



QUALITÉ DU DOUBS FRANCO-SUISSE



Profil de Micropolluants

Prélèvements par capteurs passifs

Mars 2017

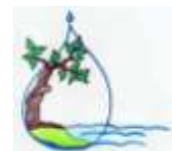
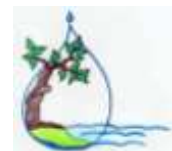
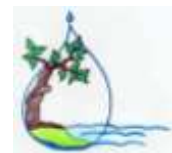


Table des matières

1	Introduction.....	6
1.1	Contexte général.....	6
1.2	Objectifs de l'étude.....	6
1.3	Paramètres étudiés.....	7
1.4	Remerciements.....	7
2	Analyses de micropolluants: méthodologie	9
2.1	Emplacements des stations officielles de mesure.....	9
2.2	Analyses cantonales, fédérales et françaises (Etat des lieux).....	9
2.2.1	Neuchâtel.....	9
2.2.2	Jura.....	10
2.2.3	Confédération.....	14
2.2.4	France.....	19
2.3	Nouvelle méthode de prélèvement : capteurs passifs.....	19
2.3.1	Collaboration avec l'EAWAG et l'EPFL.....	20
2.4	Choix des paramètres à analyser, méthodes.....	21
2.4.1	Objectifs de recherche.....	21
2.5	Dépose des capteurs et extraction sur le terrain.....	23
2.6	Choix des points de prélèvement.....	24
2.6.1	Points de prélèvements avec Chemcatcher.....	25
2.6.2	Points de prélèvements avec PDMS.....	26
3	Géographie: périmètre de l'étude, caractéristiques	28
3.1	Périmètre de l'étude.....	28
3.2	Caractéristiques hydrologiques du tronçon considéré.....	29
3.2.1	Les retenues et barrages.....	29
3.2.2	Stations d'épuration des eaux usées.....	32
4	Hydrogéologie et Hydrologie	33
4.1	Hydrogéologie.....	33
4.2	Etat des connaissances actuelles selon Bouvier / ISSKA (2000- 2004).....	34
4.2.1	Modélisation hydrogéologique d'un secteur partiel vers La Chaux-de-Fonds.....	37
4.3	Hydrologie durant la période des prélèvements.....	38



4.3.1	Hydrologie à la sortie du Lac des Brenets.....	38
4.3.2	Hydrologie à la station de la Combe des Sarrasins.....	39
4.3.3	Hydrologie à la station d'Ocourt	39
4.3.4	Régime hydrologique typique à La Rasse	40
4.3.5	Variations du niveau du Lac de Biaufond.....	40
4.3.6	Variations de débits après l'usine du Refrain.....	41
5	Stations de prélèvement	42
5.1	Généralités	42
5.1.1	Stations Chemcatcher	42
5.1.2	Stations PDMS	43
5.2	Description des stations.....	45
5.2.1	Stations Chemcatcher	45
5.2.2	Stations PDMS	76
6	Résultats et commentaires généraux	98
6.1	Pesticides	98
6.1.1	Résultats.....	98
6.1.2	Analyse des fréquences de détection et des charges totales par capteur	101
6.1.3	Caractéristiques des substances trouvées	103
6.2	Micropolluants typiques des STEPs	105
6.3	Pyrréthroïdes et PCBs	107
6.4	Chemcatchers Screenings GC-MS Surrogates	109
6.4.1	Discussion des résultats	110
6.5	Screenings GC-MS Résultats Chemcatchers.....	118
6.6	Screenings GC-MS Résultats PDMS	142
6.7	Colonisation des capteurs	144
7	Résumé des constatations et comparaison générale avec études précédentes	145
8	Propositions d'actions et de mesures (PNA).....	147
9	Conclusions.....	149
10	Bibliographie	154
10.1	Etudes Fédérales, Cantonales et Françaises	154
10.1.1	Confédération Suisse	154
10.1.2	Canton de Neuchâtel	154
10.1.3	Canton du Jura	154
10.1.4	France	154



10.2	Ecotoxicologie	155
10.3	Techniques d'Analyses	155
10.4	Etudes sur l'Apron et son Habitat	156
10.5	Hydrologie et Hydrogéologie.....	156

Table des illustrations

Figure 1 :	Emplacements des stations officielles suisses de mesures de la qualité des eaux du Doubs.....	9
Figure 1 :	Bilan qualitatif global 2001-03 des contaminations en toxiques des supports à mémoire rémanente (sédiments, bryophytes, algues) du Doubs sur son linéaire de la boucle suisse	11
Figure 2 :	Analyse en semi-continuité: Variation de la température ainsi que des teneurs en oxygène dissous, nitrate, ammonium et nitrite dans l'Allaine au pont d'Able avant l'embouchure du canal de la STEP de Porrentruy durant l'après-midi orageux du 30 août 2002.....	11
Figure 3:	Quotients de risques (RQ) pour les différents micropolluants calculés sur la base des concentrations modélisées avec un débit moyen (Q_{moy}) et d'étiage (Q_{347}) à Ocourt et des limites d'exposition chronique (NQE-MA) définies par Ectox	15
Figure 4 :	Evolution type des flux de polluants en provenance de source urbaine (gauche) et agricole (droite sur les 4 segments modélisés (sans apport amont considéré)	16
Figure 5 :	"EAWAG" Résultats positifs concernant les pesticides dans le Doubs en avril 2015	17
Figure 6 :	Principales caractéristiques des différentes STEP présentes dans le périmètre d'étude	17
Figure 8 :	Implantation des onze points de prélèvements équipés de Chemcatchers	26
Figure 9 :	Carte des points de prélèvements prévus pour PDMS (Pyrréthroïdes et PCB) et localisation de sites importants de l'industrie du bois.....	27
Figure 10 :	Bassin versant topographique du Doubs et ses principales caractéristiques (surface, linéaire du Doubs et nombre estimé d'habitants)	28
Figure 11 :	Limites du périmètre de l'étude géographiques et administratives	29
Figure 12 :	Plan des aménagements, barrages et seuils	30
Figure 13 :	Profil en long du Doubs et de ses aménagements.....	31
Figure 14 :	Vue sur le Lac de Biaufond	32
Figure 15 :	Les stations d'épuration et leurs rejets	33
Figure 16 :	Hydrographie et géomorphologie de la région karstique du Doubs-Franco-Suisse	35
Figure 17 :	Géomorphologie à travers la Vallée du Doubs : de Trévillers (Doubs, France) à Réclère (Jura, Suisse).....	36

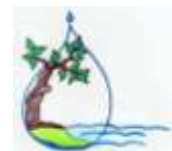


Figure 18 : Modélisation 3 D des écoulements des nappes karstiques vers la Chaux-de-Fonds (Video ISSKA).....	37
Figure 19: Débits journaliers à la sortie du Lac des Brenets	38
Figure 20 : Débits journaliers à la combe des Sarrasins	39
Figure 21 : Débits journaliers à Ocourt	39
Figure 22 : Variations typiques des débits à La Rasse (15 – 17 juillet 2015)	40
Figure 23 : Variations de niveau du Lac de Biaufond (14 -19 juillet 2015)	40
Figure 24 : Variations de niveau du Lac de Biaufond (Juin - Juillet 2015 sur 40 jours)	41
Figure 25 : Constance du débit à l'aval du refrain	41
Figure 26 : Profil de températures aux stations de mesure.....	44
Figure 27 : graphe des températures d'eau du Doubs entre La Charbonnière et Ravines	44
Figure 28 : Résultats de analyses de pesticides.....	99
Figure 29: Variations de quelques pesticides typiques, les concentrations sont en ng/capteur	100
Figure 30 : Pesticides Fréquences de détection et Charges en ng/capteur	101
Figure 31 : Tableau des usages et genres des 57 pesticides analysés.....	103
Figure 32: Influence d'eaux usées Epicoprostanol, Cholesterol, Indole	110
Figure 33: Indicateurs de présence d'algues et phytoplancton	112
Figure 34: Comparaison de stéroïdes caractéristiques	112
Figure 35: Présence de Benzotriazoles	114
Figure 36: Présence de résidus de médicaments	114
Figure 37: Présence de produits de lessive	115
Figure 38: Benzotriazoles, produits de lessive ménagère ?.....	115
Figure 39 : Figure schématique et emblématique du stockage des micropolluants dans le sol	150
Figure 40 : Apron affecté de la Saprologniose (Photo Thierry Arnet, 23 avril 2015, 18:44).....	152



1 INTRODUCTION

1.1 CONTEXTE GÉNÉRAL

A la suite de la remise de l'Expertise du Professeur Philippart en septembre 2013, le comité de la Convention de Berne a rendu son verdict concernant la plainte déposée par Pro Natura et d'autres associations de la protection de l'Environnement en vue d'une protection plus efficace de l'Apron et d'autres espèces menacées dans le Doubs franco-suisse.

