont à l'origine de pollution (OFEV 2015).

Le Doubs aval : à son passage à proximité de Montbéliard, les contaminations du Doubs sont toujours importantes et plusieurs affluents riches en HAP confluent avec le Doubs. C'est le cas de la Savoureuse (forte contamination au niveau de Belfort) et de l'Allan (lui-même sujet à une contamination par la Feschotte).

De plus, l'agglomération de Montbéliard présente une forte densité de population et, comme évoqué précédemment, plus les densités de population sont importantes, plus les stations présentent des contaminations en HAP importantes, notamment par l'augmentation de la pression anthropique (industries, chauffage au bois, intensification routière) émettant des HAP au niveau atmosphérique qui rejoignent les milieux aquatiques par des dépôts secs et humides et par les ruissellements et le lessivage des surfaces imperméables. Le lessivage des sols peut également être une source de contamination, comme vu précédemment, et les anciennes activités minières et sidérurgiques peuvent être à l'origine d'une contamination chronique.

L'ACP montre que deux des stations situées à l'aval du Doubs, à Avanne et à Saunières, se détachent des autres stations du Doubs. Elles semblent fortement contribuer à la variable du BaANT, cet HAP dont l'origine d'émission principale est la pyrolyse de produit organique (www.ineris.fr). Des recherches plus approfondies ont également été menées sur la station du Doubs à Thoraise (figure 3.9) en raison de ses fortes concentrations dans les sédiments. Les résultats montrent que le compartiment sédiment est bel et bien sujet à de fortes pollutions puisque la grande majorité des HAP déclassement la station vis-à-vis des normes de qualité environnementale. En revanche, pour les eaux de surface, seulement une substance décline le cours d'eau. Sur l'ensemble des stations cibles mesurées, il s'agit de la station ayant le moins de substances déclassantes dans la matrice eau. Ces résultats peuvent s'expliquer par les débits importants du Doubs ayant un effet dilution de la pollution dans les eaux (OFEV 2005).

Les travaux menés sur les sédiments du Doubs et l'impact des stations d'épuration montrent que les rejets de ces dernières peuvent contribuer à l'apport de HAP dans le Doubs. Mais la contamination du bassin résulte d'une contamination générale (Chiffre et al. 2015 et Bourcereau et al. 2015).

III. Les HAP dans les stations cibles

1. La Feschotte

La station située à l'aval de la Feschotte présente la contamination la plus importante relevée lors du stage, dans ses eaux de surface comme dans ses sédiments (figure 3.10). Ces résultats sont conformes avec ceux de l'Agence de l'Eau, puisque la station de la Feschotte à Fesches le Chatel fait partie des trente stations les plus contaminées pour la région BFC. Le gradient de contamination amont-aval, surtout présent dans les sédiments, indique un enrichissement du cours d'eau sur le linéaire de la Feschotte par une ou plusieurs sources locales. Cela exclut la seule pollution par les dépôts atmosphériques secs et humides qui seraient responsables d'une contamination homogène sur l'ensemble du linéaire.

La station amont 2 a été prélevée suite à des indications d'irisation du cours d'eau. Elle est située sur un affluent de la Feschotte prenant sa source quelques dizaines de mètres à l'amont. Cet affluent provient d'une des nombreuses résurgences karstiques présentes dans cette zone. Son linéaire, long d'une centaine de mètres, a été canalisé de façon à passer sous une entreprise, aujourd'hui abandonnée, avant de rejoindre la Feschotte. Les analyses montrent une contamination dans les eaux de surface faible par rapport aux deux autres stations. En revanche, la contamination dans les sédiments est trois fois plus élevée que pour la station amont 1 (figures 3.10 et 3.11).

L'ensemble des résultats montre que le cours d'eau de la Feschotte est pollué vis à vis des HAP et qu'il est déclassé selon les normes fixées par la DCE pour plusieurs substances (tableau 3.1) à la fois dans les sédiments et dans les eaux de surface. Il s'agit de la station cible la plus contaminée.

Concernant les sources de contamination, l'agglomération de Montbéliard, dont le bassin versant de la Feschotte fait partie, comprend de nombreuses industries pouvant être à l'origine de rejets contaminés. Les campagnes RSDE menées par l'Agence de l'Eau dans l'objectif de réduction des pollutions montrent qu'actuellement, la majorité des entreprises sont aux normes vis-à-vis de leurs rejets. De plus, lors des phases terrain, le cours d'eau a été investigué sur l'ensemble de son linéaire et n'a révélé aucun rejet douteux. A la lumière de ces informations, les recherches se sont alors focalisées sur d'anciens sites contaminés et sur les affluents de la Feschotte. La carte de la figure 3.13 indique les trois pressions anthropiques principales recensées : la zone d'activité du parc du Moulin, l'ancienne usine d'incinération et l'usine désaffecté de la station amont 2.

La zone industrielle du « parc d'activités du Moulin » est située sur les berges de la Feschotte. Il s'agit de l'ancien site des établissements Japy. Ces entreprises ont fait l'objet d'une recherche d'informations (annexe 11). Du fait de leur secteur d'activités (mécanographie, électromagnétique, visserie, émaillerie et équipement ménager) et de la longévité de leur exploitation (1806 à 1985), les entreprises Japy ont très probablement contribué à la détérioration de la Feschotte. Ce site est d'ailleurs présent dans la base de données Basias (www.basol.developpement-durable.gouv) à cause d'une pollution vis-à-vis des métaux et des HAP. Concernant les HAP, les sources de pollution recensées étaient les réservoirs de liquides inflammables ayant pu entrer en contact avec les eaux de sortie de site et les processus de combustion (chaudières et four de cuisson). Ce site a fait l'objet de plusieurs études, dont une réalisée par la communauté d'agglomération du pays de Montbéliard. Des photographies aériennes montrent des zones de dépôts au sein de la zone humide. Effectivement, pendant plusieurs années, les rejets de l'entreprise se déversaient directement au sein de la zone humide, et il est d'ailleurs possible de distinguer les canalisations sur ces images. Ces zones sont encore observables aujourd'hui : elles se présentent sous la forme de tâches grisâtres empêchant toute repousse de végétation. Des analyses en HAP ont été réalisées sur les eaux de surface, les eaux souterraines et dans les sols. Seules quelques zones, très localisées dans les sols, ont montré des fortes teneurs HAP. Dans les eaux de surface et souterraines, les HAP n'ont été détectés qu'à l'état de traces. Ainsi, au sein du site pollué, des concentrations anormales en HAP ont été observées sur des zones très localisées correspondant aux zones de rejet, facilement identifiables aujourd'hui.

La deuxième source de pollution est celle détectée sur la station amont 2. Elle se situe au droit d'une ancienne entreprise, aujourd'hui abandonnée, sur un affluent de la Feschotte dont la source se trouve quelques dizaines de mètres à l'amont. Le linéaire de cet affluent passe directement sous les anciens locaux de l'entreprise.

La troisième pression correspond à l'ancienne usine d'incinération de Fêche l'Eglise. Elle se localise sur un affluent de la Feschotte, exploitée de 1969 à 1997, soumise à autorisation ICPE et démantelée en 2007. Des pollutions aiguës au cours des quinze dernières années ont été détectées. Plusieurs analyses et états des risques ont été réalisés sur ce site et relaté sur le site Basol. En 2005, des HAP sont présents, entre autres, au niveau de la zone affectée au stationnement des véhicules. Des travaux sont alors prévus mais l'usine d'incinération est démantelée en 2007. En 2009, les travaux n'ayant toujours par eu lieu, une évaluation des risques sanitaires montre que le risque d'ingestion des terres polluées est inacceptable et de nouvelles analyses révèlent que des concentrations en HAP sont retrouvées en quantités anormales. Les travaux ont donc été réalisés en 2012 et 2013, et il n'y pas eu de suivi pour savoir si ces travaux étaient suffisants. Les informations issues du site Basol sont disponibles en annexe 11.

Au niveau des ratios, les eaux de surface de la Feschotte montrent une origine de combustion de biomasse et charbon pour les stations amont 1, amont 2 et aval. Dans les sédiments, les résultats des stations amont

2 et aval ne changent pas alors que la station amont 1 montre une origine pyrolytique mixte (figure 3.27). Concernant l'ACP, les trois stations sont relativement espacées, indiquant que les sources de contamination ne sont pas identiques. La station amont 2 se trouve dans le regroupement de la majorité des sources, les origines sont donc pyrolytiques mixtes. La station amont 1 est proche des variables NAP, FLT et BaANT dont les principales sources d'émission sont pyrolytiques biomasse et charbon, tandis que la station aval est isolée des autres stations, elle semble contribuer fortement à l'axe 1 et présenter une origine pyrolytique mixte.

Les recherches réalisées sur le cours d'eau de la Feschotte nous ont montré que les sources de contamination les plus probables résultaient d'anciennes entreprises aujourd'hui désaffectées. Les friches industrielles, de plus en plus nombreuses sur nos territoires, constituent des zones de pollution dont les impacts sont encore mal évalués actuellement (Vessigaud 2007). Pour les HAP, ce sont principalement les activités de pyrolyse du charbon qui aboutissent à la formation de goudrons de houille dont la présence dans les sols peut polluer les milieux environnants, les nappes phréatiques, eaux de surface et sédiments. Les HAP sont des composés diffusables dans les différentes matrices du fait de leur caractère ubiquiste (Vessigaud 2007). Le sol est le compartiment le plus touché par les contaminations en HAP, il renferme plus de 90% des HAP présents dans l'environnement (Wilcke 2000).

Dans les sols il existe deux modes de contamination principaux, une contamination diffuse par dispersion atmosphérique des substances et une pollution localisée caractérisée par des fortes concentrations de substances non confinées dans les sols et sous-sols (d'après Jauzein dans Vessigaud 2007). C'est donc la localisation de ces polluants dans chacune des phases du sol qui conditionne les voies de dispersion et les risques de contamination (Chapuis 1995). L'évolution de tels composés demeure complexe car les interactions entre phases solides et liquides peuvent jouer un rôle important dans le devenir des polluants, retardant leur migration (Faccendini 1995).

Dans les sols, les hydrocarbures sont soumis à différents modes de transport, notamment la migration verticale sous l'effet de la gravité. Le devenir des HAP est alors dépendant de plusieurs éléments :

- ils peuvent être retenus en totalité dans la zone non saturée par adsorption avant d'atteindre la nappe ;
- ils peuvent être bloqués par un substrat imperméable ;
- ils peuvent se déverser sur le toit de la nappe dans le cas où elle se situe à une faible profondeur, la capacité de rétention du sol étant alors dépassée. Dans ce cas, les HAP peuvent être mobilisés par les mouvements d'eau.

Même si les hydrocarbures n'atteignent pas la nappe et restent stockés dans le sol, une pollution peut survenir suite à des phénomènes de lessivage et lixiviation (Faccendini 1995). Si la pollution se trouve sur une zone de battement eau/sol, une contamination continue de l'eau par les HAP peut s'effectuer. Ce cas de figure peut présenter un caractère très nocif en raison du relargage en continu des polluants. Ces conditions sont généralement propices à la pollution du fait de la zone de contact qui facilite la mise en circulation de certains composés solubles (Faccendini 1995). Les HAP ont tendance à se concentrer dans les phases fines du sol. Ainsi, lors de la circulation de l'eau, une restructuration du sol et une remise en suspension des particules fines s'établissent : ces particules, vecteurs de HAP, introduisent un transfert sol - eau.

Pour synthétiser, la rivière la Feschotte présente des concentrations élevées en HAP sur la totalité de son linéaire. Si une partie de cette contamination peut s'expliquer par les rejets atmosphériques dus aux chauffages domestiques et aux routes, ces derniers ne peuvent expliquer seuls cet important gradient

entre l'amont et l'aval du cours d'eau. Trois sources de pollution ont été mises en évidence, toutes issues d'anciennes activités industrielles ayant pu conduire à la rétention de HAP dans les sols et aux contaminations de la rivière par ses anciens effluents. La zone industrielle du parc d'activité du Moulin ne semble pas être à l'origine de cette contamination et les études menées par le pays de Montbéliard montrent que les activités menées à l'époque ont principalement eu des conséquences de pollutions vis-à-vis des métaux et très localement vis-à-vis des HAP. En revanche, l'ancienne usine d'incinération, où se situe actuellement une déchetterie, a présenté une forte pollution vis-à-vis des HAP dans ses sols, une hypothèse renforcée par une origine de contamination orientée principalement vers la combustion de biomasse et de charbon. En période d'activité, cette ancienne usine a pu être à l'origine d'une contamination directe des eaux et des sédiments de la Feschotte, puis bien que modérément mobilisable, la contamination des sols vers l'eau a pu se produire sur un laps de temps important. Ces éléments corrélés à la persistance des HAP, dont la demi-vie est élevée, justifieraient que cette pollution soit encore visible aujourd'hui dans les sédiments de la Feschotte. Des investigations complémentaires seraient nécessaires afin de mieux comprendre le rôle joué par cette zone.

2. Le Vaizot

Concernant les HAP atmosphériques, au vu des résultats présentés dans les figures 3.14 et 3.15, les teneurs annuelles moyennes en BaPYR, supérieures aux normes réglementaires, indiquent une pollution au sein du village principalement due aux forts apports hivernaux. Deux pressions anthropiques principales ont été recensées : la zone de dépôt d'hydrocarbures, SFPLJ (société française de pipeline du Jura) située entre Nancray et Gennevilliers et une chaudière à biomasse située au centre du village de Nancray, à proximité immédiate de la station de mesure des HAP atmosphériques.

Pour plusieurs motifs, la SFPLJ ne semble pas à l'origine de la pollution atmosphérique. En effet, les vents dominants visualisables en figure 30 montrent que les rejets atmosphériques n'atteignent pas Nancray. De plus, les pollutions détectées à Nancray sont cycliques. Or si cette activité était à l'origine des fortes teneurs, elles apparaîtraient sous forme chronique. Ajoutons à cela que la SFPLJ est une ICPE (installation classée protection pour l'environnement), et à ce titre, des surveillances sont réalisées sous recommandation de la DREAL. Cette dernière affirme qu'en 2010, une évaluation des émissions atmosphériques avait révélé un risque acceptable quant à l'ingestion et l'inhalation des HAP, dans un rayon proche de l'installation. Ce risque est donc réduit à Nancray qui se situe dans une zone géographique plus lointaine. De plus, le site de l'installation se trouvant à proximité d'une zone de captage AEP de la ville de Besançon, des surveillances des eaux souterraines sont réalisées grâce à des piézomètres et n'ont jamais révélé de pollution aux hydrocarbures.

La source de pollution semble exclusivement imputable à la chaudière à biomasse située à proximité immédiate de la station d'Atmo. Effectivement, cette dernière, d'une capacité de 200 kW (soit l'équivalent de 20 maisons) fonctionne essentiellement en hiver pour alimenter le groupe scolaire, la cure, la mairie et la bibliothèque. La bise (vent dominant hivernal) entraîne les rejets de la chaudière à proximité de la station ayant pour conséquence des teneurs importantes en HAP et notamment en BaPYR (figures 3.14 et 3.15). La station d'Atmo-FC se trouve au cœur du village de Nancray, l'utilisation du bois pour le chauffage domestique est très importante et peut renforcer la pollution hivernale en HAP. De plus, la station se situe à proximité du parking de la Mairie, de l'école et d'une petite route communale dont les rejets peuvent expliquer également une partie de la pollution.

Le graphique de la figure 3.17, met en évidence que pendant l'hiver 2013-2014, la station de Nancray était largement plus polluée que les autres stations de Besançon, Morteau et Mouthe. C'est d'ailleurs la seule station dont les concentrations hivernales sont assez importantes pour aboutir à un dépassement des

teneurs réglementaires annuelles. Ce résultat est surprenant, puisque les autres stations semblent soumises à plus de pressions, notamment la station de Mouthe à cause du chauffage au bois, les stations de Morteau et Besançon du fait de leur densité de population, du chauffage domestique et des industries. L'hypothèse la plus probable, et à vérifier, est que la station Atmo située sur le périmètre immédiat de la chaudière à biomasse est directement impactée par les rejets atmosphériques de la chaudière municipale.

D'un point de vue de la qualité de l'eau vis-à-vis des HAP, les NQE sont dépassées pour quatre substances dans les eaux et cinq dans les sédiments (tableau 3.3).

Le Vaizot présente un gradient de contamination amont-aval, caractérisé par des concentrations plus fortes au niveau de sa source. Ce gradient s'observe peu dans les eaux de surface mais est relativement élevé pour les sédiments, puisque la contamination est divisée par trois en aval. Comme le montre la carte de la figure 3.20, la source du Vaizot est située au cœur du village de Nancray, contrairement à la station aval qui est protégée par une ripisylve et se situe à la lisière d'une zone boisée et de champs. La station amont est donc soumise à de plus nombreuses sources de pollution comme le trafic routier au sein du village, les activités domestiques et la chaudière à biomasse dont les rejets hivernaux se dirigent droit vers la source du Blussans. L'atmosphère de Nancray, enrichie en HAP, comme le montre la station Atmo, peut contaminer le Vaizot par des dépôts secs et humides.

Les prélèvements sur la station aval se sont effectués sur une zone très lentique du Vaizot. La stagnation de l'eau pouvait laisser supposer une accumulation des HAP dans les sédiments, mais les résultats montrent que les concentrations sont bien moins importantes qu'à l'amont. Ces résultats peuvent traduire une bonne décantation des HAP sur son linéaire.

Au niveau des sources de contamination mises en évidence par la méthode des ratios, les résultats des deux stations sont très proches et montrent pour les eaux, une origine pyrolytique biomasse et charbon et pour les sédiments une origine pyrolytique mixte très proche de la tendance combustion de biomasse et charbon (figure 3.26). Sur l'ACP (figure 3.10), les deux stations du Vaizot sont très proches, signifiant que leur origine de contamination semblable, située dans le regroupement de la majorité des sites. Elles semblent contribuer fortement à l'axe 1 et se situent entre les deux groupes de variables. Leur origine de contamination apparaît comme pyrolytique mixte.

Pour synthétiser, le ruisseau du Vaizot présente une pollution aux HAP sur l'ensemble de son linéaire avec une contamination plus nette au niveau de sa source. Ce phénomène peut s'expliquer par la situation de la station amont, qui, au sein du village est soumise à de plus nombreuses pressions que la station aval. Les fortes concentrations relevées au niveau atmosphérique, les plus importantes de Franche-Comté, peuvent être biaisées par la proximité de la station de mesure et la chaudière à biomasse de Nancray. De plus et malgré le fait que les concentrations soient pour certains composés supérieures aux normes de qualité, les concentrations relevées sont moins importantes que sur les autres stations cibles. Afin de vérifier cette hypothèse, il serait intéressant d'installer sur ce secteur une station mobile en période hivernale mais en dehors de la zone d'influence de la chaudière.