La Convention de Berne dans son arrêté demande aux autorités suisses et françaises d'accélérer les mesures de protection de l'Apron, et de fournir régulièrement aux organes de la Convention de Berne des rapports d'avancement de ces mesures.

Parmi ces mesures se trouvent l'exigence d'un suivi accru de la qualité des eaux, notamment au sujet des pollutions par des micropolluants, diffuses et ponctuelles.

Pour suivre ce dossier de manière efficace, Pro Natura a mandaté Monsieur Maxime Boismartel, biologiste et spécialiste reconnu de l'Apron, sur une période de deux années, pour établir un Monitoring de l'habitat de l'Apron du Rhône (Zingel asper) dans le Doubs, ainsi que Monsieur Jean-Louis Walther, pour compléter les données existantes sur la qualité des eaux du Doubs par des mesures de micropolluants organiques.

1.2 OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

La présente étude vise à compléter les analyses en micropollution organique effectuées par les Cantons de Neuchâtel et du Jura, ainsi que par la Confédération, par des analyses basées sur une nouvelle méthode de prélèvements par capteurs passifs. En effet cette méthode permet de détecter un plus grand nombre de micropolluants, de par son pouvoir intégrateur bien plus important que les méthodes ponctuelles dans le temps employées traditionnellement.

Les 11 points de prélèvement ont été répartis de manière à couvrir le linéaire du Doubs Franco-Suisse depuis l'aval de Morteau jusqu'à Ocourt. Ils ont été disposés en vue de délimiter des tronçons caractéristiques du Doubs, tant morphologiques que qualitatifs. Ainsi il sera possible d'apprécier, par le biais de micropolluants typiques, des apports en provenance des eaux usées, de l'agriculture, de l'industrie forestière, et des apports de l'industrie de traitement du bois. Les anciennes décharges et sites contaminés peuvent également être producteurs de micropolluants caractéristiques.

Il est généralement observé par les rapports officiels produits jusqu'ici, qu'une autoépuration dans le Doubs favorise l'élimination des micropolluants pour finalement se retrouver avec une meilleure qualité de l'eau en sortie du parcours franco-suisse. Est-ce bien le cas ?

Il est prévu que les grandes stations d'épuration suisses dans le bassin-versant du Doubs (La Chaux-de-Fonds, Le Locle) soient équipées prochainement d'un traitement d'élimination des micropolluants. Est-ce que les autres stations d'épuration, suisses et françaises, sont-elles sans impacts sensibles sur le Doubs Franco-Suisse ?

L'étude visera à donner une meilleure vision de la présence de micropolluants en période d'étiage, caractérisant ainsi de manière large la base de la pollution chronique en matière de micropolluants.

Tenant compte des particularités karstiques du bassin-versant du Doubs, il sera dans la mesure du possible, mis en évidence les avantages et inconvénients de ce mode de transfert de la micropollution vers la rivière.



Le Doubs Franco-Suisse est compartimenté par plusieurs seuils et barrages pour l'instant infranchissables. Quel rôle jouent ces retenues d'eau vis-à-vis de la qualité de l'eau de la rivière ? Est-ce que la mesure de la micropollution peut-elle aider à apprécier les phénomènes d'eutrophisation dans le Doubs?

Se trouvent-ils des tronçons dont la mauvaise qualité chimique pourrait constituer un effet de barrage pour la migration des poissons?

L'utilisation de nouvelles méthodes de prélèvement (divers capteurs passifs) et d'analyses (non-target analytic en spectrométrie de masse)¹ devrait permettre de récolter beaucoup d'informations qui contribueront à répondre à ces questions.

Suite à l'appréciation de la situation générale et locale, des propositions d'actions et de mesures seront élaborées, visant à court et moyen termes de mieux protéger ou d'améliorer la qualité des eaux du Doubs. Celles-ci pourront être intégrées dans les Plan Nationaux d'Actions.

1.3 PARAMÈTRES ÉTUDIÉS

La nouvelle méthode de prélèvements par capteurs passifs permet d'utiliser les extraits des capteurs pour divers types d'analyses. Dans le cadre du budget imparti pour l'étude les familles de micropolluants suivantes ont été choisies. Elles demandent chacune une technique analytique spécifique. Pour couvrir le spectre d'analyses désirées il a été fait recours à plusieurs laboratoires différents.

- ✓ **Pesticides:** Laboratoire Cantonal du Jura, Delémont. La liste des pesticides analysés a été fixée après des entretiens avec FRI à Courtemelon.
- ✓ **Micropolluants STEPs:** Laboratoire de l'Environnement du Canton de Vaud, Epalinges.
- ✓ **Non-target analytic en GC-MS:** Laboratoire Cantonal du Jura, Delémont ; ENVIREau pour l'interprétation des spectres de masse.
- ✓ **Pyrréthroïdes:** Laboratoire de l'Environnement de l'EPFL, Ecublens

1.4 REMERCIEMENTS

Les Associations Pro Natura (Sophie Michaud, Nicolas de Roten, Lucienne Merguin-Rossé), WWF, Fédération Suisse de Pêche, Fédérations cantonales de Pêche, pour le financement et le suivi de l'étude

EAWAG Dübendorf: Dr Etienne Vermeirssen et Dr Juliane Hollender, pour leurs précieux conseils sur la mise en œuvre des capteurs passifs "Chemcatchers".

EPFL Ecublens: Prof. De Alencastro, Dr Nicolas Estoppey, Dominique Grandjean, pour les analyses de pyrréthroïdes et de PCBs, ainsi que pour l'appui logistique conséquent pour la pose et la dépose des capteurs "PDSM".

Laboratoire Cantonal: feu Dr Jean-Jacques Roth, Valérie Siegenthaler, Stéphanie Helbling

Aides de terrain: Jean Kögler, Thierry Christen (Président de La Gaule), Patrice Malavaux (garde-pêche de la Franco-Suisse), Guillaume Defradas, Noé André, François Boinay

¹ La technique habituelle d'analyse est appelée "target analytic" ou "analyses ciblées" parce qu'elle recherche des paramètres choisis à l'avance ; ainsi par cette méthode on peut vérifier si pour ces paramètres les normes en vigueur sont respectées. C'est l'instrument par excellence pour apprécier une pollution pré-déterminée. Toutefois la méthode ne fait découvrir que ce qu'on a décidé de chercher. De plus en plus, pour compléter le champ d'investigation, on a recours à des techniques non ciblées, où on peut tirer mieux parti de la puissance analytique des appareils de spectrométrie de masse, pouvant ainsi deviner la présence d'autres substances.



Fédération de Pêche du Doubs : Christian Triboulet ; Christian Rossignon ; Thomas Groubatch pour la mise à disposition de données sur le Bief de Fuesse

UNI Franche-Comté Besançon : Prof Pierre-Marie Badot et Prof François De Giorgi

Vérification des données hydrogéologiques : Prof Jean-Claude Bouvier, ISSKA Pierre-Yves Jeannin

Pour la mise à disposition d'instruments de mesure de la vitesse de l'eau : Charles Dreyfus, Président de la Fédération des SAMU de l'Environnement, France

La Fondation Rurale Jurassienne à Courtemelon pour la mise à disposition d'une liste de produits phytosanitaires utilisés dans le Jura

Commune des Brenets pour l'autorisation d'accès en voiture sur el site du Saut du Doubs

Monsieur Leuba, propriétaire du Restaurant du Saut du Doubs, pour son aide à la surveillance du site

Monsieur Klaus Riegel, biologiste, Saut du Doubs pour ses indications concernant les micropolluants dans le Lac des Brenets

François Boinay, directeur du Centre Nature Les Cerlatez, pour son aide à la gestion des capteurs par la mise à disposition de stagiaires

Mon collègue d'investigations Maxime Boismartel, biologiste, mandataire de l'étude Pro Natura sur les aspects agricoles du Clos-du-Doubs, et sur l'habitat de l'Apron.

Monsieur Jean-Claude Renault pour son aide précieuse dans les représentations graphiques



2 ANALYSES DE MICROPOLLUANTS: MÉTHODOLOGIE

2.1 EMBLEMES DES STATIONS OFFICIELLES DE MESURE²

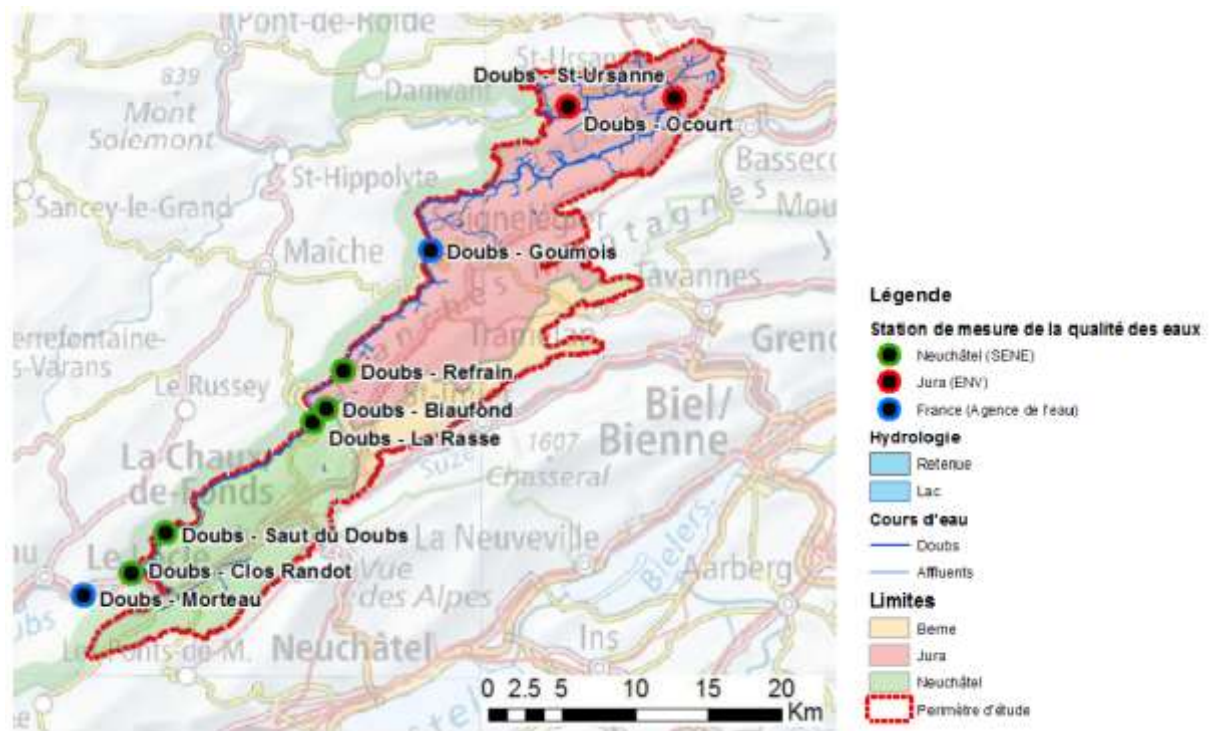


FIGURE 1 : EMBLEMES DES STATIONS OFFICIELLES SUISSES DE MESURES DE LA QUALITÉ DES EAUX DU DOUBS³

Sur cette carte figurent les emplacements de toutes les stations officielles de mesures de la qualité des eaux du Doubs et des sédiments.

2.2 Analyses cantonales, fédérales et françaises (Etat des lieux)

2.2.1 Neuchâtel

2.2.1.1 DIAGNOSTIQUE PLURIDISCIPLINAIRE 2012⁴

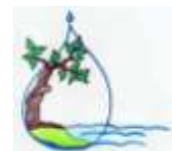
Suite aux mortalités piscicoles survenues depuis 2009, un diagnostic pluridisciplinaire des eaux de surface du bassin du Doubs neuchâtelois a été réalisé.

"En matière de micropolluants des analyses de pesticides ont été effectuées entre 1998 et 2011 pour 5 stations sur le Doubs (Refrain, Pont Biaufond, La Rasse, Saut du Doubs et Clos Randot) ainsi que dans la Ronde et la Rançonnière. Ces dernières ne semblent pas problématiques selon les auteurs de l'étude. En effet, sur l'ensemble des mesures,

² Etude de Flux OFEV Mars 2016, p.18

³ Figure 3 de l'Etude de Flux OFEV Mars 2016, p.18

⁴ Bassin du Doubs Neuchâtelois, Diagnostic pluridisciplinaire des eaux de surfaces, Rapport principal, 17 août 2012, Neuchâtel



seules 4 (dont 2 sur la Rançonnière) dépassent le seuil de 100 ng/L de pesticides fixés par l'OEAux sur le tronçon évalué."⁵

La méthode de prélèvement d'échantillon utilisée est ponctuelle.

ANALYSES ACTUELLES

Par mail du 1^{er} juin 2016, le Service de l'Environnement du Canton de Neuchâtel informe des résultats de deux analyses pratiquées sur le Doubs entre 2013 et 2015, aux stations de Clos Rondot et à l'Usine du Refrain.

Plusieurs micropolluants (74 pesticides, 2 micropolluants de STEPs soit le Triclosan⁶ et la Caffeine) sont détectés. Les résultats ont été fournis sous forme de tableaux Excel.

Aucun dépassement de norme n'est signalé.

2.2.2 Jura

2.2.2.1 FISCHNETZ

Dans le cadre du programme Fischnetz, une étude cantonale, coordonnée par la Fédération Cantonale des Pêcheurs Jurassiens, sur la contamination en toxiques des cours d'eau jurassiens a abouti à un rapport en décembre 2004⁷. Ses conclusions, pour le Doubs, montrent que certains micropolluants sont détectés dans les sédiments, sans pouvoir les mesurer dans les eaux avec la technique de l'époque, toutefois:

BILAN TOXIQUE	DOUBS						
	DOU129.1	DOU133.5	DOU140.0	DOU141.8	DOU149.1	DOU150.5	DOU154.4
Catégorie de composés	Clairbief	Soubey	St-Brals	amont Tariche	St-Ursanne	Soloute	Ocourt
HPA	Forte	Forte	Moyenne à Forte	Moyenne à Forte	Très Forte	Moyenne à Forte	Moyenne à Forte
Métaux lourds	Moyenne	Moyenne	Moyenne	Moyenne	Très Forte (Cu, Pb)		Moyenne
Autres hydrocarbures, solvants ...	inf. seuil détection	inf. seuil détection	inf. seuil détection	Faible (Toluène)	Forte (Solvants, Toluène)		inf. seuil détection
PCB	inf. seuil détection	inf. seuil détection	inf. seuil détection	inf. seuil détection	inf. seuil détection	inf. seuil détection	inf. seuil détection
Pesticides	Très Forte (Lindane, Endosulfan)		Très Forte (Lindane, Endosulfan)		Forte (Anthraquinone)	Très Forte (Lindane, Endosulfan)	Forte (Lindane, Endosulfan)

⁵ Extrait de l'Etude de Flux OFEV Mars 2016, p.15

⁶ Triclosan: désinfectant

⁷ Fischnetz Jura, Rapport Final, Décembre 2004, p. 31-35, Hypothèse V-4 : La pollution chimique des eaux est responsable de la dégradation de l'état des biocénoses aquatiques jurassiennes, GUY PÉRIAT, FRANÇOIS DEGIORGI & AMI LIÈVRE



FIGURE 2 : BILAN QUALITATIF GLOBAL 2001-03 DES CONTAMINATIONS EN TOXIQUES DES SUPPORTS À MÉMOIRE RÉMANENTE (SÉDIMENTS, BRYOPHYTES, ALGUES) DU DOUBS SUR SON LINÉAIRE DE LA BOUCLE SUISSE⁸

Les substances les plus problématiques détectées sont des HPA, des métaux lourds et du lindane, herbicide interdit en Europe depuis 2002, interdit selon la Convention de Stockholm depuis 2009.