3. Le Blussans

Les concentrations relevées sur les stations du Blussans sont plus basses que sur les autres cours d'eau ciblés. Néanmoins elles sont suffisantes pour déclasser le cours d'eau vis-à-vis de six HAP dans les eaux et quatre dans les sédiments. Au niveau des stations, aucune différence notable n'apparaît entre les trois stations.

Concernant les sources de contamination, la principale pression recensée sur le bassin versant est celle de l'autoroute A36 située à l'amont de la source. A première vue, les résultats obtenus (figures 3.20, 3.21 et 3.22) ne montrent pas d'impact immédiat de l'A36 sur le cours d'eau puisqu'aucun gradient de pollution n'est visible à l'aval de l'apport provenant de l'autoroute. Ceci peut s'expliquer par le fait que les prélèvements ont été réalisés en période de sécheresse et, de ce fait, le fossé récoltant les eaux de ruissellement de l'autoroute et les évacuant vers le cours d'eau était quasi asséché (quelques flaques éparses). Les résultats obtenus par la méthode des ratios montrent pour les eaux de surface que les origines sont pyrolytiques mixtes pour la station source et la station confluence et d'origine biomasse et charbon pour la station fossé. Ces résultats semblent indiquer que les eaux présentes dans les vasques du fossé résultaient principalement des faibles averses ayant eu lieu la veille et non des ruissellements de l'A36. Dans les sédiments, les trois stations montrent une origine mixte (figure 33.26).

Les résultats ont été comparés avec une étude de 2003 réalisée par le cabinet Cuiet et Reile, sur les micropolluants présents dans les sédiments du Blussans. Parmi les HAP, les recherches ont porté sur le FLT, BbFLT, BkFLT, BaPYR, BghiPL, IcdPYR et hydrocarbures totaux. La comparaison des résultats porte donc uniquement sur les éléments dans les sédiments sur les stations communes : Blussans source et Blussans confluence. Le tableau 4.1 permet la synthèse de l'ensemble des résultats.

Tableau 4.1 : Comparaison des HAP entre 2003 et 2017

Substance ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Source		Confluence		Rapport confluence/ source	
	2003	2017	2003	2017	2003	2017
FLT	0,161	0,226	3,616	0,190	22,5	0,84
BbFLT	0,13	0,153	1,113	0,235	8,6	1,53
BkFLT	0,13	0,194	0,674	0,126	5,2	0,65
BaPYR	0,13	0,187	1,448	0,158	11,1	0,84
BghiPL	0,13	0,129	0,628	0,129	4,8	1
IcdPYR	0,13	0,122	0,705	0,112	5,4	0,91

Les limites de quantification ne sont pas connues pour les données de 2003 mais il paraît très probable que celles de 2017 soient plus basses, au vu des avancées technologiques en l'espace de 14 ans et des résultats présentés.

En 2003, les concentrations en HAP étaient beaucoup plus importantes à l'aval de la confluence qu'à la source ; les rapports de concentrations sont compris entre 4,8 et 22,5. Ces résultats ne sont pas observés en 2017 : comme nous l'avons vu précédemment, toutes les stations situées sur le Blussans présentent une contamination du même ordre de grandeur. En 2003, il est observé une pollution nette des sédiments sur la station aval du Blussans avec un gradient de contamination amont-aval du ruisseau. Ces analyses montrent un impact des eaux de ruissellement de l'autoroute sur la qualité des sédiments du Blussans. En 2017, la pollution observée au niveau de la résurgence est comparable à celle de 2003. En revanche, sur la station aval, la pollution dans les sédiments est nettement moins importante qu'en 2003 et le gradient amont-aval de la confluence n'est pas visible (figure 33).

Les prélèvements de 2003 et de 2017 ont été réalisés dans des conditions totalement différentes. Comme en témoignent les photos de l'annexe 12, le fossé collectant les ruissellements de l'autoroute était en eau et présentait un débit important en 2003, contrairement à l'année 2017. Ainsi, les interprétations possibles par rapport à ces deux jeux de données sont établies avec prudence.

Pour la source du Blussans, beaucoup de HAP n'étaient pas quantifiables en 2003 alors que tous ont pu être quantifiés en 2017. Il est à noter que le FLT, le BbFLT, BkFLT et le BaPYR sont en concentrations plus importantes en 2017, bien que les résultats restent du même ordre de grandeur. Ces analyses montrent

donc une contamination du cours d'eau vis-à-vis des HAP dès sa source. Pour la station confluence, les résultats sont très différents. En 2003, les concentrations en HAP sont très élevées et les rapports de concentrations entre la source et la confluence sont tous importants. Le fossé de l'A36 l'autoroute était en eau lors des prélèvements et l'hypothèse d'un apport conséquent lors des prélèvements peut être émise. En 2017, les résultats sont largement inférieurs à ceux de 2003. Aucun rejet issu de l'autoroute n'a eu lieu lors des prélèvements. Le rapport entre la source et la confluence est très faible voire inversé pour la majorité des substances.

Comme en témoigne l'étude menée en 2003 et la visite de terrain de 2017, le ruisseau du Blussans a pour principale pression anthropique l'A36. Le bassin-versant du cours d'eau est situé sur une zone calcaire karstique dont le Blussans constitue l'exutoire aval du système karstique, la source du cours d'eau est donc une résurgence. En période de crues, la karstification est visible de par la formation de sources temporaires dues au trop plein des réseaux souterrains. Il est alors possible d'observer des zones d'écoulements temporaires à l'amont de l'A36 (annexe 12). De plus, la visite sur le terrain de 2017, en compagnie d'APRR, a permis de rendre compte que certains fossés drainant les eaux de ruissellements de l'autoroute s'infiltraient également en amont de l'autoroute, d'où la contamination possible de la source par l'A36.

Des traçages réalisés dans les années 1970 et en 2003, ainsi que l'inventaire spéléologique du Doubs témoignent d'un nombre important de sources et de gouffres sur cette zone (annexe 12). Ces traçages supposent qu'un certain nombre d'entre eux alimentent la résurgence du Blussans, bien que les conditions de réalisation des traçages (étiage) n'aient pas permis de constater la réapparition des traceurs directement à la source de Blussans. Au vu de ces éléments, il est donc possible que les eaux de la résurgence du Blussans aient été contaminées préalablement.

Pour synthétiser, l'impact de l'autoroute A36 diffère selon les conditions climatiques : la contamination s'effectue principalement en période pluvieuse par le fossé d'eaux pluviales autoroutières. En cas de temps favorable, ce fossé est sec, comme ce fut le cas en 2017, où la pollution à l'aval de la confluence n'était pas visible.

Un autre vecteur de contamination s'effectue au niveau des champs situés à l'amont de l'autoroute. Les visites sur le terrain ont permis de remarquer que sur le tronçon étudié, l'évacuation des eaux de ruissellement menait directement dans les champs où celles-ci s'infiltraient. Cela constituant une source de pollution différée. Bien que filtrée par le sol, une partie de la pollution peut rejoindre les eaux souterraines et la résurgence, du fait de l'important contexte karstique. Lors de la construction de l'A36, la loi sur l'eau n'était pas encore en vigueur et la mise en place de bassin de rétention n'était pas obligatoire, ce qui explique le non traitement des eaux pluviales de l'A36 dans ce secteur.

4. Bilan sur les sites clés

Les sites clés avaient pour objectifs de montrer différentes problématiques des cours d'eau vis-à-vis des HAP. Les résultats tendent cependant vers certaines similitudes, comme le fait du dépassement des NQE pour la majorité des HAP.

Concernant les eaux de surface, seule la station du Doubs à Thoraise présente des teneurs correctes, cela s'expliquant par l'effet dilution de la pollution dans ce grand cours d'eau (figure 3.9). Pour les sédiments, les quatre cours d'eau sont sujets à des teneurs importantes dépassant les normes pour la majorité des composés. Cette pollution chimique peut avoir des répercussions sur les compartiments biologiques. Afin d'avoir une idée plus précise des répercussions sur la faune aquatique, les teneurs ont également été comparées au PEC (*Predicted Effect Concentration*), concentration à laquelle un effet néfaste est observé,

et TEC (Threshold Effect Concentration), concentration seuil sous laquelle les effets indésirables sont rares, dans les sédiments (annexe 22). Il s'agit des valeurs seuils dont le dépassement peut avoir des effets néfastes sur l'environnement (Chiffre 2015). Au niveau de la somme des seize HAP, les teneurs fixées sont de 1 610 ng g⁻¹ pour la TEC et 22 800 ng g⁻¹ pour la PEC (annexe 21). Trois des stations sont supérieures à la PEC : Feschotte aval (80 415 ng g⁻¹), Feschotte amont 2 (34 622 ng g⁻¹) et Doubs à Thoraise (57 279 ng g⁻¹). Cinq stations sont situées entre la TEC et la PEC : Feschotte amont 1 (9 178 ng g⁻¹), Blussans fossé (1 962 ng g⁻¹), Blussans source (1 696 ng g⁻¹) et stations du Vaizot amont et aval (respectivement 10 347 et 3 346 ng g⁻¹). Seule la station du Blussans confluence est inférieure à la TEC avec une concentration de 1 540 ng g⁻¹. Les répercussions sur la faune ne sont donc pas négligeables, d'autant que les HAP sont des substances hydrophobes et la bioaccumulation dans les organismes est possible (Van Hoof 2001). Cette bioaccumulation est dépendante de chacun des composés ainsi que des temps d'exposition et de l'organisme prédateur (Cavalieri 1988). Un rapport de l'Ineris (2005) met en évidence que les organismes aquatiques comme les phytoplanctons, les zooplanctons, les bivalves et les gastéropodes sont sujets à des bioaccumulations importantes du fait de l'absence de systèmes enzymatiques hydrolases. Ils sont donc les premiers concernés par cette pollution. Etant à la base de la chaîne alimentaire, ces organismes sont ensuite consommés par d'autres prédateurs comme les poissons, dont les systèmes hydrolases permettent cette fois l'élimination des HAP (Santodonato 1981). Néanmoins, les travaux de Bandowe (2014) sur les poissons montrent que la bioaccumulation des HAP se fait préférentiellement dans certains tissus comme les muscles, les branchies et les tripes.

La plupart des HAP sont considérés comme toxiques, cancérigènes et mutagènes. Ils sont à l'origine de perturbations endocriniennes et de défaillances immunologiques (Lundstead 2007). Les fortes teneurs dans les cours d'eau peuvent donc conduire à des problèmes de reproduction et de mortalité de la faune. C'est le cas dans la Feschotte, où les pêches électriques réalisées ne permettent pas d'obtenir les résultats escomptés à une rivière de première de catégorie, selon la fédération pour la pêche et la protection des milieux aquatiques du Doubs.

IV. Critiques de la démarche par analyse SWOT

L'analyse SWOT (SWOT : acronyme anglais de Strengths :forces), Weaknesses : faiblesses, Opportunities : opportunités) et Threats : menaces) permet de réaliser d'une part, un diagnostic interne avec les forces et les faiblesses introduisant des facteurs propres à la réalisation d'un travail (ce sont les atouts et les obstacles internes de celui-ci), et d'autre part, un travail externe, combinant les opportunités qui sont des situations externes procurant des avantages et les menaces procurant une situation défavorable (www.lescahiersdelinnovation.com).

Interne	Forces	Faiblesses
	<ul style="list-style-type: none"> - base de données importante ayant permis d'analyser l'ensemble de la région BFC - utilisation de logiciels robustes et fiables : Excel, R et QGis - bon encadrement de professionnels (Agence de l'Eau RMC et université de Bourgogne Franche-Comté) - acquisition et réalisation des méthodes statistiques en autonomie en s'appuyant sur de nombreux articles scientifiques 	<ul style="list-style-type: none"> - la période du stage de 6 mois corrélée à une grande base de données n'a permis qu'une première exploitation de ces dernières - les logiciels de base de données n'ont pas été utilisés - focalisation sur les stations les plus contaminées du fait de la multiplicité des données - appréhension des contaminations des eaux de surface en concentrations et non en flux - la matrice eaux souterraines n'a pas pu être prise en compte, par manque de temps - les méthodes appliquées pour la recherche des sources requièrent des difficultés d'interprétations
Externe	Opportunités	Menaces
	<ul style="list-style-type: none"> - étude des données d'Atmo Franche-Comté - étude des données de l'AERM - rencontres et échanges avec de nombreux acteurs du domaine de l'eau (EPTB, DREAL, APRR, Atmo-FC, chambres agricultures, SAMU de l'environnement et AAPPMA) - bibliographie très importante 	<ul style="list-style-type: none"> - d'autres matrices restent à étudier comme les sols et les zones d'épandage de boues de STEU - les prélèvements n'ont été effectués que sur une période estivale

Conclusions et perspectives

La présente étude a permis de réaliser un état des lieux de la contamination par les HAP des cours d'eau de Bourgogne Franche-Comté, de comparer la situation régionale avec d'autres régions, d'évaluer les sources de contamination et d'étudier les variations temporelles. Afin de répondre à ces objectifs, les HAP ont été ainsi étudiés sur plusieurs échelles spatiales.

Les recherches bibliographiques au niveau national ont montré que la zone N-NE du pays était particulièrement touchée et notamment la zone Nord du bassin RMC, occupée par la Bourgogne Franche-Comté. Les modélisations atmosphériques sur les émissions et les retombées de ces particules fines auxquelles sont associées les HAP substances mettent en cause les pays frontaliers de la France, ces derniers ayant de fortes consommations de charbons et de bois. Sous l'impulsion des vents dominants, le transport longue distance des HAP a un impact sur les fortes teneurs retrouvées dans les milieux aquatiques de l'Est de la France. Ces substances associées à des particules légères peuvent être transportées sur de très longue distance, lointaine de leur émission d'origine. Sur cette hypothèse, il est donc possible que les fortes émissions des pays situés à l'Est de la France soient à l'origine d'une partie de la contamination des cours d'eau français, et à fortiori, des cours d'eau les plus proches de la frontière, comme les régions Grand-Est et Bourgogne Franche-Comté. Les retombées atmosphériques se font également préférentiellement sur des zones d'obstacles, comme les reliefs, ce qui s'observe pour le Massif Central par exemple, et s'amenuisent au fil de la distance. Plus une zone est proche de la source d'émission, plus elle peut être contaminée par un panel de particules et plus la pollution sera importante. A contrario, plus la zone sera éloignée, plus la contamination sera liée aux particules fines et sera moins importante.

Ces découvertes nous ont menés à effectuer un comparatif entre ces deux régions. Sur le compartiment eaux de surface, la région Grand-Est est globalement plus contaminée que la Bourgogne Franche-Comté. Des variations départementales sont visibles, indiquant qu'ajoutées au transport longue distance, des émissions locales sont à l'origine de la pollution des cours d'eau. Il en est de même pour la région Bourgogne Franche-Comté où des analyses plus approfondies sur la matrice sédiment montrent que les origines de la pollution sont multiples. A cette échelle d'étude, les principales zones de contamination sont les agglomérations urbaines et l'étude des corrélations montrent que plus la densité d'un bassin versant est importante, plus les concentrations en HAP sont élevées. Les sources de pollution en sont d'autant plus importantes. D'ailleurs, les ratios et ACP réalisés indiquent tous une origine pyrolytique mixte : le chauffage domestique et les particules de poussières provenant des routes et des zones urbaines constituent des sources principales de pollution. Si des variations interannuelles ne sont pas visibles à l'échelle des années étudiées, des variations saisonnières apparaissent, montrant que les eaux des cours d'eau sont plus contaminées en HAP en hiver qu'en été. Ces variations sont également observées au niveau atmosphérique, mettant alors en avant le chauffage domestique comme principale source de pollution. En BFC, des travaux portant sur les modélisations et retombées des HAP sont en cours d'élaboration dans la structure Atmo-FC. Ces études sont aujourd'hui indispensables pour mieux comprendre les transports, les zones de retombées de ces substances et les mécanismes de transfert dans les eaux superficielles et souterraines.

Des recherches plus locales ont été menées à partir des données disponibles sur le Doubs et à partir d'investigations sur le terrain sur la Feschotte, le Vaizot et le Blussans. A l'échelle du Doubs, le cours d'eau ayant un linéaire de plusieurs centaines de kilomètres, les résultats et études antérieures montrent une contamination globale du bassin versant avec des sources variées allant de la forte consommation de bois

en raison du climat froid, du revêtement routier, des industries et d'autres sources suspectées comme l'épandage des boues de station d'épuration. Ces fortes pollutions sont d'autant plus préoccupantes que le Doubs circule sur un plateau très karstique facilitant la propagation de la pollution. Concernant les trois autres cours d'eau, les bassins versants, de taille réduite, ont permis une recherche plus exhaustive des sources de contamination. Pour la Feschotte, les anciennes activités au niveau de l'un de ses affluents provenant de Fêche l'Eglise sont fortement suspectées. Bien que des travaux de dépollution aient été menés ces dernières années, des études avaient montré de fortes pollutions vis-à-vis des HAP. Pour le Vaizot, les fortes concentrations atmosphériques retrouvées dans le bassin versant de ce ruisseau semblent imputables à la chaudière à biomasse située à proximité immédiate du cours d'eau et de la station de suivi de la qualité de l'air. Malgré l'échelle réduite de ces deux cours d'eau, les sources de pollution sont encore multiples et restent à l'état d'hypothèses. Quelques investigations complémentaires permettraient de préciser les sources de contamination : analyses supplémentaires sur les affluents de la Feschotte ; déplacer la station de suivi atmosphérique de Nancray. Concernant le Blussans, l'impact de l'autoroute n'étant pas négligeable, l'EPTB, l'Agence de l'Eau, la Mairie de Blussans ainsi que la société autoroutière se sont mobilisés et recherchent actuellement des solutions de traitement des eaux pluviales.

Pour finir, l'appréhension des HAP doit se faire sur différentes échelles : l'échelle nationale voire européenne pour prendre en compte les sources de contaminations extra-nationales et régionales ; à l'échelle locale, où des sources spécifiques sont considérées. Du fait de leur caractère ubiquiste, leur étude doit se faire conjointement avec l'ensemble des compartiments afin d'évaluer les interactions entre le compartiment atmosphérique et les milieux aquatiques.