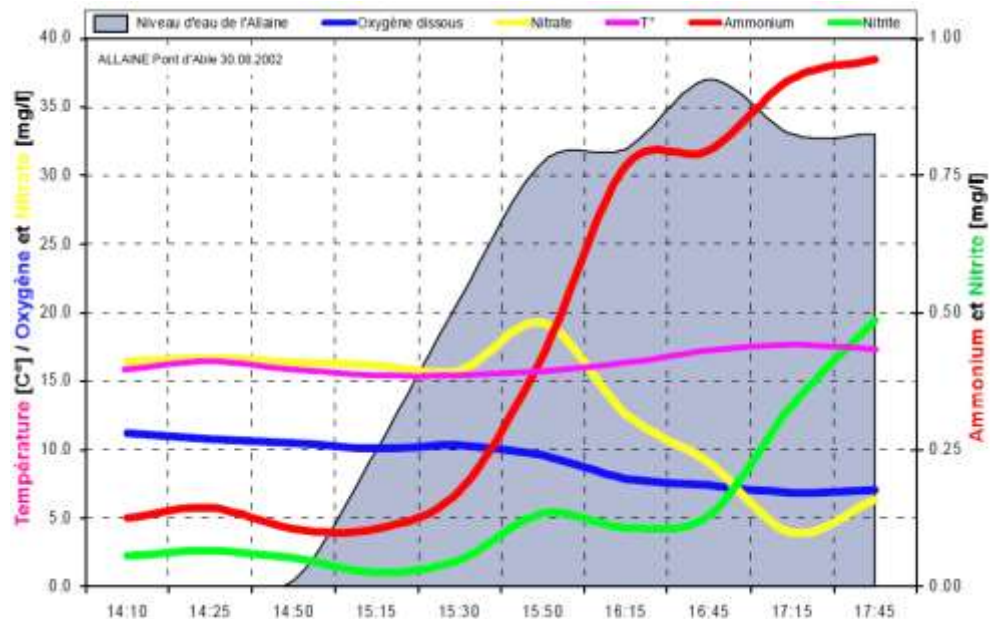


FIGURE 3 : ANALYSE EN SEMI-CONTINUITÉ: VARIATION DE LA TEMPÉRATURE AINSI QUE DES TENEURS EN OXYGÈNE DISSOUS, NITRATE, AMMONIUM ET NITRITE DANS L'ALLAINE AU PONT D'ABLE AVANT L'EMBOUCHURE DU CANAL DE LA STEP DE PORRENTURY DURANT L'APRÈS-MIDI ORAGEUX DU 30 AOÛT 2002⁹

"Le diagnostic chimique réalisé en semi-continuité et celui appliqué sur les supports à mémoire rémanente ont permis de mettre en évidence la présence moyenne à forte, voire très forte, de substances toxiques dans chaque cours d'eau analysé et ceci sur l'ensemble de leur linéaire, y compris sur leurs affluents principaux respectifs¹⁰. En particulier, la présente étude a permis de démontrer que les analyses de routine effectuées sont insuffisantes à qualifier l'état de contamination en toxiques du réseau hydrographique. En effet, chaque forte précipitation est susceptible de rendre les cours d'eau impropres à la vie durant plusieurs heures (fig 24) et leurs fonds sont constamment moyennement à fortement contaminés par des substances toxiques¹¹ (tab 4 à 6). L'efficacité de ces pollutions a été prouvée par plusieurs résultats concordants : les sédiments analysés sur les quatre cours d'eau ont tous un potentiel écotoxique plus ou moins prononcé (tab 7) et différents composés ont été retrouvés dans les matrices vivantes analysées (tab 3 à 6 et cf.[3]). A ce sujet, si le phénomène de bioaccumulation peut être mis à l'actif des métaux décelés dans la chair des poissons (cf.§ V-3), les pesticides découverts dans les algues et les bryophytes testées (tab 10 & cf.[3]) étaient

⁸ Tableau 5 de Fischnetz Jura, Rapport Final, Décembre 2004, p. 31-35

⁹ Figure 24 de Fischnetz Jura, Rapport Final, Décembre 2004, p. 31-35

¹⁰ [3] PÉRIAT, G., DEGIORGI F., LIÈVRE, A., 2003. Contamination en toxiques des cours d'eau jurassiens : Etat initial. Etude de la Fédération cantonale des pêcheurs jurassiens. DMS / DEE 80 p. + annexes.

¹¹ Paragraphe souligné par l'auteur du présent rapport.



vraisemblablement adsorbés sur les particules terreuses fines piégées dans la structure particulière de ces végétaux (tab10).

En outre, l'absence dans les régions périphériques de données similaires – notamment les plus probantes effectuées sur le substrat végétal – ne permet malheureusement pas la confrontation de nos résultats [11 à 17]. Ainsi et dans une perspective de gestion globale et durable de l'eau, une commission « toxique » intercantonale et internationale devrait voir le jour, afin d'une part, d'harmoniser les méthodes d'investigations et d'unifier les efforts mis en œuvre, et d'autre part, de tenter d'assainir les diverses pollutions graves des eaux de surfaces jurassiennes décelées par la présente étude. En conclusion, l'Allaine, la Sorne, la Birse et même le Doubs, rivière toujours considérée comme la référence cantonale en matière de qualité d'eau sont encore trop fortement contaminées par des hydrocarbures, des métaux, des pesticides, des PCB et des solvants divers pour permettre le développement de leur faune et leur flore typiques ; et ceci, bien que des millions de francs aient été investis dans l'épuration à partir des années 80. **A l'image des conclusions du rapport final de Fischnetz[11], l'agriculture, les réseaux routiers, les industries, notamment celles de la filière bois ainsi que les activités domestiques sont les responsables de cette situation [3].**"

2.2.2.2 PLAN SECTORIEL DES EAUX (PSEAUX), 2012

Au point de vue des micropolluants organiques le Plan Sectoriel des Eaux ne considère, en ce qui concerne le Doubs, pratiquement aucun apport significatif. Les STEPs sont trop petites pour les équiper d'une phase d'élimination des micropolluants. Au niveau des facteurs d'influence sur la faune piscicole, l'agriculture n'est pas citée.

"4.4.3 Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP dissous ont été recherchés à Ocourt, St-Ursanne, Goumois, sans être détectés.

Les HAP dans les sédiments ont été évalués lors d'une ou deux campagnes, pour 7 stations (données 2001-2003). L'ensemble des valeurs mesurées sont inférieures aux valeurs cibles usuellement admises, sauf pour la station de St-Ursanne, pour laquelle le premier des deux prélèvements (octobre 2001) effectués montre des teneurs un peu plus élevées en HAP, qui restent toutefois proches de la valeur-cible utilisée.

Une campagne d'analyses unique de HAP dans les algues est disponible, pour 7 stations (2002 et 2003).

Les valeurs obtenues sont difficiles à interpréter.

4.4.4 Pesticides

Aucune des mesures disponibles pour Ocourt, St-Ursanne et Goumois n'a permis de détecter des pesticides dissous. Des mesures ponctuelles et non répétées des pesticides sur les algues ont été effectuées. Certaines ont montré des concentrations détectables d'organochlorés (lindane et endosulfan). Ces valeurs restent difficiles à interpréter, car il s'agit de valeurs uniques, et les valeurs cibles manquent pour établir un cadre de référence.

4.4.5 PCB

Selon une étude de la Confédération sur les poissons (2010), les teneurs en PCB sont inférieures à la concentration maximale admise dans le poisson selon les recommandations de l'OMS. Le Doubs est classé dans la classe la plus faible parmi trois, soit "contamination de fond", < 4 pg TEQ-OMS/g PF. Selon cette



*classification, il n'y a pas lieu de prendre des mesures particulières. Dans l'eau, les PCB n'ont jamais été détectés, sur l'ensemble des mesures disponibles.*¹²

"6.5.8 Influence sur la faune piscicole de la qualité chimique des eaux et des sédiments

Le détail des déficits de la qualité de l'eau est donné au §4.4. Les données fragmentaires à disposition ne mettent pas en évidence des déficits pouvant causer des problèmes chroniques ou/et critiques de toxicité pour la faune piscicole. Les intervalles de temps et de distance entre ces mesures ne permettent toutefois pas d'exclure des pollutions ponctuelles, tant dans l'espace que dans le temps.

*Les sédiments, en revanche, peuvent présenter localement des accumulations de polluants qui pourraient présenter un risque non négligeable d'effets sur les invertébrés. Il est toutefois extrêmement difficile de déterminer leur risque écotoxicologique et leurs effets sur les peuplements piscicoles.*¹³

L'état des lieux pris en compte par le Plan Sectoriel des Eaux 2012 correspond à l'état des connaissances acquises jusqu'en 2011, c'est-à-dire très peu de mesures. Il y aura lieu, à la suite des efforts consentis récemment pour une meilleure connaissance de la qualité de l'eau du Doubs, de réviser les parties du Plan Sectoriel concernés.