Cette étude ouvre de nombreuses perspectives intéressantes à la fois pour le compartiment aquatique, atmosphérique et sol. La liste des propositions est la suivante :

- établir les liens entre les eaux de surface et les eaux souterraines ; afin de mettre en évidence un éventuel transfert ;
- prendre en considération non seulement les concentrations mais également les flux ;
- continuer les analyses sur la Feschotte et ajouter des stations de mesure sur ses affluents ;
- poursuivre les analyses sur les sites clés, notamment en période hivernale et sur une période plus longue (deux ans) afin de mettre en évidence les variations temporelles ;
- réaliser une étude sur les transferts des HAP via les eaux de ruissellement des routes et autoroutes, et les eaux pluviales ;
- continuer à étudier la complémentarité entre les compartiments air et eau afin de permettre une meilleure quantification des transferts eau-air ;
- quantifier les apports de HAP dans les eaux issues des sols (champs agricoles, prairies de fauches, champs avec épandages de boues de stations d'épuration). On pourrait par exemple effectuer des mesures de HAP dans les lysimètres pour appréhender les transferts sol/eau.

Concernant les leviers d'action il serait intéressant de réaliser un état de l'art sur les systèmes de traitement des HAP existants. Par exemple, évaluer les différents systèmes de traitement des eaux de ruissellement des routes et autoroutes (lagunes, bassin de rétention...).

Bibliographie

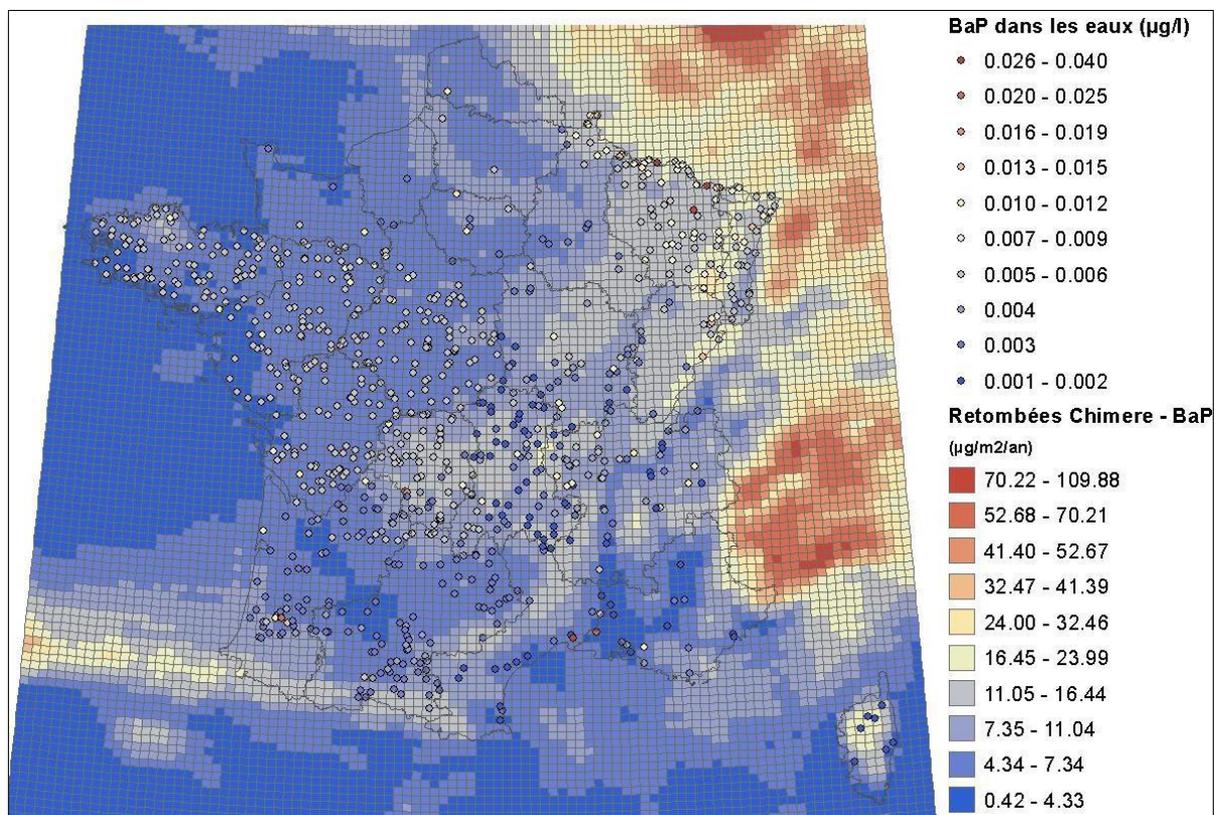
- Albinet A., 2015. Guide méthodologique pour la surveillance des hydrocarbures aromatiques polycyclique dans l'air ambiant et dans les dépôts. *Laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air*, 68p
- Allen J.O., Dookeran N.M., Smith K.A., 1996. Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts, *Environmental Science & Technology* 30,1023–1031.
- Bandowe B.A., 2014. Polycyclic aromatic compounds (PAHs and oxygenated PAHs) and trace metals in fish species from Ghana (West Africa): Bioaccumulation and health risk assessment. *Environment International* 65, 135-146.
- Blanchard M., Teil M.J., Guigon E., Larcher-Tiphagne K., Ollivon D., Garban B., Chevreuil M., 2007. Persistent toxic substance unputs to the river Seine basin (France) via atmospheric deposition and urban sludge application, *Science of the Total Environment* 375, 232-243.
- Botta F., Ughetto E., LeozGarzandia E., 2014. Origine des HAP dans des milieux aquatiques : Bilan des méthodes d'identification des sources applicables au domaine de l'eau et premier choix des profils caractéristiques appropriés. *Office nationale des eaux et des milieux aquatiques*, 46p.
- Bour O., Rollin C., Baroudi H., Garcia M., Emonet A., Bues M.A., Le Thiez P., Blondel T., Schwartz J., Ben Slimane F., 2014. Hydrocarbures aromatiques polycycliques. Données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines. *INERIS*, 8p.
- Bourcereau L., Binet P., Chiapusio G., Euvrard M., Gilbert D., 2004. Accumulation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sédiments de la rivières Doubs. *Rapport Université de Franche-Comté*, 57p.
- Brandt HCA., de Groot PC., 2001. Aqueous leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from bitumen and asphalt. *Water research* 35, 4200-4207.
- Bryselbout C., 1998. Effets de proximité des autoroutes, cas des émissions d'hydrocarbures aromatiques polycycliques. *Rapport de DEA, Institut National Polytechnique de Lorraine*, 33p.
- Cavaliere E., Rogan E., Cremonesi P., Higginbotham S., Salmasi S., 1988. Tumorigenicity of 6-halogenated derivatives of benzo(a)pyrene in mouse skin and rat mammary gland. *Journal of Cancer Research Clin Oncology* 114, 10-15.
- Cuinet et Reile., 2002-2014. Etude préalable à la définition d'un programme d'aménagement et de gestion du ruisseau des Combes. *Cabinet Cuinet et Reile*, 24p.
- Chung N., Alexander M., 1999. Effect of concentration on sequestration and bioavailability of two polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology* 33, 3605–3608.
- Chiffre A., Degiorgi F., Morin-Crini N., 2015. PAH occurrence in chalk river systems from the Jura region (France). Pertinence of suspended particulated matter and sediment as matrices for river quality monitoring. *Environnement Science Pollution Research* 22, 17486-17498.

- CITEPA., 2003. Estimation des émissions de polluants liées à la combustion du bois en France. *Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique*, 111p.
- Deng W., Li X.G., Li S.Y., 2013. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-pin River, Taiwan. *Water Resources* 38, 1733-1744.
- Dumanoglu Y., Gaga E.F., Gungormus E., Sofuoglu S.C., Odabasi M., 2017. Spatial and seasonal variations, sources, air-soil exchange, and carcinogenic risk assessment for PAHs and PCBs in air and soil of Kutahya, Turkey, the province of thermal power plants. *Science of The Total Environment* 580, 920–935.
- Duranton N., et al., 2010. Diagnostic initial de pollution, site attenant à l'ancienne Usine du Gros pré Etablissement Japy à Dampierre les Bois (25). *Communauté d'agglomération du pays de Montbéliard*, 163p.
- Faccendini J.P., 1995. Caractérisation d'une pollution des sols granulaires par des hydrocarbures issus de la pyrolyse de la houille. *Ecole nationale des ponts et chaussées*, 190p.
- Grimalt J.O., Van Drooge B.L., Ribes A., Fernández P., Appleby P., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbon composition in soils and sediments of high altitude lakes. *Environmental Pollution* 131, 13–24.
- Hébrard-Labit C., Meffray L., 2004. Comparaison des méthodes d'analyses des ETM et des HAP dans les sols et les végétaux. *Centre d'études sur les réseaux, les transports, l'urbanisme et les constructions publiques*, 120p.
- Hoenner V., 2006. Evaluation de la pollution par les HAP et les métaux lourds en Alsace. *ASPA*, 43p.
- Joner E. J., Corgié S.C., Amellal N., Leyval C., 2002. Nutritional constraints to degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in a simulated rhizosphere. *Soil Biology and Biochemistry* 34, 859–864.
- Jouannin F., 2004. Etude de la mobilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques contenus dans un sol industriel pollué. *Institut national des sciences appliquées de Lyon*, 210p.
- Kanzari F., Syakti A.D., Asia L., Malleret L., Mille G., Jamoussi B., Abderrabba M., Doumenq P., 2014. Distributions and sources of persistent organic pollutants (aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and pesticides) in surface sediments of an industrialized urban river (Huveaune), France. *Science Total Environnement* 478, 141-151.
- Khalili N.R., Scheff P.A., Holsen T.M., 1995. PAH source fingerprints for coke oven, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environnement* 29, 533-542.
- Leoz Garziandia E., 2000. Hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant - Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air. *Rapport INERIS*, 52p.
- Létinois L., Malherbe L., 2012. Etude des relations entre les concentrations de HAP dans les cours d'eau et les sources atmosphériques de HAP. *Rapport INERIS*, 37p.
- Li W.H., Tian Y.Z., Shi G.L., Guo C.S., Li X., Feng Y.C., 2012. Concentrations and sources of PAHs in surface sediments of the Fenhe reservoir and watershed, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 75, 198-206.

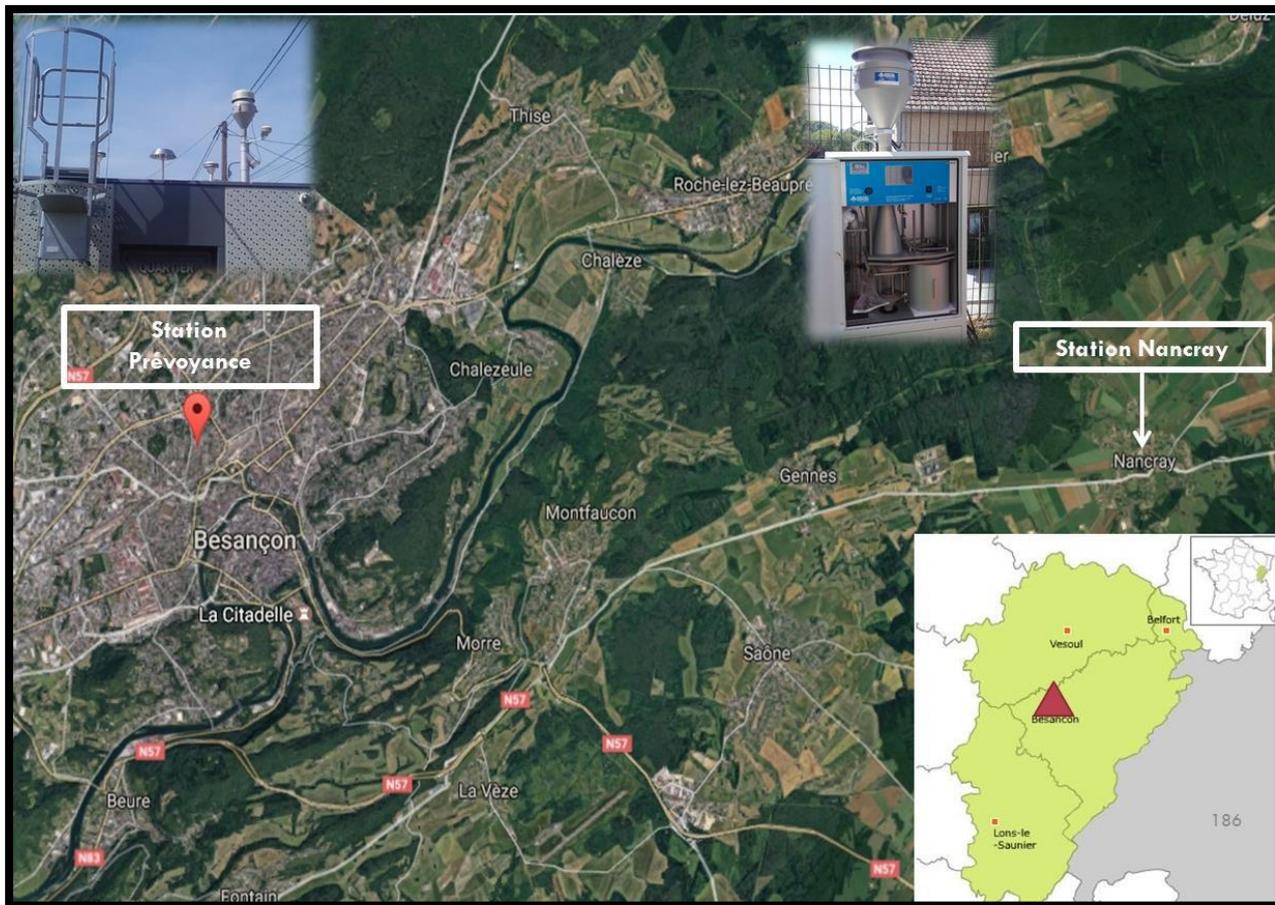
- Lundstedt S., White P.A, Lemieux C.L., 2007. Sources, fate and toxic hazards of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated sites. *A Journal of the Human Environment* 36, 475-485.
- Morin-Crini N., Druart C., Amiot C., Gimbert F., Chanez E., Crini G., 2014. Towards a convenient procedure to characterize polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments receiving industrial effluents. *Pollution Effect Control* 3-1.
- Morin-Crini N., Druart C., Amiot C., Gavaille S., Crini G., 2015. Discharge waters: determination of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) levels by a GC-MS/MS method. *Environment Engineering Management* 114, 1195-1202.
- Naccari C., Cristani M., Giofre F., Ferrante M., Siracusa L., Trombetta D., 2011. PAHs concentration in heat-treated milk samples. *Food Research International* 44, 716-724.
- Rogge WF., Hildemann LM., Mazurek MA., Glen R., 1993. Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust tire debris and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. *Environnement Science Technologie* 27, 1892-1904.
- Santodonato J., Howard P., Basu D., 1981. Health and ecological assessment of polynuclear aromatic hydrocarbons. *Pathotax Publication Park Forest South, Illinois*, 364p
- Shi G.L., Li X., Feng Y.C., Wang Y.Q., Wu J.H., Li J., Zhu T., 2009. Combined source apportionment, using positive matrix factorization, chemical mass balance and principal component analysis/multiple linear regression/chemical mass balance models. *Atmospheric Environment* 43, 2929-2937.
- Shi G.L., Zeng F., Li X., Feng Y.C., Wang Y.Q., Liu G.X., Zhu T., 2011. Estimated contributions and uncertainties of PCA/MLRCMB results: source apportionment for synthetic and ambient datasets. *Atmospheric Environment* 45, 2811-2819.
- Thurston G.D., Spengler J.D., 1985. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston. *Atmospheric Environment* 19, 9-25.
- Tomaz S, Shahpoury P., Jaffrezo J.L., 2016. One-year study of polycyclic aromatic compounds at an urban site in Grenoble (France): Seasonal Variations, Gas/Particle Partitioning and Cancer Risk Estimation. *Science of The Total Environment* 565: 1071–1083.
- Van Hoof P.L., Kukkonen J.V., Landrum P.F., 2001. Impact of sediment manipulation on the bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons from field-contaminated and laboratory-dosed sediments by an oligochaete. *Environment Toxicology Chemistry* 20, 1752-1761.
- Vessigaud S., 2007. Re-mobilisation des hydrocarbures aromatiques polycycliques de terres industrielles de cokerie et mécanismes impliqués dans le "vieillessement" du fluoranthène. *Institut national polytechnique de Lorraine*. 264p.
- Wu S. P., Tao S., Xu F.L., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons in dustfall in Tianjin, China. *Science of The Total Environment* 345, 115–126.
- Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R. H., Goyette D., Sylvestre S., 2002. PAHs in the Fraser river basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33, 489-515.

Annexes

Annexe 1. Corrélation entre les retombées atmosphériques et les cours d'eau



Annexe 2. Localisation des stations de mesure fixes des HAP atmosphériques



Annexe 3. Les normes réglementaires des HAP

Tableau 6 : les 33 substances prioritaires de la DCE et valeurs NQEs associées (arrêté du 25 janvier 2010)

Nom de la substance prioritaire	NQE-MA ^a ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	NQE-CMA ^b ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Nom de la substance prioritaire	NQE-MA ^a ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	NQE-CMA ^b ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Alachlore	0,3	0,7	Plomb et ses composés	7,2	s.o.
Anthracène	0,1	0,4	Mercurure et ses composés	0,05	0,07
Atrazine	0,6	2	Naphthalène	1,2	s.o.
Benzène*	8	50	Nickel et ses composés	20	s.o.
Diphényléthers bromés	0,0002	s.o.	Nonylphénol (4-nonylphénol)	0,3	2
Cadmium	0,2		Octylphénol (4-(1,1',3,3'-tétraméthylbutyl)-phénol)	0,01	s.o.
Tétrachlorure de carbone	12	s.o.	Pentachlorobenzène	0,0007	s.o.
Chloroalcanes C10-C13	0,4	1,4	Pentachlorophénol	0,4	1
Chlorfenvinphos	0,1	0,3	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	s.o.	s.o.
Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos)	0,03	0,1	Benzo(a)pyrène	0,05	0,1
Pesticides cyclodiènes:			Benzo(b)fluoranthène	$\Sigma = 0,03$	s.o.
Aldrine	$\Sigma = 0,005$	s.o.	Benzo(k)fluoranthène		
Dieldrine			Benzo(g,h,i)perylène	$\Sigma = 0,002$	s.o.
Endrine			Indeno(1,2,3-cd)pyrène		
Isodrine			Simazine	1	4
DDT total	0,025	s.o.	Tétrachloroéthylène	10	s.o.
para-para-DDT	0,01	s.o.	Trichloroéthylène	10	s.o.
1,2-dichloroéthane*	10	s.o.	Composés du tributylétain (tributylétain-cation)	0,0002	0,0015
Dichlorométhane*	20	s.o.	Trichlorobenzènes	0,4	s.o.
Di(2-ethylhexyl)phtalate (DEHP)	1,3	s.o.	Trichlorométhane*	2,5	s.o.
Diuron	0,2	1,8	Trifluraline	0,03	s.o.
Endosulfan	0,0005	0,004			
Fluoranthène	0,1	1			
Hexachlorobenzène	0,01	0,05			
Hexachlorobutadiène	0,1	0,6			
Hexachlorocyclohexane (Lindane)	0,002	0,02			
Isoproturon	0,3	1			

* Substances volatiles, non pertinentes pour le milieu aquatique.