2.2.2.3 ANALYSES ACTUELLES

Jusqu'en 2013, les analyses cantonales ont été essentiellement focalisées sur la station d'Ocourt. En d'autres termes c'est principalement la qualité de l'eau sortant du tronçon suisse qui intéresse. Dès 2014, une fois par année, d'autres stations ont été ajoutées, pour certaines en double avec le Canton de Neuchâtel et la France (Biaufond, Goumois aval, Soubey aval STEP, amont St-Ursanne, aval St-Ursanne (La Roche aux Brochets)).¹⁴

Ces analyses, pratiquées avec des prélèvements ponctuels, n'ont révélé en ce qui concerne les micropolluants organiques la présence que de quelques HAP et pesticides: **2013 Ocourt** HAPtot 52 ng/L en juin / 2.4 ng/L en octobre, Métaldéhyde 72 ng/L en juin. En **avril 2014**, pour l'ensemble des stations les HAPs et les PCBs ont été analysés. Alors qu'aucun PCB n'a pu être détecté au-dessus de la limite de quantification, en ce qui concerne les HAPtot les résultats étaient positifs pour les stations suivantes: Biaufond (106 ng/L), Goumois (242 ng/L), Roche-aux-Brochets (1.5 ng/L), Ocourt (144 ng/L). Les résidus médicamenteux et industriels (liste STEPs) n'ont été analysés qu'à Biaufond et Ocourt: Biaufond (total 1'472 ng/L), Ocourt (total 1'021 ng/L). En outre en juin et octobre 2014 une liste de pesticides a été analysée à Ocourt seulement, aucune des 57 substances n'a dépassé la limite de quantification; les détections au-dessous de la limite de quantification ne sont pas précisées, ce qui ne permet pas d'apprécier le cocktail de substances présentes. Lors de la campagne de **août 2015** touchant l'ensemble des stations plus aucun micropolluant n'a été analysé; en revanche des prélèvements composites sur plusieurs jours ont été faits en juillet et août 2015 à Ocourt seulement, pour lesquels les HAPs, les pesticides et les micropolluants STEPs ont été analysés (aucun pesticide détecté au-dessus de la limite de quantification; HAPtot 62/49 ng/L; micropolluants STEPs 900/1'129 ng/L). En **janvier 2015** quatre analyses d'HAPs, PCBs, pesticides et métaux lourds ont été pratiquées: pas de pesticides ni de PCBs au-dessus de la limite de quantification, HAPtot entre 16 et 484 ng/L. En février-mars 2015 la même liste d'analyses sauf les pesticides a été répétée à 3 reprises au moyen d'échantillons composites à Ocourt:

¹² Plan Sectoriel des Eaux, République et Canton du Jura, 33 Cours d'eau, Rapport Phase 1: Etat actuel et déficits, 30 janvier 2012, p.34

¹³ Plan Sectoriel des Eaux, République et Canton du Jura, 33 Cours d'eau, Rapport Phase 1: Etat actuel et déficits, 30 janvier 2012, p.62

¹⁴ Les analyses Laboratoire Cantonal du Jura de 2013 – 2015 se trouvent dans les annexes du présent rapport.



HAPtot de 26 à 121 ng/L, pas de PCBs détectés au-dessus de la limite de quantification, micropolluants STEP de 1'051 à 1'439 ng/L.

Ces analyses, si elles apportent une réponse partielle à la question de la qualité de l'eau en micropolluants à Ocourt, ne permettent pas de se faire une idée de ce qui se passe entre Biaufond et Ocourt, en particulier aux endroits où des apports karstiques importants viennent influencer la qualité des eaux du Doubs sur certains tronçons. Ce n'est pas parce que les paramètres à Ocourt seraient satisfaisants du point de vue légal que sur certains tronçons du Doubs Franco-Suisse le cocktail de substances présentes serait forcément inoffensif. Les analyses effectuées jusqu'ici n'aident pas suffisamment à définir ce cocktail ni en qualité et ni en situation géographique.

Par ailleurs, alors que l'ENV pratiquait des analyses de PCBs sur la Birse avec des capteurs passifs pour s'affranchir de la limite de détection de la méthode conventionnelle de prélèvements ponctuels, le maintien de l'ancienne méthode pour le Doubs n'apportera certes pas de nouvelles connaissances en matière de PCBs.

2.2.3 Confédération

2.2.3.1 APPORTS VERS LE DOUBS DE POLLUANTS ET NUTRIMENTS À PARTIR DU BASSIN VERSANT SUISSE (BILAN DE FLUX)

L'étude poursuit l'amélioration des connaissances des flux de polluants dans le Doubs, à savoir de :

- ✓ *mieux connaître les flux de polluants arrivant au Doubs et l'importance respective des différentes sources de polluants,*
- ✓ *caractériser les flux de substances dans le Doubs en provenance du bassin versant suisse sur divers segments, par source et par substance,*
- ✓ *valider les flux totaux estimés pour les différents segments avec les mesures disponibles de concentration dans le Doubs,*
- ✓ *évaluer, par segment, l'envergure de la problématique de la pollution physico-chimique du Doubs issue de la partie suisse du bassin versant, par rapport à la charge totale mesurée dans le Doubs.*

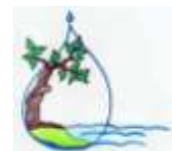
L'étude consiste en la modélisation des différents flux de polluants en provenance du bassin versant suisse du Doubs. Les données nécessaires à la réalisation de ce bilan de flux sont collectées et compilées puis les flux sont calculés pour une liste de différentes substances considérées. Les résultats du modèle sont ensuite validés par des mesures de concentration des différents polluants effectuées dans le Doubs.

Les données de qualité des eaux sont largement basées sur des prélèvements ponctuels et analysés en laboratoire. Pour 3 points de prélèvements cependant (Clos Randot, La Goule et Ocourt) les échantillons pour les analyses de micropolluants sont des échantillons composites prélevés sur une période de 14 jours à raison de prélèvements ponctuels répétés tous les (échantillonneur mobile ISCO)¹⁵.

"Analyse des résultats de la campagne « screening micropolluants

Au total, 532 substances ont été analysées par l'Eawag. Parmi celles-ci, seules 95 sont présentes en une concentration supérieure au seuil de détection dans au moins un des échantillons analysés. Presque toutes les substances considérées dans la présente étude sont mesurées en des concentrations supérieures au seuil de

¹⁵ Voir Etude de Flux OFEV Mars 2016, p.20, et Annexe 5.



quantification et généralement en des concentrations comparativement plus élevées que les autres substances (Annexe 5). Les 15 substances ayant les plus hautes concentrations mesurées sont toutes soit directement considérées dans le modèle soit possèdent un impact environnemental similaire et une voie d'apport identique à une autre substance modélisée. Par exemple, 4 édulcorants artificiels sont présents parmi les 15 plus hautes concentrations mesurées, alors que parmi ceux-ci, seule l'acésulfame, qui représente les plus hautes concentrations, est modélisée. Un autre exemple est celui de l'agent anticorrosion methylbenzotriazole qui se trouve parmi les 15 plus hautes concentrations mesurées mais qui n'est pas directement considéré dans le modèle. Celui-ci possède cependant des propriétés similaires et une voie d'apport identique au benzotriazole, substance quant à elle modélisée.

Les résultats du screening micropolluants effectué confirment donc le choix des substances considérées dans le modèle en tant que bons indicateurs des micropolluants émis sur le bassin versant suisse du Doubs.