^aNQE exprimée en valeur moyenne annuelle, et, ^bNQE exprimée en concentration maximale admissible

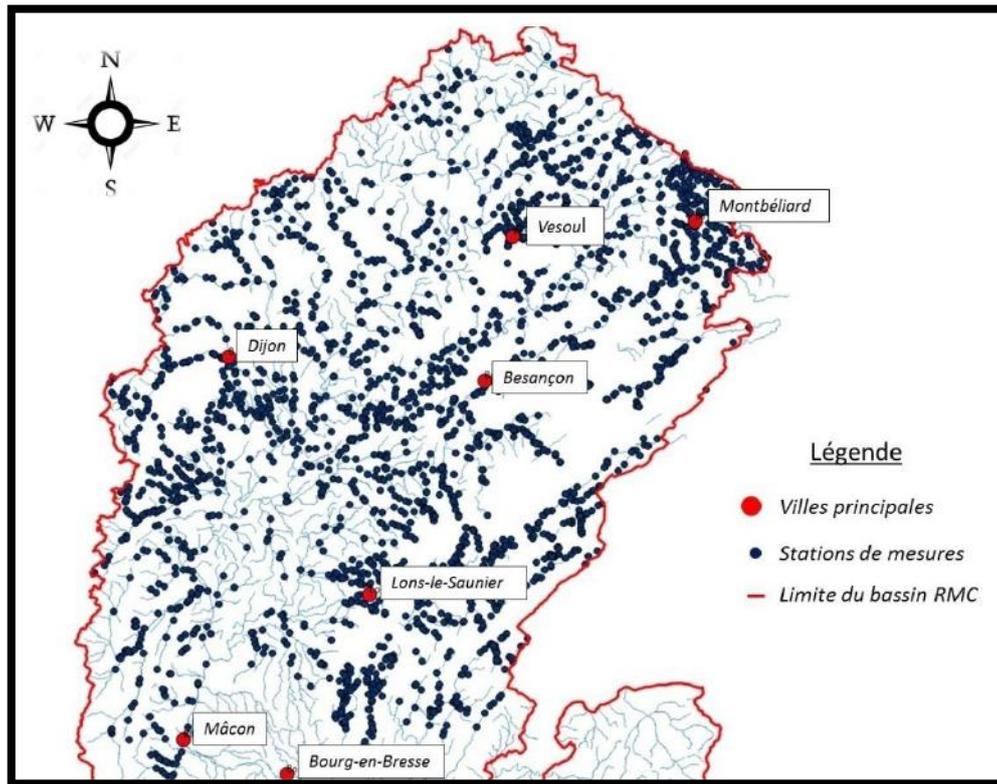
Tableau 7 : NQE provisoires issues de la DCE pour les HAP dans les sédiments (Sila, 2009)

HAP	Valeur seuil sur sédiments
BaPYR	7600
BbFLT	170
BghiPL	140
BkFLT	14
IcdPYR	560
ANT	34
FLT	83

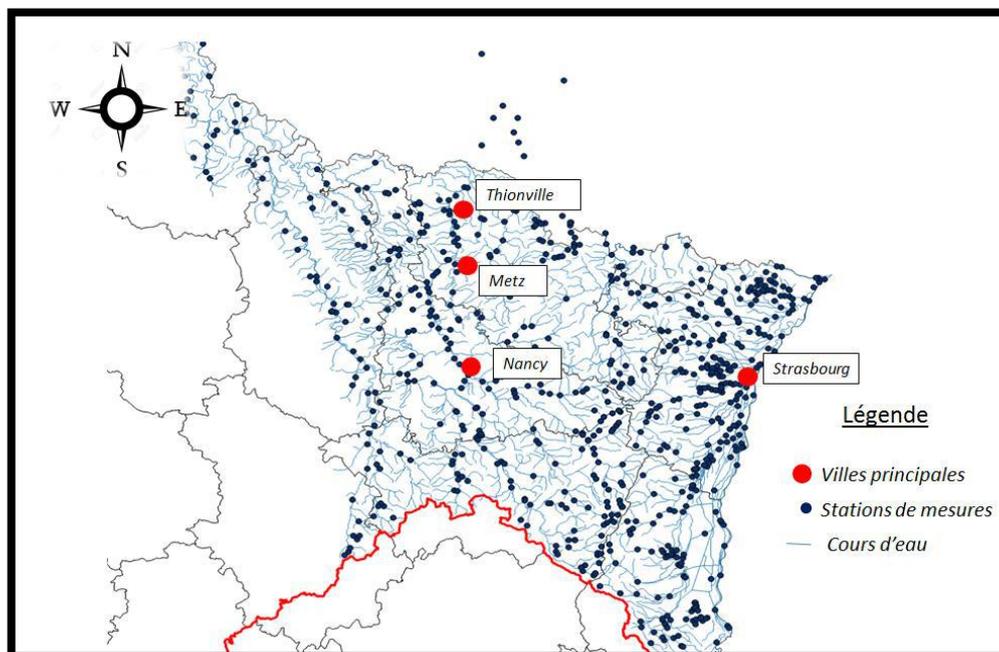
Tableau 8 : surveillance minimale de la qualité de l'air, selon Atmo-FC

HAP	Réglementation
BaPYR	1 ng m ³
BaANT ; BbFLT ; BjFLT ; BkFLT ; dBahANT ; IcdPYR	-

Annexe 4. Stations de mesure en BFC



Annexe 5. Stations de mesure du bassin RM



Annexe 6. Méthode de calcul des concentrations cumulées et détermination des classes de contamination

Le calcul de la concentration cumulée moyenne propre à chacune des stations a été déterminé selon les étapes suivantes :

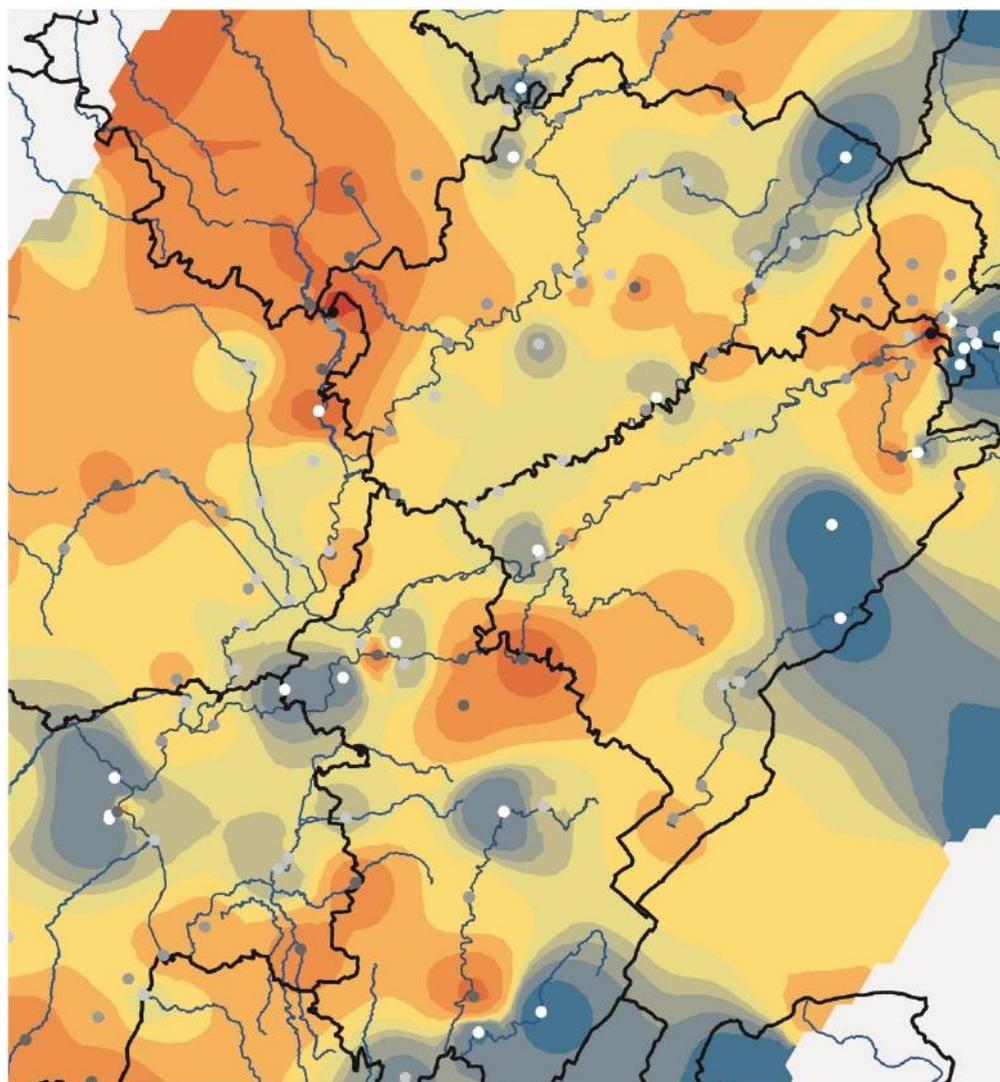
- Homogénéisation des données : méthode d'analyse, uniformisation des unités, laboratoire.
- Pour chaque station, calcul de la concentration moyenne de chaque HAP individuellement sur la période 2011-2016. Pour ce faire, les valeurs < LQ ont été admises comme la LQ/2.
- Les concentrations moyennes obtenues pour chaque substance ont été sommées afin d'obtenir une concentration cumulée moyenne propre à chacune des stations

Tous les calculs ont été réalisés sur Microsoft Excel par la réalisation de tableaux croisés dynamiques. Cette méthode a été appliquée pour les eaux de surface et les sédiments dans l'objectif de déterminer les classes de contamination et les 30 stations plus contaminées.

Pour déterminer les classes de contamination, la méthode suivante a été appliquée :

- Application de la méthode établie par le siège de l'AERMC : 5 classes de contamination
 - 10 % plus contaminée : très forte contamination
 - 10 % moins contaminée : très faible contamination, dans notre cas, il s'agit des stations dont les concentrations sont systématiquement inférieures aux limites de quantification
 - Le nombre de station restant est divisé en trois classes égales : forte, moyenne et faible contamination
- A noter que pour les eaux de surface, les classes ont été réalisées à partir des stations RM et BFC mélangées.

Annexe 7. Carte d'interpolation spatiale selon la méthode inverse distance sur les concentrations cumulées de HAP sur la période 2011-2016. Réalisation par V. Fister (EPTB) à partir des données de l'Agence de l'Eau RMC



Légende

**ESU_HAP_RMC
conc cumul**

- 0,000000 - 0,026087
- 0,026088 - 0,060012
- 0,060013 - 0,094649
- 0,094650 - 0,158469
- 0,158470 - 0,302267

Prediction Map

[ESU_HAP_RMC] [conc cumul]

Filled Contours

- 0 - 0,021850084
- 0,021850084 - 0,035647582
- 0,035647582 - 0,044360177
- 0,044360177 - 0,04986185
- 0,04986185 - 0,056574446
- 0,056574446 - 0,072371944
- 0,072371944 - 0,094222028
- 0,094222028 - 0,128824401
- 0,128824401 - 0,183621639
- 0,183621639 - 0,2704

Annexe 8. Méthode de détermination des 30 stations

Après l'obtention des concentrations cumulées moyennes des stations, des classements par matrice ont été réalisés. Pour les eaux de surface et les sédiments : classement quantitatif (concentration) et qualitatif (nombre de substances par prélèvement). Le choix des stations les plus contaminées est porté sur les stations appartenant aux classes de contamination très forte et forte à la fois dans les eaux de surface et dans les sédiments. Les stations n'ayant pas assez de prélèvements ont été retirées (moins de deux années de suivi, donc moins de 10 prélèvements dans les eaux de surface et 2 dans les sédiments). Sélection de 17 stations :

Stations	ESU Qualitatif	ESU quantitatif	Nombre de prélèvements	Sédiments qualitatif	Sédiments quantitatif	Nombre de prélèvement
Allan à Bart	x	x	40	x	x	5
Feschotte à F. Châtel	x	x	39	x	x	6
Vallière à Savigny en Revermont	x	x	48	x	x	6
Thalie à Saint-Rémy	x	x	38		x	6
Doubs à Morteau	x		43	x	x	6
Douce à Bermont	x	x	12		x	2
Denante à Davayé	x	x	15		x	4
Durgeon à Vesoul		x	37	x	x	6
Savoureuse à Belfort		x	24		x	2
Furieuse à la Chapelle sur F.		x	22		x	4
Loue à Mouthier Haute-Pierre		x	24		x	5
Bourbeuse à Froidefontaine		x	30		x	4
Vingeanne à Saint-Maurice sur V.	x		30		x	4
Bièvre à Brazey en Plaine	x		35	x		5
Saône à Scey-sur-Saône et SA.	x		36		x	5
Cuisance à Vadans		x	26	x		6
Meuzin à Cougengoux	x		48	x		6

Afin de porter le nombre de station à 30, les flux journaliers ont été intégrés (calculés grâce aux concentrations et aux débits à une date précise), ex : à J1(13 février 2011) on a C1 et Q1 donc $F1 = C1*Q1$. Détermination des flux journaliers max → classement des stations les plus contaminées → retrait des stations ayant moins de 3 flux max référencés et des stations déjà sélectionnées (17 stations) → 13 stations restantes. Les 13 stations sont répertoriées dans le tableau suivant :

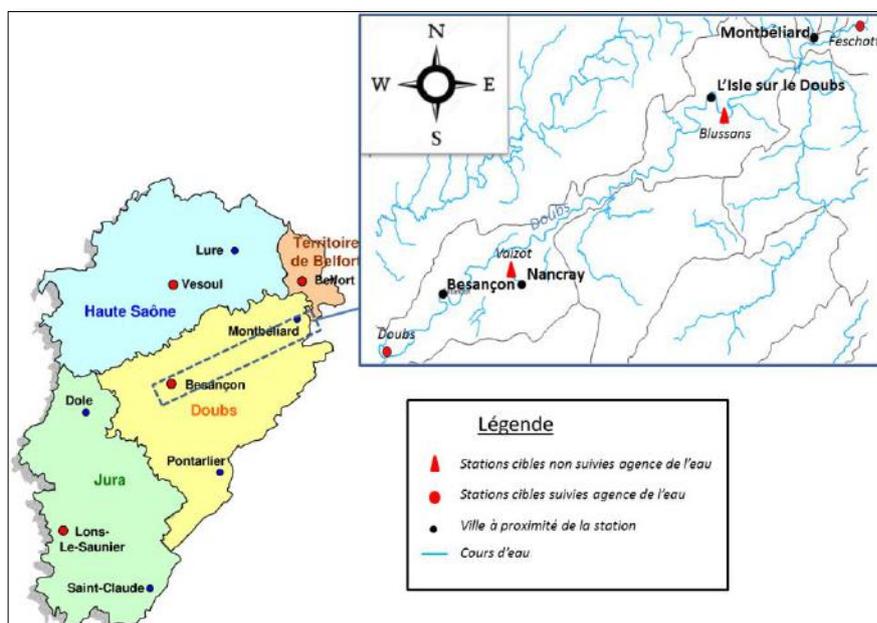
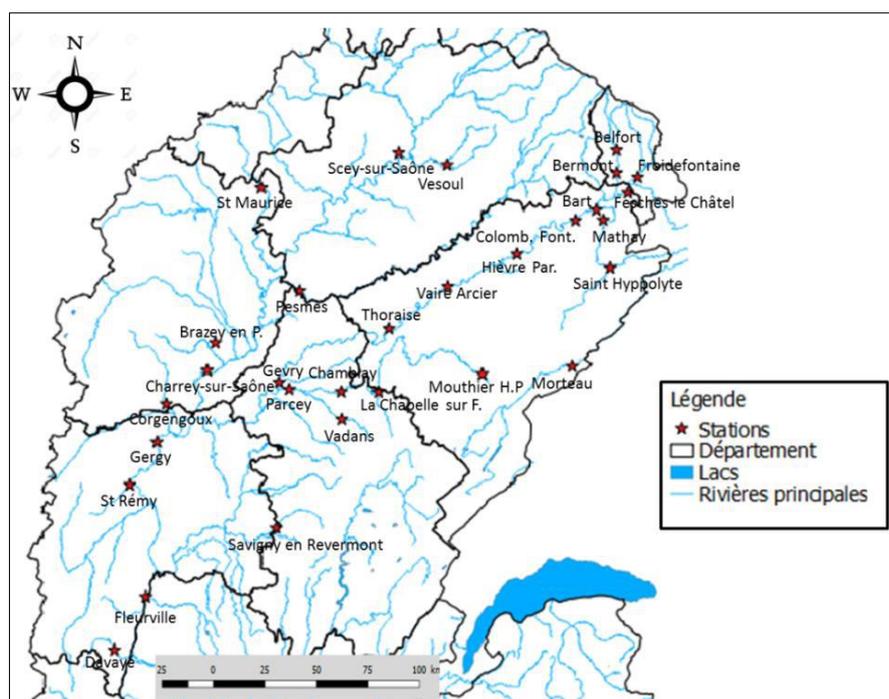
Stations	Nombre de flux référencés parmi les plus 10 % plus élevés
Saône à Fleurville	19
Saône à Gergy	19
Doubs à Vaire-Arcier	5
Loue à Parcey	4
Doubs à Thoraise	11
Ognon à Pesmes	3
Doubs à Gevry	7
Dessoubre à Saint-Hyppolyte	3
Doubs à Hyèvre Paroisse	8
Doubs à Colombier-Fontaine	16
Saône à Charrey sur Saône	17
Doubs à Mathay	10
Loue à Chamblay	5

Concernant le calcul des débits, la méthode utilisée est celle décrite dans le rapport de l'ONEMA (2015) inspirée de Andréassian (2012). Elle consiste à transposer directement le débit d'une station voisine avec un ajustement correspondant au ratio des surfaces respectives de bassin selon la formule suivante :

$$Q_{\text{non jaugé}} = Q_{\text{voisin jaugé}} \times \frac{S_{\text{non jaugé}}}{S_{\text{voisin jaugé}}}$$

L'ensemble des surfaces des bassins versants était connu dans les données de l'Agence de l'Eau.