Les substances dont les concentrations mesurées lors du screening micropolluants sont les plus proches du critère de qualité en exposition chronique (NQE-MA) tel que défini par le centre Ecotox (2.4.1) tout en restant très inférieures à cette limite, sont le diclofénac avec un rapport concentration/NQE-MA de 0.24 à Clos Randot et le Diuron avec un rapport concentration/NQE-MA de 0.15 à La Goule (Annexe 5). Toutes les autres substances sont mesurées en des concentrations d'un facteur au minimum 10 fois inférieur au critère NQE-MA.¹⁶

Pour les besoins de l'étude 17 micropolluants ont été sélectionnés pour leur représentativité respective par rapport à des sources de pollution différentes (STEPs, industrie, agriculture). Le tableau suivant montre la liste de ces 17 substances, en comparaison avec les limites Ecotox actuelles:

Micropolluant considéré	Limite Ecotox NQE-MA [ng/L] ¹³	Flux modélisé [kg/an] ¹⁴	RQ - Q moy	RQ - Q347
Acésulfame	-	340.94	-	-
Benzotriazole	30000	97.94	0.0034	0.0188
Carbamazépine	500	5.53	0.0115	0.0636
Carbamazépine-DI-OH	-	-	-	-
Clarithromycine	60	3.63	-	-
Diclofénac	50	-	-	-
Diuron	20	-	-	-
Gabapentine	-	31.28	-	-
Glyphosate	108000	-	-	-
Isoproturon	320	-	-	-
MCPA	1340	-	-	-
Metformine	1000000	258.01	0.0003	0.0015
Metolachlore	600	-	-	-
Métoprolol	64000	-	-	-
Nonylphénol, iso-	13	-	-	-
Sulfaméthoxazole	600	-	-	-
Terbutryne	65	-	-	-

FIGURE 4: QUOTIENTS DE RISQUES (RQ) POUR LES DIFFÉRENTS MICROPOLLUANTS CALCULÉS SUR LA BASE DES CONCENTRATIONS MODÉLISÉES AVEC UN DÉBIT MOYEN (Q_{MOY}) ET D'ÉTIAGE (Q_{347}) À OCOURT ET DES LIMITES D'EXPOSITION CHRONIQUE (NQE-MA) DÉFINIES PAR ECOTOX¹⁷

¹⁶ Extrait de l'Etude de Flux OFEV Mars 2016, p.21, voir aussi Annexe 5.

¹⁷ Tableau 14 de l'Etude de Flux OFEV Mars 2016, p.56



Par ailleurs "des substances relatives au traitement du bois ont été analysées par le laboratoire cantonal du Jura¹⁸. Selon ces analyses, les concentrations mesurées pour ces substances sont systématiquement inférieures aux seuils de quantification¹⁹.

De même, aucune substance pouvant typiquement être associée à des écoulements en provenance de sites pollués n'a pu être détectée en concentrations anormales lors des analyses effectuées (solvants chlorés, PCB, nonylphénols, chrome, bromures).²⁰

La modélisation de flux a été effectuée finalement sur la base de flux types tirés de la littérature²¹. L'effet karstique entre la source de pollution et la rivière n'a pas été pris en compte. En ce qui concerne les micropolluants, 6 substances types ont été choisies²² pour exprimer les résultats de la modélisation sur 4 segments du Doubs (Brenets, Sarrasins, La Goule, Ocourt)²³. Pour mieux distinguer entre les flux urbains et agricoles l'étude ajoute deux herbicides caractéristiques, la terbutryne (urbain) et l'isoproturon (agricole).

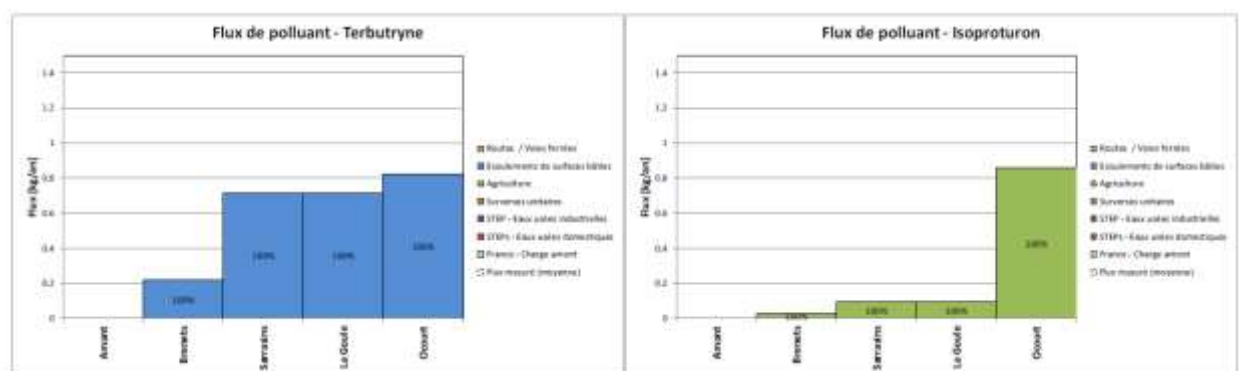


FIGURE 5 : EVOLUTION TYPE DES FLUX DE POLLUANTS EN PROVENANCE DE SOURCE URBAINE (GAUCHE) ET AGRICOLE (DROITE SUR LES 4 SEGMENTS MODÉLISÉS (SANS APPORT AMONT CONSIDÉRÉ)²⁴

L'étude conclue que pour ce qui est de l'apport agricole en micropolluants, l'essentiel de la pollution proviendrait du dernier secteur, ce qui est proportionnel aux surfaces agricoles recensées dans les bassins versant des divers segments. La méthode de modélisation choisie ne pourrait pas livrer d'autres résultats, vu qu'elle se base sur une proportionnalité de flux types tirés de la littérature avec les surfaces agricoles présentes. Mais qu'en est-il de la

¹⁸ Chlorpyrifos, Cyperméthrine, Deltaméthrine, Pendiméthaline, Permethrine, Propiconazole

¹⁹ Ces seuils de quantification sont trop élevés par rapport à la toxicité des insecticides de la classe des pyréthrinoides. Une technique analytique spécifique plus sensible, devrait être utilisée pour ces substances.

²⁰ Extrait de l'Etude de Flux OFEV Mars 2016, p.21-22, voir aussi Annexe 5.

²¹ Etude de Flux OFEV Mars 2016, p.31; Götz, C. et al., 2010. Mikroverunreinigungen - Beurteilung weitergehender Abwasserreinigungsverfahren anhand Indikatorsubstanzen: Gas, Wasser, Abwasser. GWA 4/2010

²² Acésulfame (additif alimentaire), Benzotriazole (anti-corrosion), Carbamazépine (anti-dépresseur, Clarithromycine (antibiotique), Gabapentine (antiépileptique), Metformine (antidiabétique)

²³ Etude de Flux OFEV Mars 2016, p.48-50

²⁴ Figure 29 de l'Etude de Flux OFEV Mars 2016, p.48-50



réalité ? Selon le rapport la validation du modèle n'aurait été effectuée que pour les paramètres urbains !²⁵
 Cependant ni les analyses de l'EAWAG, ni celles du Canton du Jura n'ont détecté de Terbutryne (< LOQ).

La situation présentée par cette étude en ce qui concerne l'apport agricole et qui semble largement limité au dernier segment modélisé, doit encore subir la vérification par la confrontation avec des séries d'analyses dans le terrain. En effet les analyses de l'EAWAG sur les pesticides agricoles, et les analyses cantonales ne permettent pas de tirer la conclusion que le modèle semble indiquer. Il y a donc lieu de continuer de chercher à connaître mieux le fond de l'histoire.

Pflanzenschutzmittel: Konzentration in ng/L						
Wirkstoff	CAS	Wirkstoffuntergruppe	LOQ	Clos-Randot	La Gouli	Ocourt
Isoproturon	34123-59-6	Herbizid	1	<LOQ	<LOQ	2.8
Penconazol	86246-88-6	Insektizid	3.1	3.1	<LOQ	<LOQ
Atrazin	1912-24-9	Herbizid	1	1.4	1.5	2.2
Mecoprop	93-65-2	Herbizid	0.5	0.7	1.2	0.7
Propiconazol	60207-90-1	Fungizid	2.1	4.8	2.4	2.1
Tebuconazol	107534-96-3	Fungizid	0.9	2.8	0.9	0.9

FIGURE 6 : "EAWAG" RÉSULTATS POSITIFS CONCERNANT LES PESTICIDES DANS LE DOUBS EN AVRIL 2015²⁶

Pour ce qui est de la source de pollution issue des 19 STEPs suisses dans le périmètre de l'étude, le rapport fourni le tableau suivant basé sur des données cantonales récentes:

Nom de la STEP	Canton	Habitants rattachés ²⁰	Q _{moy} STEP [m ³ /j] ²¹	Proportion industrie [%] ²²
Le Locle	NE	10'422	4'953	20
Les Brenets	NE	1'077	591	25
La Chaux-de-Fonds	NE	38'694	13'842	25
La Ferrière	BE	236	38	-
Les Bois	JU	624	138	10
Le Boéchet (Les Bois)	JU	95	19	0
Le Cerneux-Godat (Les Bois)	JU	95	19	0
Les Breuleux	JU	1'264	509	14
Le Noirmont	JU	1'336	521	20
Saignelégier	JU	1'819	707	30
Les Enfers	JU	83	17	0
Montfaucon	JU	309	134	50
Les Pommerats (Saignelégier)	JU	241	48	0
Soubey	JU	93	62	0
Epauvillers	JU	111	600	0
Montmelon	JU	70	30	0
St - Ursanne	JU	714	556	0
Seleute	JU	45	31	0
Ocourt	JU	91	18	0

FIGURE 7 : PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DES DIFFÉRENTES STEP PRÉSENTES DANS LE PÉRIMÈTRE D'ÉTUDE²⁷

²⁵ Etude de Flux OFEV Mars 2016, p.52-56

²⁶ Etude de Flux OFEV Mars 2016, Extraits de l'Annexe 3

²⁷ Tableau 8 de l'Etude de Flux OFEV Mars 2016, p.34



Le tableau ci-dessus ne prend pas en compte de possibles apports karstiques d'eaux d'assainissement français. En effet des infiltrations d'eaux de communes du Plateau de Maïche vers le Doubs ne sont pas impossibles²⁸.

Remarques: en conclusion, on peut dire qu'au point de vue de l'observation de la micropollution les méthodes de prélèvements employées dans le cadre de l'Etude de Flux comportent quelques limitations importantes:

- ✓ Une période de conservation de l'échantillon de 14 jours avant son acheminement au laboratoire favorise la disparition de plusieurs micropolluants. Les expériences dans la région bâloise, pour des prélèvements dans la nappe phréatique, donc dans une eau dont la matrice organique est nettement moins influente que dans une eau de surface, montre qu'un délai de trois jours ne devrait pas être dépassé jusqu'à l'extraction de l'échantillon.²⁹
- ✓ Les substances pour le traitement du bois sont généralement en très petites concentrations, et certaines comme la Cyperméthrine (insecticide) montre une valeur NQE-MA de seulement 80 pg/L³⁰. Il est donc impossible d'apprécier l'impact de ces substances si elles ne peuvent pas être concentrées artificiellement dans les échantillons. D'autres méthodes doivent être appliquées.
- ✓ Pour ces raisons les calculs du modèle de flux devraient être vérifiés par d'autres mesures dont la sensibilité serait plus appropriée.

L'étude apporte les conclusions générales suivantes:³¹

"La présente étude ne montre pas d'éléments nouveaux indiquant un problème particulier de qualité des eaux. Les concentrations de substances mesurées dans le Doubs correspondent à des niveaux en général faibles à moyens, avec une amélioration de l'amont vers l'aval, ce qui signifie que la qualité de l'eau est meilleure à Ocourt (à la sortie du territoire suisse) qu'à l'amont. Cette observation traduit par ailleurs bien l'occupation du bassin versant, avec des agglomérations plus importantes à l'amont."

"En généralisant grossièrement, il est possible de dire que la charge amont en provenance de la France représente (pour les substances ne se dégradant pas dans l'environnement) environ la moitié du flux en sortie de périmètre d'étude (sortie Ocourt), avec toutefois une variabilité en fonction du paramètre considéré. Sur la partie suisse, l'apport provient majoritairement des 2 agglomérations neuchâteloises (Le Locle, La Chaux-de-Fonds)".

En fait, en raison de la méthodologie employée (validation partielle de la modélisation, utilisation de valeur de la littérature, partage en segments trop gros), on peut se demander si des conclusions telles que "amélioration de l'amont à l'aval" et "charge en amont environ 50% du bilan sortant à Ocourt pour les substances ne se dégradant pas dans l'environnement" sont vraiment soutenables.

Il est vrai que l'auteur du rapport tempère ces affirmations quelque peu:

²⁸ Voir sous chapitre Hydrogéologie.

²⁹ Voir (Etat 2014) : Qualitätssicherungskonzept: Analyse von organischen Einzelstoffen sowie von Verbindungs-Screenings in Oberflächen- und Grundwasser sowie Sickerwasser aus Böden, Prof. MICHAEL OEHME, Version 3.2014.

³⁰ Ecotox Center: Proposals for Acute and chronic Quality Criteria
http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege/index_EN

³¹ Etude de Flux OFEV Mars 2016, p.57



"Si le modèle développé permet de disposer d'une bonne image générale des flux de substances et nutriments dans le Doubs, elle ne permet en aucun cas une analyse exhaustive de potentiels problèmes locaux. En particulier, la forte hétérogénéité temporelle et géographique des mesures disponibles ne permet pas d'identifier des impacts localisés ou de courte durée (par exemple : un déversement d'eaux mixtes lors d'un débit d'étiage dans le Doubs, ou l'aval immédiat d'un rejet de STEP, avant mélange complet). Ces situations ne font pas partie de l'approche « bilan de flux » et doivent être traitées par le biais d'approches spécifiques."

Cependant ni la méthodologie de prélèvements (ponctuels) ni le découpage grossier du linéaire du Doubs ne permet de valider le fait que l'on disposerait d'une bonne image générale des flux de substances dans le Doubs. A l'évidence la part agricole n'a pas subi de validation profonde.

2.2.4 France

L'agence de l'eau RMC pratique des analyses de micropollution dans le Doubs depuis plusieurs années. Les stations de Morteau (code station n° 06018500) et de Goumois (code station n° 06020100) fournissent des résultats qui peuvent être téléchargées sur Internet³². Plus de 700 substances sont analysées dans les eaux et les sédiments (pesticides, médicaments, etc.), y-compris le glyphosate et ses métabolites. Ce sont d'ailleurs les seules données existantes par rapport au glyphosate sur le Doubs Franco-Suisse.

Cependant à la lecture des résultats on peut se rendre compte que certaines substances n'apparaissent pas dans la liste pour certains endroits et à certaines dates. La raison donnée par l'Agence de l'Eau pour ce fait est que seule les substances détectées sont mentionnées dans la liste de résultats, ce qui veut dire que pour tous les résultats indiqués "< limite de quantification" il faut compter une présence de ces molécules. Elles se chiffrent par centaines, comme une étude française le démontre.³³

Ici également la méthode de prélèvement est traditionnellement ponctuelle pour le jour J.

Les résultats montrent la présence de quelques pesticides, d'hydrocarbures polycycliques, etc., mais une foule de présences non quantifiées. Aucune substance ne dépasse les normes admises actuellement.

2.3 NOUVELLE MÉTHODE DE PRÉLÈVEMENT : CAPTEURS PASSIFS

Lors des journées de visite (8 & 9 juillet 2013) du Professeur Philippart (expert de la Convention de Berne), il a été évoqué la possibilité de recourir à des capteurs passifs pour effectuer des prélèvements d'eau dans le Doubs en vue d'analyser des micropolluants. L'utilisation de capteurs passifs pour l'observation de la qualité des eaux de surface est de plus en plus préconisée par les instituts de recherche suisses (EAWAG, EPFL). Tant les Cantons que la Confédération, n'ont pas inclus cette méthode dans leurs nouvelles investigations jusqu'ici.

L'avantage des capteurs passifs est de pouvoir mieux concentrer les micropolluants et abaisser leur limite de détection. En règle générale les expériences avec ce type de capteur montrent une bien plus grande détection de

³² Morteau Pont SNCF, correspond à notre station 1: <http://sierm.eaurmc.fr/surveillance/eaux-superficielles/telechargement-qualite.php?station=06018500> ; Goumois, Pont international: <http://sierm.eaurmc.fr/surveillance/eaux-superficielles/etat-qualitatif.php?station=06020100>

³³ Les micropolluants et pesticides dans les eaux comtoises : un enjeu grave en matière de biodiversité et de santé humaine, GILLES SENÉ, 2014, professeur agrégé, DEA Ecologie végétale, membre de la CPEPESC et du Collectif Loue et rivières comtoises (SOS-LRC).



micropolluants en nombre que la méthode ponctuelle. De plus sa fonction intégrative permet de capter des événements de pollution qui passeraient inaperçus avec la méthode ponctuelle.

En revanche le transfert de la mesure en poids de substance sur les capteurs vers une concentration aqueuse effective précise est encore en développement ; toutefois les marges d'appréciation actuellement atteintes sont suffisantes pour pouvoir se prononcer sur la présence de situations problématiques.