Annexe 9. Localisation des 30 stations et des stations cibles



Annexe 10. Détermination des sources par la méthode des ratios

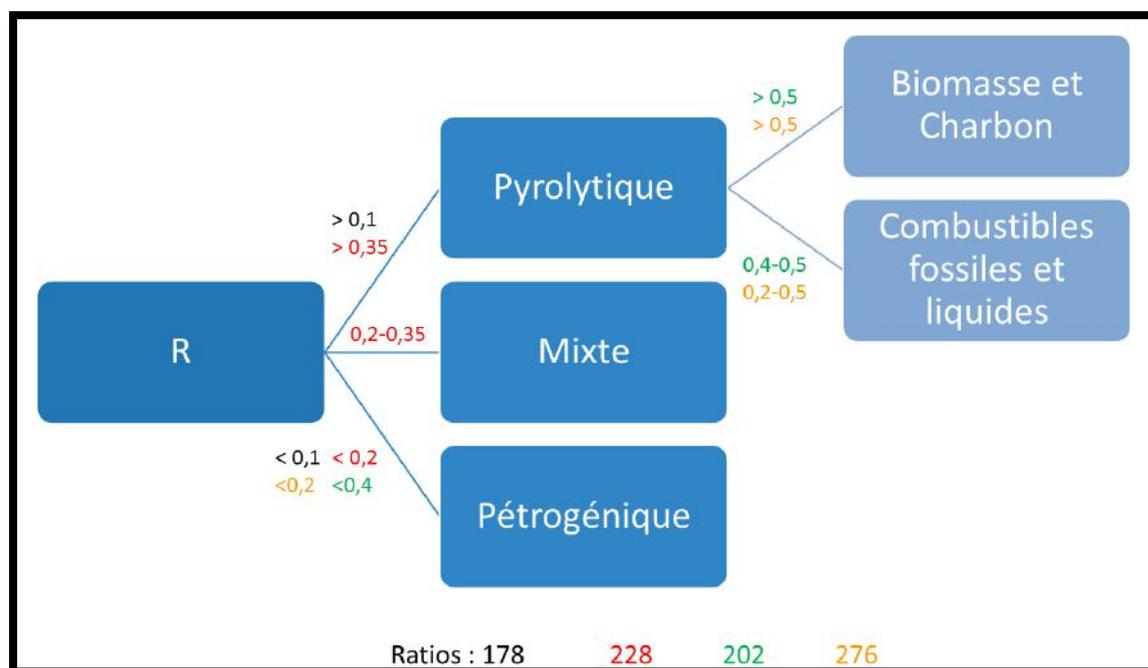
La méthode des ratios est largement utilisée lors de la recherche des sources de HAP (Yunker 2002). Elle peut être appliquée sur différentes matrices. Dans notre cas, les valeurs des eaux de surface étant pour de nombreux composés inférieures au LQ, il a été fait le choix de travailler sur les sédiments.

Cette méthode est basée sur la différence d'enthalpie de formation des substances (chaleur nécessaire à la formation). Il est possible de distinguer deux « types de HAP » :

- Les cinétiques correspondent aux HAP légers (< 3 cycles aromatiques), ce sont les moins stables, ils se forment à basse température et sur un laps de temps élevé, leur enthalpie de formation est faible.
- Les thermodynamiques sont les HAP lourds, très stables, dont la formation est le fruit d'un fort apport énergétique (comme les processus de combustion). Ils ont une forte enthalpie de formation.

Les ratios sont calculés uniquement avec des composés de même masse, l'objectif étant de pallier aux différences physico-chimiques (volatilité, coefficient de partage, solubilité...).

Dans notre cas, quatre ratios différents peuvent être appliqués grâce aux valeurs de huit HAP dits parents. Deux ratios permettent la distinction entre les sources pétrogéniques et pyrolytiques, deux autres permettent la distinction entre les sources pyrolytiques (biomasse et charbon ou combustibles fossiles liquides) et pétrogéniques. La figure 46 permet d'illustrer l'utilisation de ces ratios.



Annexe 11. La Feschotte et études antérieures

Etude menée par PMA sur la zone du Moulin (anciennes entreprises Japy).

En 1806, la famille Japy achète la zone du parc du Moulin pour la transformer en manufacture. A partir de 1889-1890, le site est appelé usine du Gros Pré, elle est destinée principalement à l'émaillerie. En 1955, la société Japy se divise en quatre secteurs : mécanographie, électromagnétique, visserie-boulonnerie et équipement ménager. A cette époque, les archives déclarent que des approvisionnements en huiles solubles, insolubles, d'emboutissage ont lieu ainsi que des combustibles (fuel, houilles grasses de chaudières, houille maigre pour gazogène, coke et anthracite). L'ensemble des sites de stockage ne sont pas connus. Plusieurs installations relèvent de la nomenclature des installations classées, notamment des dépôts aériens de fuel, ainsi que des installations de combustion.

Le site Basias a permis l'extraction des principaux sites pouvant être à l'origine d'une pollution en HAP, soit des réservoirs aériens de fuel. En 1967, des zones de dépôts provenant de canalisations sont observées dans la zone humide ; en 2017 ces zones de dépôts sont toujours présentes et empêchent la repousse de la végétation. D'après Basias, les sources potentielles de pollution sont entre autres les dépôts de liquides inflammables (par les réservoirs) et les processus de combustions (chaudières et fours de cuisson). Les cuves aériennes de fuel sont susceptibles d'avoir polluées les effluents de l'usine et les sols.

D'après l'étude réalisée par PMA, dans les sols, les résidus des effluents d'émail contiennent des teneurs en hydrocarbures supérieures aux teneurs des déchets inertes (dont les HAP). Les zones d'alluvions fortement impactées se situent au droit des déversements des effluents, les HAP ont été retrouvés en teneurs modérées. Dans les eaux de surface, les HAP sont détectés mais ne sont pas présents en concentrations alarmantes, il est à noter que les prélèvements dans les eaux de surface ont eu lieu sur l'ancien bras de la Feschotte qui, suite à des travaux de restauration menés en 2012, traverse aujourd'hui une zone différente.

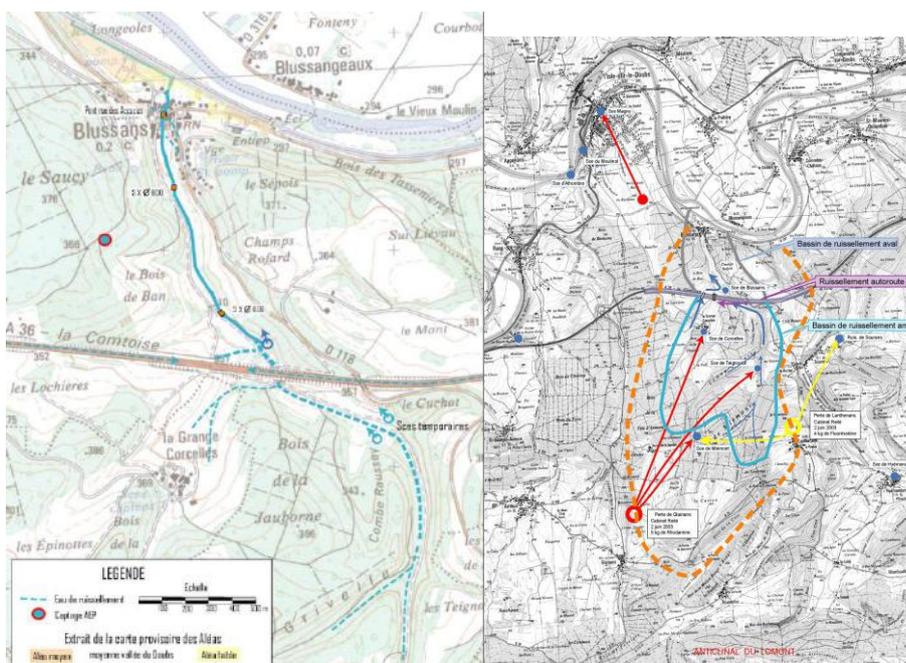
Annexe 12. Blussans versant et études antérieures

Etudes menées en 2003 par les Cabinets Reile et Cuinet

Photographie des conditions climatiques de l'arrivée d'eau au niveau de la station confluence et à l'amont de l'aurooute en 2003 (a,c et d-cabinet Reile et Cuinet) et en 2017 (b- photo personnelle)



Résultats des traçages réalisés, localisation des eaux de ruissellements en période de crues (a) et du bassin versant de la source du Blussans (b) (source : Cabinet CUINET et REILE, 2003)



Résultats de l'inventaire spéléologique

BLUSSANS

Gouffre N° 1 du Bois de Miémont:

922,320 x 275,000 x 410

Dév.: 10 m Dén.: - 12 m

Callovien

Dans le fond de la combe située à gauche du chemin de terre qui relie la ferme de la Verrière à BLUSSANS et à une centaine de mètres de celui-ci. Un entonnoir de 6 m de diamètre, profond de 4 m, s'ouvre sur un à-pic de 4 m arrosé par un petit ruisseau issu de la combe oxfordienne. Au fond, un toboggan de souches et branchages amène à une petite salle de 3 m de diamètre à moins 12 m. Lui fait suite une galerie basse sous un plafond instable où on progresse encore de quelques mètres jusqu'à un rétrécissement.

GS ALSACE — 1969 — *Bulletin Sous Terre* n° 17 p. 44.

Gouffre N° 2 du Bois de Miémont:

922,600 x 275,180 x 388 Dén.: -11 m

Callovien

A 300 mètres au Nord du précédent, un entonnoir de 6 mètres de diamètre permet de descendre un puits de 6 m de verticale au fond colmaté d'éboulis. Dans le flanc un soupirail ouvert par le GS CLERVAL en 1972 donne accès à un petit puits de 5,50 m terminé sur une étroite fissure.

GS ALSACE — 1969 — *Bulletin Sous Terre* n° 17 p. 44

GS CLERVAL — 1972 — *Bulletin Beunes et Empoues* n° 4 p. 36.

Gouffre N° 3 du Bois de Miémont:

922,620 x 275,195 x 385 Dén.: - 13 m

Callovien

A 20 m au Nord du précédent, un puits de 10 m au fond d'un entonnoir permettait d'atteindre une salle de 3 m de diamètre à la cote de moins 13 m avec un petit ruisseau. Des souches rebouchent actuellement l'entrée.

GS ALSACE — 1969 — *Bulletin Sous Terre* n° 17 p. 44.

Gouffre N° 4 du Bois de Miémont:

922,650 x 275,200 x 385 Dén.: - 5,50 m

Callovien

A 40 m au Nord du n° 2, un entonnoir de 8 m de diamètre et profond de 4 m absorbe un petit

ruisselet au pied d'un redan rocheux où s'amorce un départ de puits derrière un lami-noir étroit d'où provient un bruit de cascade.

Inédit.

Gouffre N° 5 du Bois de Miémont:

922,720 x 275,200 x 380 Dén.: - 7 m

Callovien

A 40 m au Nord du gouffre n° 4, un entonnoir de 10 m de diamètre environ et profond de 4 m donne accès à une diaclase permettant de descendre à moins 7 m depuis l'orifice de la doline. Un bouchon de branches et de cailloux obstrue la suite.

Inédit.

Source du Ruisseau de Blussans:

922,480 x 277,580 x 315 Impénétrable

Bajocien inférieur

A 1 km au S-E de BLUSSANS en bordure gauche du chemin de terre remontant vers le Bois du Miémont et avant le passage sous l'autoroute, sourd une intéressante résurgence à la base d'un redan rocheux. D'un débit moyen de quelques dizaines de litres seconde en étiage, cette source restitue vraisemblablement les eaux des pertes du Bois du Miémont et du secteur de la ferme de la Verrière. L'eau sort d'un conduit noyé et étroit encombré de cailloux.

GS ALSACE — 1971 — *Bulletin Sous Terre* n° 18 p. 15 à 20 *La rivière souterraine de Rang.*

Petite Résurgence de Blussans:

922,800 x 277,150 x 327 Dév.: 10 m

Petite cavité active ouverte par le GS CLERVAL en 1974 à proximité du chemin de terre menant au Bois du Miémont. Un boyau bas d'où sort un petit ruisseau est pénétrable sur une dizaine de mètres jusqu'à une zone étroite impénétrable.

GS CLERVAL — 1974 — *Bulletin Beunes et Empoues* n° 6 p. 49.

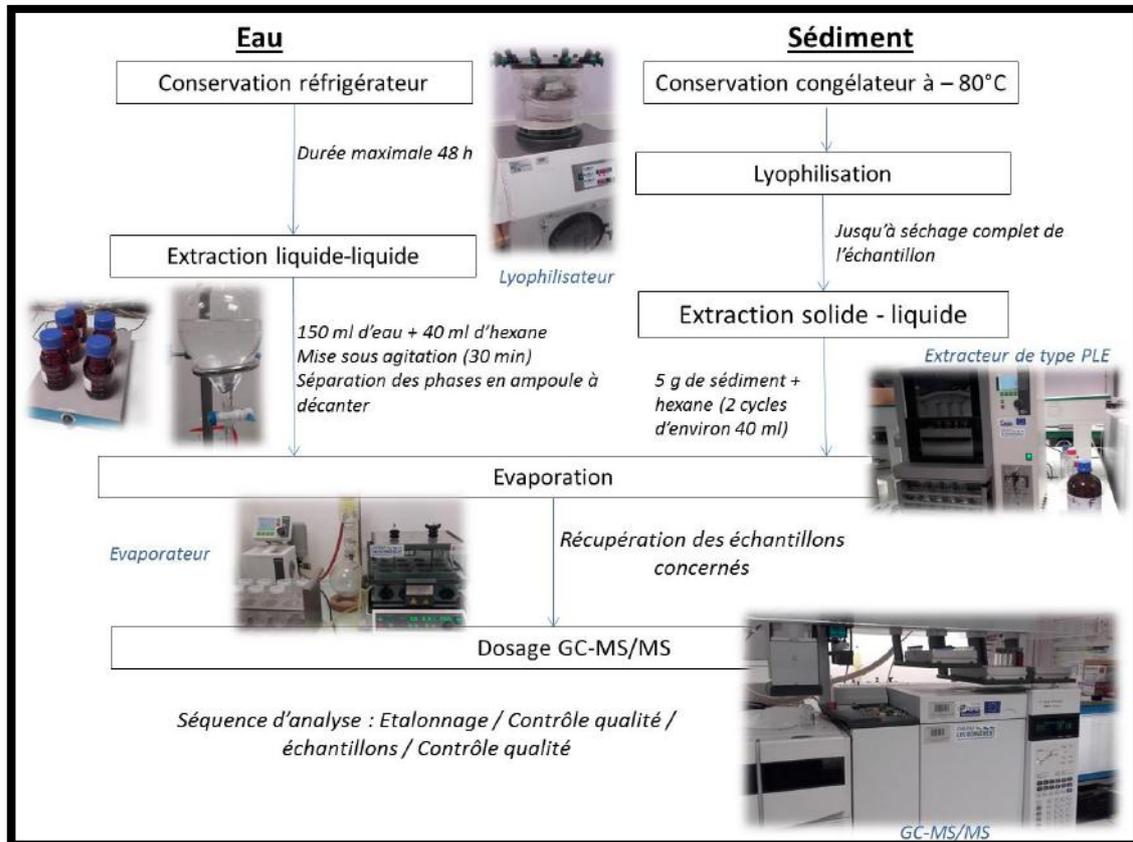
Grotte des l'Islois:

922,450 x 277,520 x 315 Dév.: 5 m

Cavité ouverte par le GS CLERVAL en 1974 à proximité de la Source du ruisseau de BLUSSANS. Une étroiture donne accès à une petite salle de 3 x 2,50 x 1,50 m qui est prolongé d'un laminoir siphonnant.

GS CLERVAL — 1974 — *Bulletin Beunes et Empoues* n° 6 p. 49.

Annexe 13. Schéma du protocole d'analyse des HAP dans les eaux et les sédiments par GC-MS



Annexe 14. Tests non paramétriques : choix des tests et résultats

Pour les variations annuelles

Le test utilisé est un test de Friedman, le jeu de données comporte cinq variables, correspondant aux années, appariées puisque les valeurs proviennent du même site.

Les hypothèses sont :

HO : il n'y a pas de différence significative entre les concentrations de HAP d'une année sur l'autre

H1 : il y a une différence significative entre les concentrations de HAP d'une année sur l'autre

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Comparaison des années	2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016
p-value	>0,05
Résultat du test	pas de différence

La p-value est supérieure à 0,05, l'hypothèse HO est acceptée et l'hypothèse H1 est rejetée : il n'y pas de différence significative entre les années.

Pour les variations saisonnières

Le choix du test est porté sur un test de Wilcoxon, Mann et Withney. Le jeu de données comporte deux variables qui correspondent à deux catégories de données, hiver et été, appariées puisque les valeurs proviennent du même site.

Les hypothèses sont :

HO : il n'y a pas de différence significative entre les concentrations de HAP hivernales et estivales

H1 : il y a une différence significative entre les concentrations de HAP hivernales et estivales

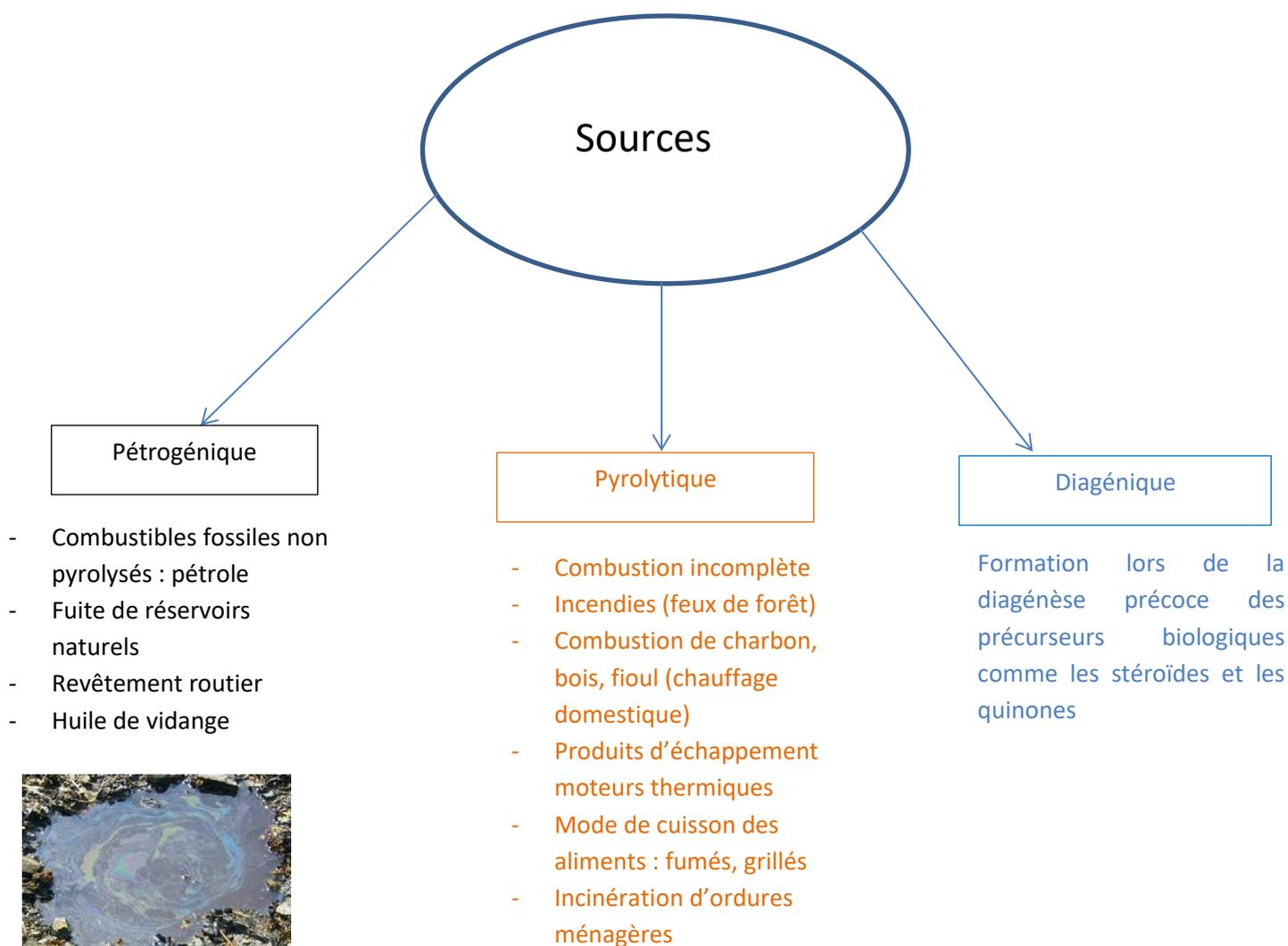
Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Saisons comparées	Hiver-été
p-value	<0,05
Résultat du test	différence

La p-value est inférieure à 0,05, l'hypothèse HO est rejetée et l'hypothèse H1 est acceptée : il y a une différence significative entre les concentrations de HAP hivernales et estivales

Annexe 15. Sources de contamination des HAP

Les sources à l'origine des contaminations en HAP dans l'environnement se classent en trois catégories : pétrogénique, pyrolytique et diagénique.



caradisiac.com



preventiondechets.asso.fr

Annexe 16. Analyse en composantes principales, recherche des sources de contamination

Les 30 stations

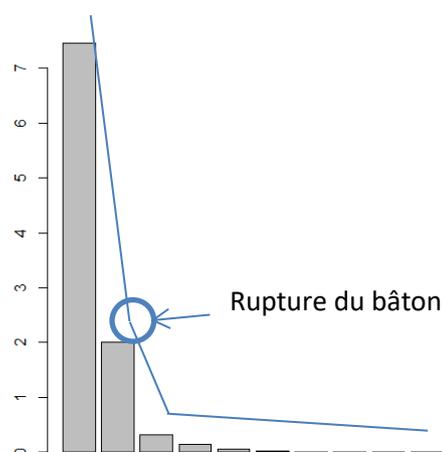
Source principale de chaque HAP : (Botta 2014, Garziandia 2000, Pozzoli 2004 et Bouloubassi 2006).

<u>Composé</u>	<u>Source principale</u>	<u>Autres sources</u>
<u>Phénanthrène</u>	<u>Chauffage au bois</u>	<u>Combustibles fossiles</u>
<u>Naphtalène</u>	<u>90 % chauffage au bois</u>	<u>10 % chauffage au charbon</u>
<u>IcdPYR</u>	<u>Chauffage au bois, charbon</u>	<u>Carburants et moteurs thermiques</u>
<u>Fluoranthène</u>	<u>Incinération ordures ménagères</u>	
<u>Chrysène</u>	<u>Incinération ordures ménagères</u>	<u>Chauffage au bois</u>
<u>Fluorène</u>	<u>Combustibles fossiles</u>	<u>Goudron</u>
<u>Pyrène</u>	<u>Huile, carburants</u>	<u>goudron</u>
<u>Dibenzo(a,h)anthracène</u>	<u>Moteur diesel</u>	<u>Coke, huiles, goudrons</u>
<u>Benzo(k)fluoranthène</u>	<u>Pyrolyse des carburants</u>	<u>Charbon et huiles</u>
<u>Anthracène</u>	<u>Fioul, échappement automobile</u>	<u>Huile, asphalte, revêtement routier</u>
<u>Benzo(a)pyrène</u>	<u>Combustion de pétrole, revêtement routier, moteurs thermique</u>	

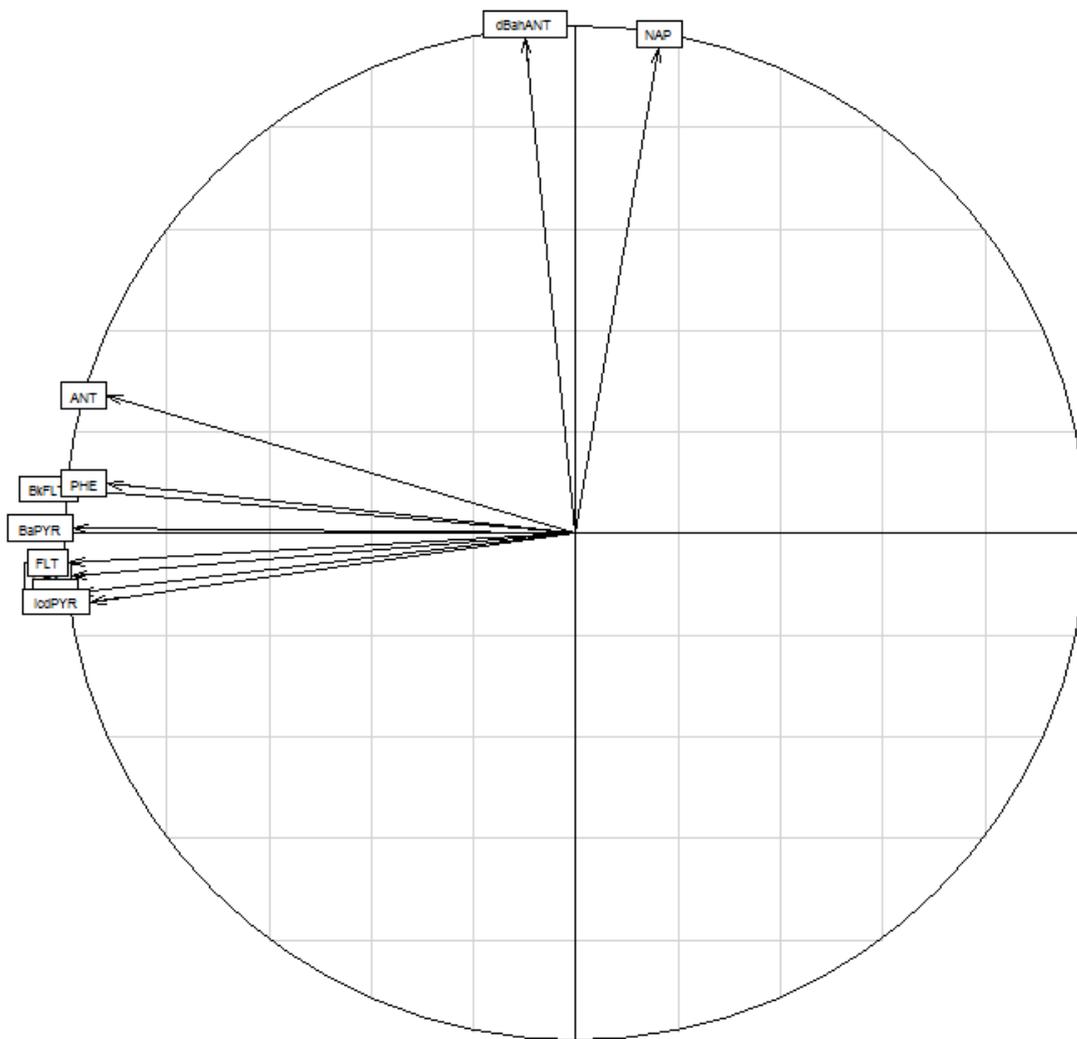
Choix des axes principaux : critère de Kaiser et du bâton brisé

Decomposition of total inertia:

inertia	cum	cum(%)
Ax1 7.452200	7.452	74.52
Ax2 2.008310	9.461	94.61
Ax3 0.324074	9.785	97.85
Ax4 0.138330	9.923	99.23
Ax5 0.049104	9.972	99.72
Ax6 0.016797	9.989	99.89
Ax7 0.005540	9.994	99.94
Ax8 0.002433	9.997	99.97



Cercle des corrélations

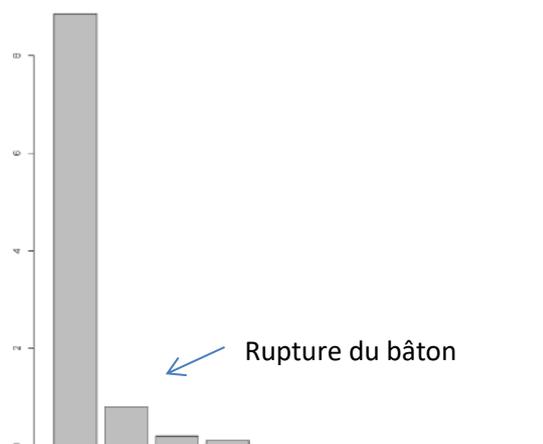


Le Doubs et les stations terrain

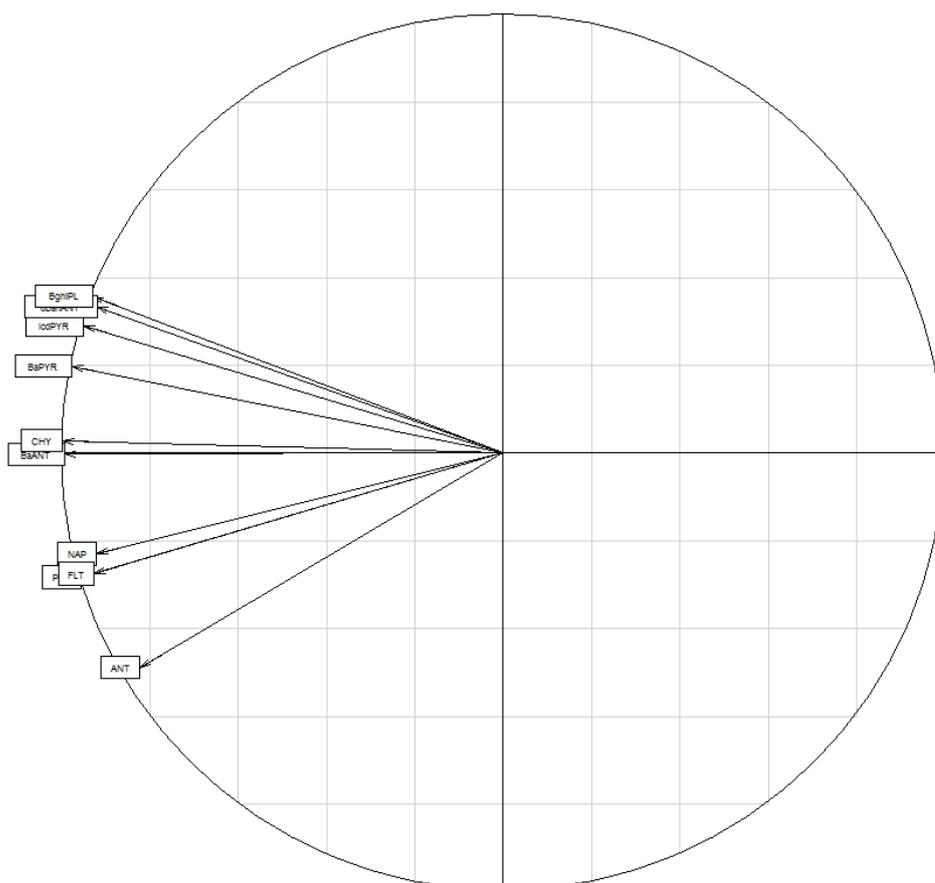
Choix des axes principaux : critère du bâton brisé

Decomposition of total inertia:

	inertia	cum	cum(%)
Ax1	8.8448086	8.845	88.45
Ax2	0.8098223	9.655	96.55
Ax3	0.1978760	9.853	98.53
Ax4	0.1105483	9.963	99.63
Ax5	0.0170835	9.980	99.80
Ax6	0.0103255	9.990	99.90
Ax7	0.0059792	9.996	99.96
Ax8	0.0031726	10.000	100.00



Cercle des corrélations



Annexe 17. Données brutes des campagnes 1 et 2 sur les eaux de surface

	LQ (ng/l)	Date	Feschotte aval	Feschotte amont	Vaizot amont	Vaizot aval	Doubs Thoraïse
NAP	34,4271767	30-mai-17	114,98	91,93	85,22	85,55	82,79
ACY	2,46632184	30-mai-17	97,31	96,67	96,54	96,69	96,80
ACE	6,5815734	30-mai-17	93,17	80,56	79,81	79,22	80,16
FLU	11,3766853	30-mai-17	106,97	101,28	100,54	99,08	100,84
PHE	21,5170479	30-mai-17	76,65	73,62	76,41	72,26	72,19
ANT	3,93302307	30-mai-17	68,18	66,17	69,27	66,78	66,68
FLT	4,57305415	30-mai-17	31,32	26,81	26,68	26,80	26,85
PYR	4,84506057	30-mai-17	34,65	31,95	31,74	31,55	31,38
BaANT	0,66865533	30-mai-17	67,58	64,37	61,08	61,44	66,80
CHY	2,55562664	30-mai-17	1,28	1,28	1,28	1,28	1,28
BbFLT	2,31694245	30-mai-17	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16
BkFLT	22,034497	30-mai-17	11,02	11,02	11,02	11,02	11,02
BaPYR	2,60401709	30-mai-17	111,98	1,30	1,30	1,30	103,73
lcdPYR	2,07855058	30-mai-17	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04
dBahANT	3,88630623	30-mai-17	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95
BghiPL	0,91564031	30-mai-17	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46
somme (ng/l)		30-mai-17	819,68	651,56	645,49	637,58	745,11
NAP	34,4271767	14-juin-17	115,19	100,21	90,88	76,06	61,75
ACY	2,46632184	14-juin-17	91,30	89,13	87,68	87,89	85,97
ACE	6,5815734	14-juin-17	110,22	104,91	95,22	79,24	79,49
FLU	11,3766853	14-juin-17	149,43	154,72	150,11	107,60	108,71
PHE	21,5170479	14-juin-17	310,08	337,26	318,56	139,04	133,44
ANT	3,93302307	14-juin-17	147,98	150,98	146,91	117,97	109,27
FLT	4,57305415	14-juin-17	80,95	81,41	77,71	56,86	36,00
PYR	4,84506057	14-juin-17	50,19	48,67	57,60	47,16	23,86
BaANT	0,66865533	14-juin-17	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34
CHY	2,55562664	14-juin-17	1,28	1,28	1,28	1,28	1,28
BbFLT	2,31694245	14-juin-17	71,50	60,51	12,64	17,14	1,16
BkFLT	22,034497	14-juin-17	307,85	156,60	129,51	133,97	118,41
BaPYR	2,60401709	14-juin-17	327,17	171,49	1,30	1,30	1,30
lcdPYR	2,07855058	14-juin-17	1858,54	896,23	1093,09	721,91	542,50
dBahANT	3,88630623	14-juin-17	2505,22	1795,54	2011,79	1535,19	1155,92
BghiPL	0,91564031	14-juin-17	655,26	171,43	257,74	176,50	114,70
somme (ng/l)		14-juin-17	6782,51	4320,71	4532,34	3299,45	2574,10

Annexe 18. Données brutes des campagnes 3 et 4 sur les eaux de surface

	LQ (ng/l)	Date	Feschotte aval	Feschotte am1	Feschotte am 2	Vaizot amont	Vaizot aval	Doubs Thoraïse	Blussans source	Blussans fossé	Blussans aval rejet
NAP	34,42718	29-juin-17	17,21	17,21	17,21	17,21	17,21	17,21	17,21	17,21	17,21
ACY	2,466322	29-juin-17	56,32	55,93	56,61	55,74	60,01	55,09	56,68	59,37	61,78
ACE	6,581573	29-juin-17	66,62	43,07	44,83	42,23	45,20	43,51	42,53	45,52	43,26
FLU	11,37669	29-juin-17	40,63	36,07	37,76	35,03	39,02	34,90	35,87	39,47	37,29
PHE	21,51705	29-juin-17	52,81	46,94	53,16	44,63	57,14	43,45	47,93	61,58	48,63
ANT	3,933023	29-juin-17	45,26	44,12	46,63	43,53	48,10	42,69	44,94	48,71	46,59
FLT	4,573054	29-juin-17	165,74	160,97	186,15	162,04	170,59	159,60	166,52	180,06	178,18
PYR	4,845061	29-juin-17	165,31	162,30	182,94	163,74	171,06	160,53	167,21	178,80	181,17
BaANT	0,668655	29-juin-17	131,77	130,20	144,26	130,93	139,07	129,17	134,19	139,34	153,31
CHY	2,555627	29-juin-17	103,53	100,87	119,10	103,58	115,38	98,91	110,13	121,69	140,08
BbFLT	2,316942	29-juin-17	112,72	113,36	117,73	115,36	128,30	110,27	119,70	129,54	149,86
BkFLT	22,0345	29-juin-17	78,53	77,70	89,88	84,56	97,98	76,19	87,04	101,02	124,28
BaPYR	2,604017	29-juin-17	94,76	95,77	103,07	93,99	120,40	88,83	99,20	109,20	125,76
lcdPYR	2,078551	29-juin-17	88,29	89,24	93,87	91,66	107,70	86,65	94,92	103,78	123,45
dBahANT	3,886306	29-juin-17	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95
BghiPL	0,91564	29-juin-17	89,43	89,62	93,19	91,87	108,61	88,13	94,72	103,50	117,72
NAP		34,42718	10-juil-17	17,21	17,21	41,66	17,21	17,21	17,21	17,21	17,21
ACY	2,466322	10-juil-17	50,70	50,09	50,16	49,46	49,32	49,40	50,47	50,44	42,86
ACE	6,581573	10-juil-17	45,98	40,42	45,76	40,09	36,39	40,93	43,10	36,52	51,78
FLU	11,37669	10-juil-17	45,74	45,07	45,56	43,78	39,25	45,14	52,27	38,29	49,66
PHE	21,51705	10-juil-17	35,70	39,88	38,23	37,06	31,55	39,40	51,57	27,11	67,14
ANT	3,933023	10-juil-17	29,05	30,84	32,68	26,68	27,87	30,57	34,04	27,63	78,58
FLT	4,573054	10-juil-17	67,73	68,38	66,95	63,86	64,04	66,53	69,77	65,93	40,90
PYR	4,845061	10-juil-17	63,29	63,73	63,35	59,47	59,37	60,42	62,99	62,57	77,57
BaANT	0,668655	10-juil-17	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	68,32
CHY	2,555627	10-juil-17	1,28	1,28	1,28	1,28	1,28	1,28	1,28	1,28	0,34
BbFLT	2,316942	10-juil-17	20,68	18,89	1,16	1,16	18,72	1,16	1,16	26,31	1,28
BkFLT	22,0345	10-juil-17	11,02	11,02	11,02	11,02	11,02	11,02	11,02	11,02	19,53
BaPYR	2,604017	10-juil-17	3,27	1,30	1,30	1,30	5,32	1,30	1,30	6,80	11,02
lcdPYR	2,078551	10-juil-17	51,97	1,04	1,04	1,04	51,45	1,04	1,04	54,35	8,93
dBahANT	3,886306	10-juil-17	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,04
BghiPL	0,91564	10-juil-17	35,20	34,80	0,46	0,46	34,91	0,46	46,00	39,38	1,95

Annexe 19. Données brutes sur les campagnes 1 et 2 des sédiments

	LQ (ng/g)	Vaizot amont	Vaizot aval	Feschotte amont	Feschotte aval	Doubs Thoraïse
NAP	31,2732322	15,64	15,64	38,61	139,75	647,15
ACY	1,76615788	52,62	17,93	34,42	301,84	627,02
ACE	3,30627972	22,79	5,40	19,80	785,07	242,52
FLU	2,68615788	17,16	15,68	5,89	422,23	1198,43
PHE	14,9061616	185,98	183,05	62,67	2298,23	5287,33
ANT	2,81118457	291,63	100,90	82,02	3433,40	10929,35
FLT	7,59847365	1563,07	579,27	629,65	14586,58	20035,06
PYR	5,23461862	1158,15	553,06	527,15	10334,23	15991,72
BaANT	0,72249224	769,12	114,99	523,83	16245,18	7917,60
CHY	2,56615788	985,54	183,85	740,79	14358,36	6161,61
BbFLT	2	603,42	124,13	670,50	12371,20	3458,96
BkFLT	2,62491758	926,89	129,96	974,74	20021,73	6268,55
BaPYR	0,78249224	728,35	205,90	788,80	18665,50	5322,82
lcdPYR	1,14498447	286,94	134,92	456,23	6839,09	1297,38
dBahANT	0,2	82,81	77,20	68,33	1742,71	393,42
BghiPL	1,1363961	364,60	131,52	592,49	7139,43	1089,61
somme (ng/g)		8039,07	2557,75	6215,92	129684,54	86868,52
NAP	31,2732322	15,64	15,64	50,98	293,41	43,84
ACY	1,76615788	44,32	14,69	64,83	295,73	75,89
ACE	3,30627972	6,09	1,65	20,47	481,90	38,19
FLU	2,68615788	22,51	12,64	25,57	1136,80	207,15
PHE	14,9061616	345,98	170,59	184,93	11440,68	2731,45
ANT	2,81118457	194,59	87,24	169,05	4838,86	1872,36
FLT	7,59847365	1126,94	583,02	571,26	14555,05	7277,61
PYR	5,23461862	1133,33	584,43	687,04	11788,47	5184,84
BaANT	0,72249224	594,12	271,50	1039,79	5522,16	2148,48
CHY	2,56615788	867,85	420,04	1900,69	4052,97	2232,36
BbFLT	2	907,09	422,00	2473,93	4400,24	1586,08
BkFLT	2,62491758	747,59	322,60	2430,12	3932,02	1418,10
BaPYR	0,78249224	1037,73	524,75	3973,11	6315,66	1883,96
lcdPYR	1,14498447	458,68	223,68	2216,86	1830,48	579,69
dBahANT	0,2	212,59	120,91	885,87	760,40	137,07
BghiPL	1,1363961	726,25	301,14	3402,21	2403,72	781,71
somme (ng/g)		8425,64	4059,24	20096,71	74048,55	28198,78

Annexe 20. Données brutes sur les campagnes 3 et 4 des sédiments

	LQ ng m ³	Vaizot amont	Vaizot aval	Feschotte amont	Feschotte amont 2	Feschotte aval	Doubs Thoraise	Blussans fossé	Blussans source	Blussans confluence
NAP	31,27323	15,64	15,64	15,64	252,15	263,54	15,64	15,64	15,64	15,64
ACY	1,766158	20,98	4,35	53,22	259,83	281,30	275,86	0,88	0,88	0,88
ACE	3,30628	1,65	1,65	10,86	117,48	389,97	459,06	1,65	1,65	1,65
FLU	2,686158	1,34	1,34	11,03	361,75	647,20	1481,27	1,34	1,34	1,34
PHE	14,90616	199,59	47,06	281,44	4841,73	5931,44	14163,31	22,68	32,80	7,45
ANT	2,811185	93,82	20,40	121,65	1600,49	2099,99	8321,00	4,76	23,49	11,33
FLT	7,598474	1000,76	343,51	750,76	12127,00	6366,40	10332,00	88,20	232,02	157,02
PYR	5,234619	765,51	286,40	614,98	7326,13	3957,20	7879,50	74,73	187,05	157,42
BaANT	0,722492	684,83	192,18	385,53	6118,20	>2944,15	9092,20	23,15	167,27	119,94
CHY	2,566158	879,14	288,25	607,41	5170,20	>2500,94	7000,30	69,10	242,43	178,80
BbFLT	2	473,45	175,69	643,39	3891,00	>3163,74	5639,90	43,82	150,88	146,06
BkFLT	2,624918	549,63	220,20	602,99	4419,80	>2035,38	5743,60	56,13	198,77	178,35
BaPYR	0,782492	583,17	229,70	679,69	5039,20	>2687,39	5751,10	55,64	199,72	195,17
IcdPYR	1,144984	261,13	100,81	537,39	2905,50	>3439,91	2535,40	37,47	109,10	122,01
dBahANT	0,2	66,08	15,13	32,80	311,52	647,33	495,00	5,46	32,03	36,54
BghiPL	1,136396	254,04	101,91	486,27	1914,80	2345,75	1484,30	54,84	121,99	135,74
somme (ng/g)		5832,14	2025,58	5819,43	56656,79	22930,11	80653,81	535,97	1697,53	1438,38
NAP	31,27323	15,64	15,64	15,64	138,65	143,23	15,64	15,64	15,64	15,64
ACY	1,766158	329,86	26,34	80,62	83,67	149,99	38,09	29,74	11,49	10,56
ACE	3,30628	79,78	6,28	9,13	106,69	109,40	14,01	10,03	1,65	1,65
FLU	2,686158	87,31	9,63	15,79	120,02	160,01	46,96	13,26	4,92	5,63
PHE	14,90616	961,74	110,63	201,53	1255,55	1780,81	413,03	98,51	29,58	26,81
ANT	2,811185	479,80	59,92	152,84	366,05	705,71	359,15	54,49	23,50	31,69
FLT	7,598474	3826,87	616,41	726,85	2798,10	5206,99	2949,32	390,71	221,79	223,48
PYR	5,234619	2573,62	490,74	575,83	1847,85	3110,54	2360,02	354,38	190,12	199,82
BaANT	0,722492	1196,45	466,19	358,59	894,11	14386,11	5447,91	225,11	144,23	129,50
CHY	2,566158	1429,18	698,90	499,26	1130,66	14828,90	5962,94	391,85	222,10	197,08
BbFLT	2	1624,66	458,09	374,53	797,09	10887,22	3521,81	349,82	154,99	322,34
BkFLT	2,624918	1437,16	531,46	443,64	882,46	12019,85	4101,38	313,77	189,39	73,68
BaPYR	0,782492	1884,61	533,10	427,80	880,19	13760,52	4110,68	292,68	175,99	121,50
IcdPYR	1,144984	1539,58	338,94	365,60	654,03	8934,49	2065,53	329,88	134,99	102,66
dBahANT	0,2	305,68	74,08	43,18	95,83	1862,48	291,09	40,05	19,42	30,06
BghiPL	1,136396	1336,14	324,13	305,97	536,29	6951,16	1714,95	459,88	137,06	123,82
somme (ng/g)		19092,44	4744,84	4581,17	12587,24	94997,43	33396,89	3354,17	1659,57	1598,62

Annexe 21. Liste des substances dangereuses prioritaires et substances prioritaires fournies par la DCE (Agence de l'Eau)

LISTE DES SUBSTANCES PRISES EN COMPTE DANS LA CARACTERISATION DE L'ETAT DES EAUX					
Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface + Directive "substances prioritaires" 2013/39/CE en cours de transposition					
Liste des 53 substances caractéristiques du bon état chimique des eaux : - les 21 substances (ou familles de substances) dangereuses prioritaires de l'annexe X DCE - les 24 substances (ou familles de substances) prioritaires de l'annexe X de la DCE - et les 8 substances (ou familles de substances) de la liste I de la directive 2006/11				Liste des 9 polluants caractéristiques du bon état écologique des eaux	
Les Substances Dangereuses Prioritaires de la DCE (SDP)	Les Substances Prioritaires de la DCE (SP)	Substances "Liste I" de la directive 2006/11 non incluses dans la DCE	en souligné substances issues de la "Liste II" de la directive 2006/11, non incluses dans la DCE		
Objectifs DCE sur les rejets	Suppression des rejets à l'échéance nov 2021 ou déc 2028 ou août 2033	Réduction des rejets (bilan d'avancement pour 2018)	Pas d'objectifs DCE sur les rejets	Pas d'objectifs DCE sur les rejets	
Objectifs de réduction nationaux * (année de référence 2004)	50 % du flux des rejets à l'échéance 2015	30 % du flux des rejets à l'échéance 2015	50 % du flux des rejets à l'échéance 2015	pour celles soulignées, 10 % du flux des rejets à l'échéance 2015	
Substances ou famille de substances	Composés du Tributylétain (TBT) (Tributylétain-cation)	Chlorure de méthylène (Dichlorométhane)	Perchloréthylène (Tétrachloroéthylène)	<u>Arsenic</u>	
	Diphénylétherbromés (tétra/ penta/ hexa et hepta) bromodiphényléther ***	Octylphénols (Para-tert-octylphénol)	Trichloroéthylène	<u>Chrome</u>	
	Nonylphénols (4-(para)-nonylphénol)	Diuron	Aldrine	<u>Cuivre</u>	
	Chloroalcane C10-C13	Nickel et ses composés	Tétrachlorure de carbone	<u>Zinc</u>	
	Somme de 5 HAP = Benzo (g,h,i) Pérylène Indeno (1,2,3-cd) Pyrène Benzo (b) Fluoranthène Benzo (a) Pyrène Benzo (k) Fluoranthène	Plomb et ses composés	DDT (Dichlorodiphényl trichloroéthane)	Chlortoluron	
		Fluoranthène	Dieldrine	Oxadiazon	
		Chloroforme (Trichlorométhane)	Isodrine	<u>Linuron</u>	
		Atrazine	Endrine	<u>2,4 D</u>	
		Mercure et ses composés	Trichlorobenzène (TCB)		<u>2,4 MCPA</u>
	Cadmium et ses composés	Chlorpyrifos			
	Hexachlorobenzène	Naphtalène			
	Anthracène HAP	Pentachlorophénol			
	Pentachlorobenzène	Benzène			
	Hexachlorocyclohexane (Lindane)	Simazine			
	Hexachlorobutadiène	1,2 Dichloroéthane			
	Endosulfan (total) ***	Alachlore			
	Trifluraline ****	Chlorfenvinphos			
	DEHP	Isoproturon			
	Di (2-éthylhexyl)phtalate ****				
	Substances récentes, à supprimer ou réduire mais sans objectif national de réduction défini à ce stade **				
	Dicofol **	Aclonifène **			
(PFOS) Acide perfluorooctane sulfonique et ses dérivés **	Bifénox **				
Quinoxifène **	Cyperméthrine **				
Dioxines et composés **	Dichlorvos **				
Hexabromocyclododécane **	Terbutryne **				
Heptachlore (dont époxyde) **	Cybutryne **				
nombre de substances et familles de substances	21	24	8	9	
	53				

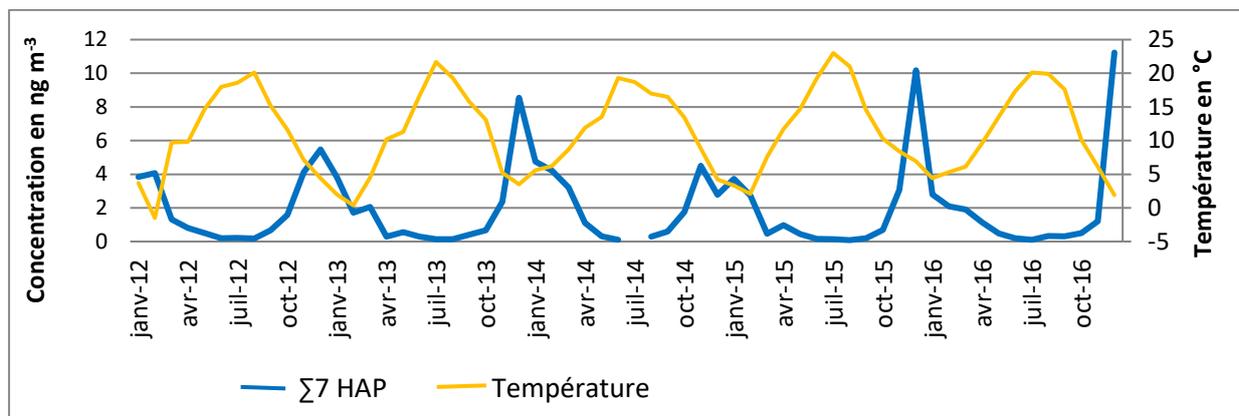
* Circulaire du 7 mai 2007 : Elle définit les objectifs de réduction nationaux pour les émissions de substances (toutes sources confondues)
 ** Substance intégrées suite à l'adoption de la directive fille 2013/39 avec :
 - Pour les SDP suppression des rejets à l'échéance 2033
 - un objectif national de réduction défini ultérieurement (SDAGE 2016-2021)
 *** Substances à l'origine SP requalifiées en SDP suite à l'adoption de la directive fille 2006/11 avec suppression des rejets à l'échéance 2028
 **** Substance à l'origine SP requalifiées en SDP suite à l'adoption de la directive fille 2013/39 avec suppression des rejets à l'échéance 2033

Annexe 22. Qualité des stations selon les normes PEC et TEC (Chiffre 2015)

Station	Teneurs (ng g ⁻¹)	Code couleur
F. aval	80415,15	
F. amont 1	9178,30	
F. amont 2	34622,01	
B. fossé	1962,64	
B. source	1696,95	
B. confluence	1540,62	
V. amont	10347,32	
V. aval	3346,85	
D. Thoraise	57279	

	Valeurs	Code couleur		
PEC	22 800 ng g ⁻¹	inférieur TEC	entre TEC et PEC	supérieur PEC
TEC	1 610 ng g ⁻¹			

Annexe 23. Variations saisonnières des HAP sur la station Prévoyance de 2012 à 2016 et script de l'ACP



Pour réaliser l'ACP le script R issu de package ADE4 est utilisé.

```

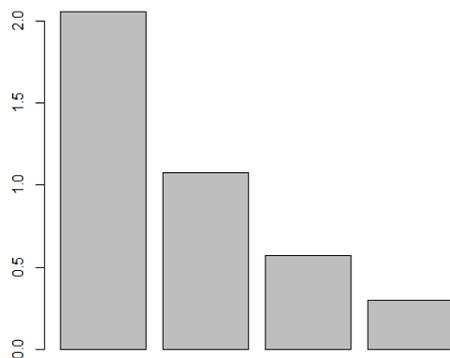
prevoyance<-read.delim("prevoyance.txt",header=T,dec=",");row.names(prevoyance)<-
prevoyance[,1];prevoyance<-prevoyance[,-1]
prevoyance2<-na.omit(prevoyance)
acpprevoyance<-dudi.pca(prevoyance2)
2
inertia.dudi(acpprevoyance)
s.label(acpprevoyance$li,label=0.8,boxes=FALSE)
s.corcircle(acpprevoyance$co,label=1.5, sub="Corrélation entre les paramètres de la station
Prévoyance » )
scatter(acpprevoyance,clab.row = 0.5,boxes=FALSE,clab.col=1.5,posieig="none",sub="Analyse en
composantes principales")

```

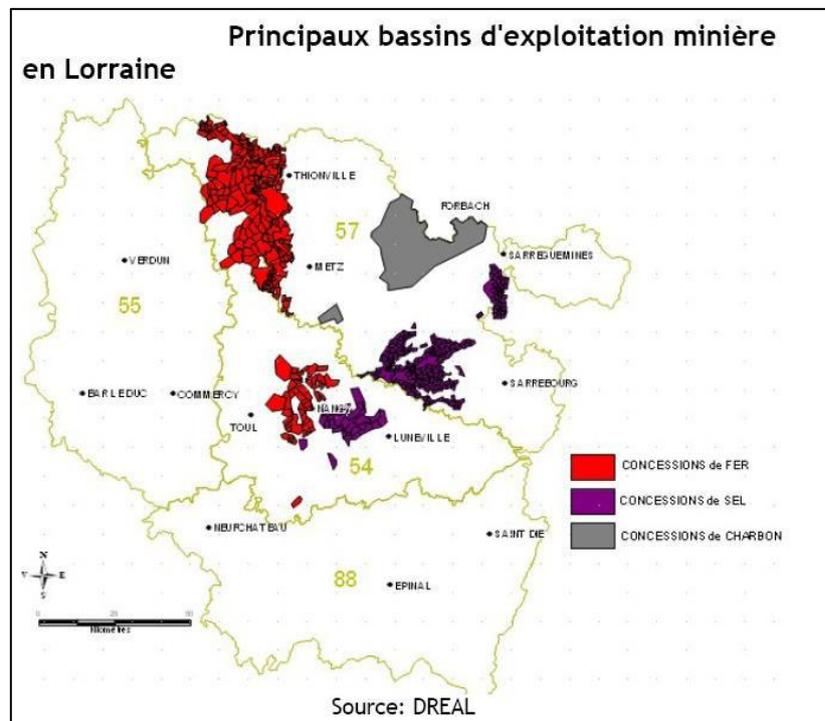
Les informations extraites sont les suivantes :

Decomposition of total inertia:

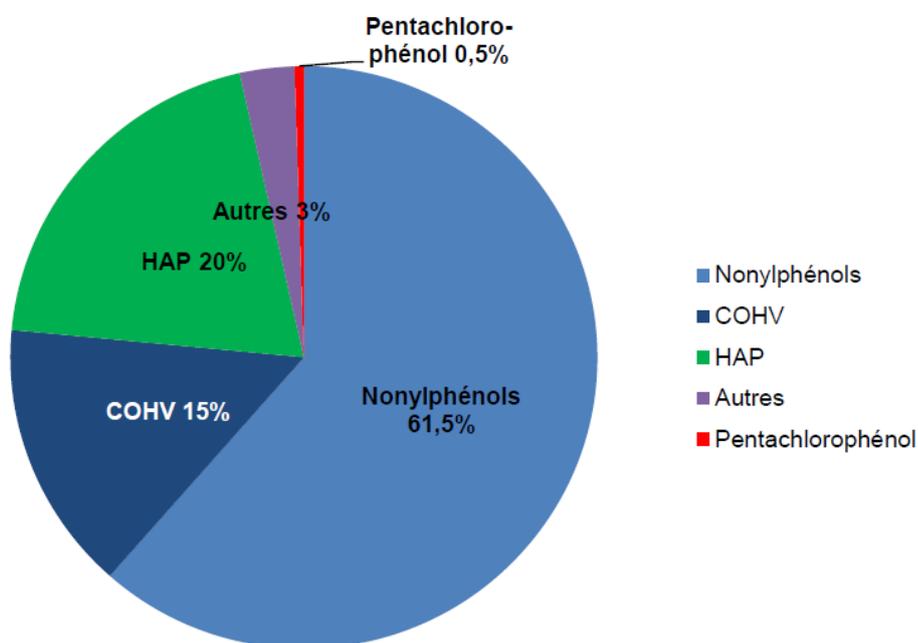
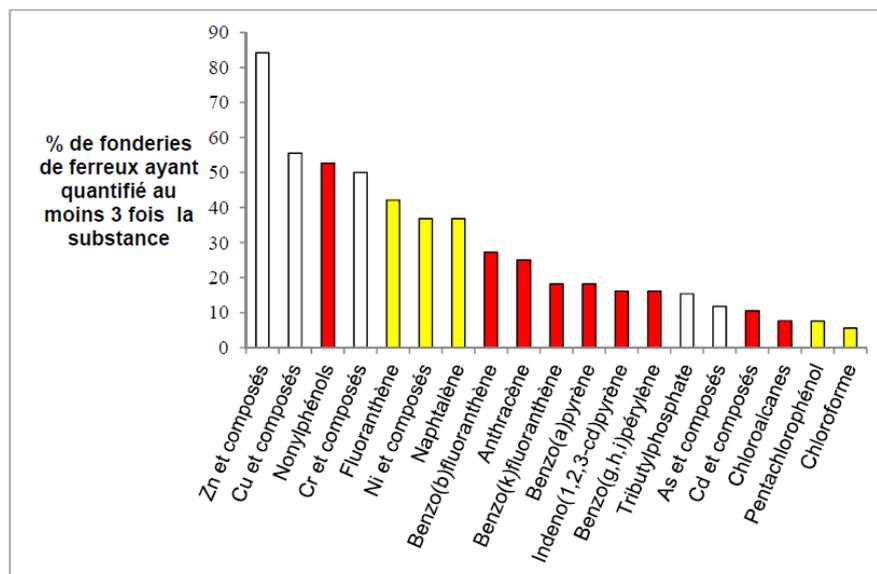
inertia	cum	cum(%)			
Ax1	2.0528	2.053	51.32		
Ax2	1.0757	3.129	78.21		
Ax3	0.5730	3.702	92.54		
Ax4	0.2984	4.000	100.00		



Annexe 24. Carte des principaux bassins d'exploitation minière (source : DREAL)



Annexe 25. Substances rejetées par les fonderies (source : Agence de l'Eau)

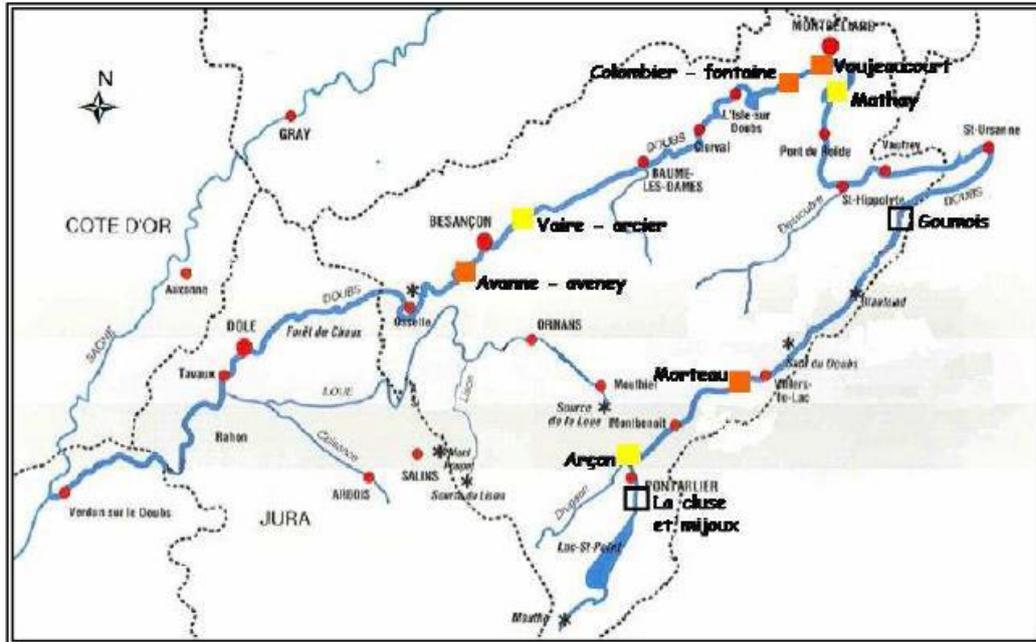


Annexe 26. Incinérateurs, liste non exhaustive en Bourgogne Franche-Comté

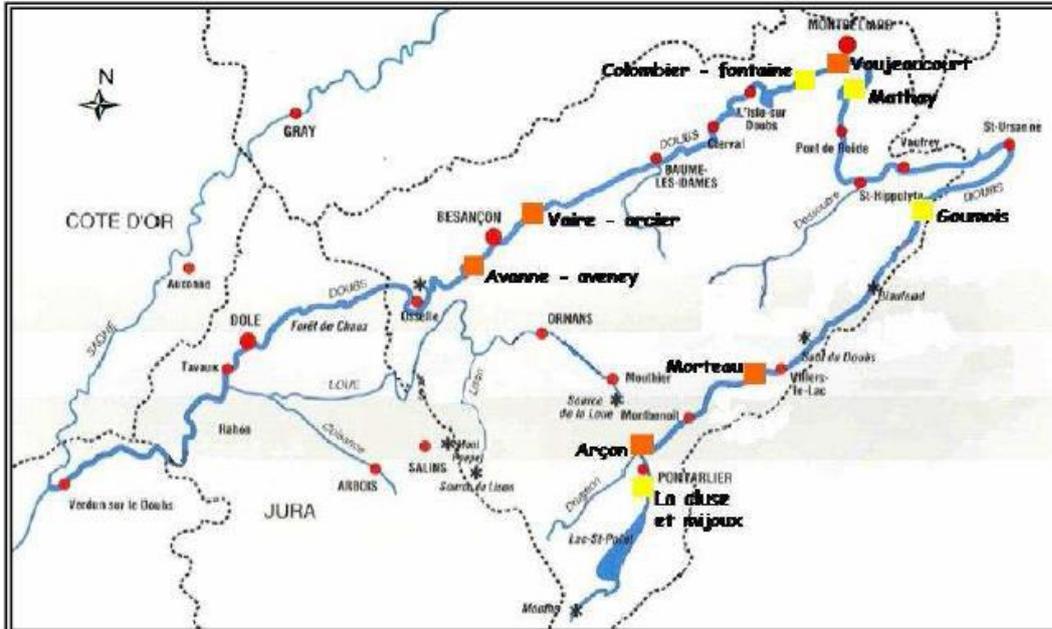
Localisation	Type	Capacité annuelle (t/an)	Période d'activité	Exploitant
Lons le Saunier	Four à grille mobile	40 000	1994-2034	JuratromNovergie
Pontarlier	Four à grille	37 500	1989-2029	Novergie centre est
Montbéliard	Four oscillant	60 000	1988-2027	Montvalor Veolia propreté
Besançon	Four à grille	59 600	1971-2029	SNC BivalNovergie
Noidans le Ferroux	Four oscillant	41 000	2007-2047	IDEX
Bourogne	Four à grille mobile	85 000	2002-2042	Sertrid Régie
Dijon	Four à grille mobile	140 000	1974-2014	Communauté d'agglomération du Grand Dijon Régie
Fourchambault	Four à grille mobile	46 000	2002-2042	Sornival Veolia propreté
Sens	Four à grille mobile	24 000	1988-2028	Valest Veolia propreté

Annexe 27. Contamination du Doubs dans les sédiments (Bourcereau 2004)

En 1997

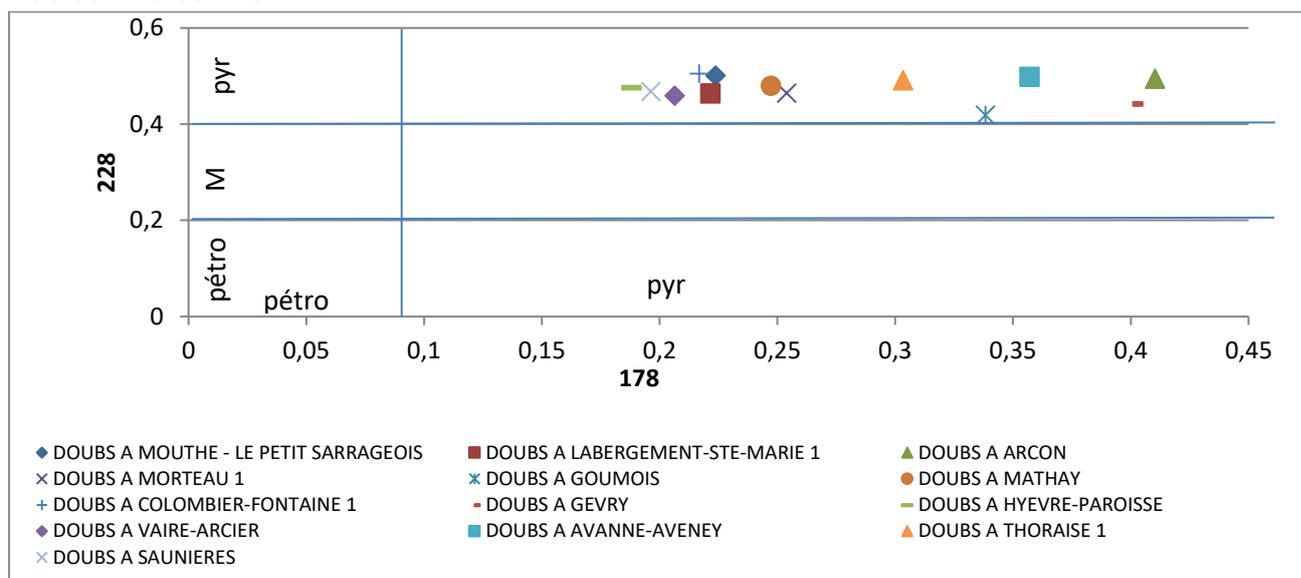


En 2004

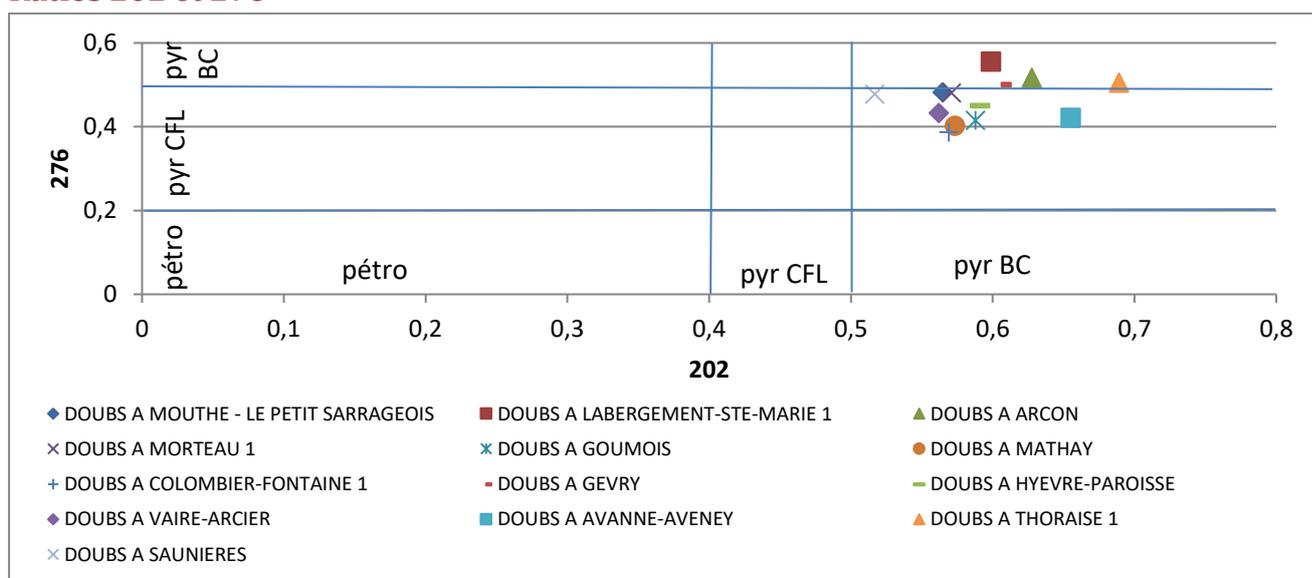


Annexe 28. Ratios sur les sédiments du Doubs

Ratios 178 et 228

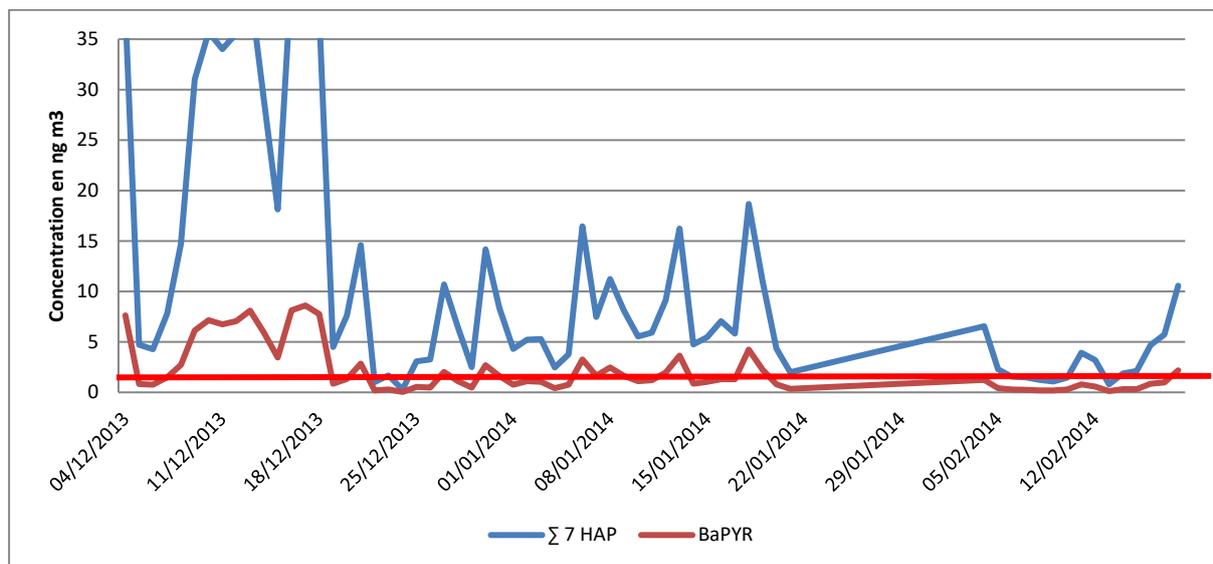


Ratios 202 et 276



Annexe 29. Concentration HAP atmosphérique sur les stations de Mouthe et de Morteau, hiver 2013-2014

Morteau



Mouthe