2.3.1 Collaboration avec l'EAWAG et l'EPFL

2.3.1.1 EAWAG OEKOZENTRUM

Après plusieurs années de recherches appliquées, avec quelques doctorats à la clé, le Centre d'Eco-Toxicologie de l'EAWAG à Dübendorf a organisé en février 2015 une journée d'information à l'intention des laboratoires cantonaux, sur le thème de l'utilisation de capteurs passifs pour la recherche de micropolluants dans les cours d'eau³⁴. Cette journée d'information/formation peut être considérée comme un départ important pour cette nouvelle technologie dans le paysage des investigations de la micropollution liée aux activités humaines, en vue de mieux connaître et gérer l'environnement. Cette technique permet comme nous l'avons vu de rendre encore plus sensible le niveau de détection de polluants particulièrement néfastes.

Ayant assisté à cette formation, nous avons poursuivi l'acquisition de la technique "Chemcatcher" par plusieurs stages dans les laboratoires de l'EAWAG, sous la direction du Dr Etienne Vermeirssen, d'ailleurs déjà connu des autorités du Canton du Jura (ENV, Laboratoire Cantonal) pour son appui dans les recherches liées à la fameuse pollution de la Birse par des PCBs.

Les analyses des extraits de nos 11 capteurs "Chemcatchers" ont été réalisées en partie par le Laboratoire Cantonal du Jura, et par le Laboratoire de l'Environnement du Canton de Vaud.

2.3.1.2 EPFL LABORATOIRE DE L'ENVIRONNEMENT

En septembre de la même année 2015, le Laboratoire de l'Environnement de l'EPFL à Ecublens, organisait en Romandie une même journée. A l'aide d'exemples pratiques, et de visites en laboratoire la technique de divers capteurs a été présentée et instruite. Un domaine d'investigation intéressant pour ces techniques a été évoqué pour le domaine d'enquêtes criminelles en matière de pollution de l'environnement, une thèse de doctorat est alors en phase finale à ce sujet, avec des activités dans les Cantons du Valais, et de Vaud³⁵.

L'auteur de cette thèse, Monsieur Nicolas Estoppey, ainsi que quelques collaborateurs du Laboratoire de l'Environnement, nous ont accompagnés pour l'apprentissage de la technologie des capteurs "PDMS" (feuilles de

³⁴ L'attrait du prélèvement passif, ETIENNE VERMEIRSSERN, EAWAG News 73, Nouvelles méthodes et potentialités d'analyse environnementale, décembre 2012; [http://library.eawag.ch/eawag-publications/EAWAGnews/73F\(2012\).pdf](http://library.eawag.ch/eawag-publications/EAWAGnews/73F(2012).pdf); Evaluation of in-situ calibration of Chemcatcher passive samplers for 322 micropollutants in agricultural and urban affected rivers, CHRISTOPH MOSCHET ET AL., EAWAG, Water Research, Volume 71, 15 March 2015, p. 306-317

³⁵ Low density polyethylene (LDPE) passive samplers for the investigation of polychlorinated biphenyl (PCB) point sources in rivers Estoppey N., Omlin J., Schopfer A., Esseiva P., Vermeirssen E.L.M., Delémont O., de Alencastro L.F., 2015-01. Chemosphere, 118 pp. 268-276.



silicone; polydimethylsiloxane), particulièrement adaptés pour la capture des PCBs, des HAPs et des pyrrethriinoïdes.³⁶

Les analyses des extraits de ces capteurs ont été effectuée par le Laboratoire de l'Environnement de l'EPFL.

2.4 CHOIX DES PARAMÈTRES À ANALYSER, MÉTHODES

2.4.1 Objectifs de recherche

La revue des études et analyses réalisées jusqu'ici a clairement montré une carence en données cruciales pour apprécier la situation de la qualité de l'eau en matière de micropollution. La campagne d'analyses que Pro Natura a prévue, vise à cibler l'impact de certains secteurs d'activités humaines sur la qualité des eaux du Doubs en période d'étiage, en particulier les effluents urbains et les pratiques agricoles, celles des industries telle que le traitement du bois ou d'autres qui transitent les STEPs, les effets des retenues hydro-électriques principales. Par l'établissement d'un profil en long qualitatif du Doubs Franco-Suisse de Morteau à Ocourt, l'étude devrait permettre une meilleure caractérisation des segments déjà retenus par les études précédentes, tout en procédant à un découpage plus fin.

Le choix des classes de polluants à inclure dans l'étude s'est posé sur la base de critères de pertinence quant à leur potentiel de présence caractéristique pour l'ensemble des domaines d'activités citées, et de critères financiers (faire le mieux avec les moyens disponibles).

L'analyse des différentes familles de micropolluants retenues nécessitent des technologies différentes, que ce soit pour les prélèvements, ou pour l'analyse proprement dite.

2.4.1.1 PESTICIDES

Pour évaluer l'impact agricole, nous avons fait appel au Laboratoire Cantonal du Jura, qui avait développé une méthode couvrant 57 pesticides employés dans la région. La liste de ces pesticides a été discutée avec les responsables de la Vulgarisation agricole à Courtemelon. Cette méthode a servi il y a quelques années à une campagne de détection de pesticides dans les captages d'eau potable du Canton du Jura.

Le type de capteurs passifs utilisé est la technologie du "Chemcatcher". Elle offre l'avantage d'être très large dans son spectre de capture d'une part, et d'être particulièrement simple à manipuler, tant pour la pose que pour l'extraction. Celle-ci se fait au moyen d'un solvant, "l'acétone" (voir ci-après au chapitre 2.5 la procédure d'extraction expliquée par des photos).

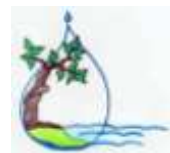
L'analyse est faite au moyen de la technique de la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse, dite LC-MS/MS.

Malheureusement, en cours d'analyses, le Laboratoire du Canton du Jura a fermé ses portes, et une partie des analyses a été finalement effectuée par le laboratoire de l'Environnement de l'EPFL, avec la même méthode analytique.

2.4.1.2 MICROPOLLUANTS DES STEPS

Le Laboratoire Cantonal du Jura, travaillait avec le Laboratoire de l'Environnement du Canton de Vaud pour les micropolluants typiques des STEPs. Ce même laboratoire a déjà eu l'occasion à quelques reprises d'analyser les eaux du Doubs dans le même secteur que celui de notre étude.

³⁶ Picogram per liter detections of pyrethroids and organophosphates in surface waters using passive sampling, CHRISTOPH MOSCHET ET AL., EAWAG, Water Research 66, 2014, p. 411-422



La liste de cette méthode comprend 55 substances, des médicaments, des métabolites de médicaments, quelques pesticides et des substances industrielles (anti-corrosion).

L'analyse se base sur les extraits des "Chemcatchers" et est effectuée en LC-MS/MS avec une méthode appropriée.

2.4.1.3 SCREENINGS GC-MS (CHEMCATCHER ET PDMS): "NON-TARGET ANALYTIC" À NE PAS CONFONDRE AVEC LE SCREENING EN "TARGET ANALYTIC"

Les deux méthodes d'analyses précédentes font partie de ce qu'on appelle la méthode ciblée. C'est-à-dire que l'on cherche des substances ciblées (la liste des composants). En réalité, les instruments d'analyse livrent plus de signaux que ceux qui sont choisis dans la liste ciblée. Il est donc possible de tirer parti de ces informations supplémentaires pour essayer d'identifier d'autres substances cachées. C'est ce qu'on appelle "Screening GC-MS en *non-target analytic*". La méthode cependant ne livre pas des concentrations précises, elle sert en tout premier lieu à reconnaître la présence d'autres composés organiques qui pourraient être le cas échéant critiques au point de vue de la qualité des eaux.

Les deux types de capteurs passifs (Chemcatcher et PDMS) peuvent livrer des extraits qui sont analysables par GC-MS (chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse). Prévu dans le budget de l'étude ne se trouvent cependant que les screenings GC-MS pour les 11 capteurs "Chemcatcher".

Pour les analyses des screenings GC-MS avec "Chemcatcher", c'est le Laboratoire Cantonal du Jura qui les a effectuées. Alors que le Laboratoire de l'EPFL s'est chargé des analyses des capteurs "PDMS"; ainsi nous possédons les fichiers bruts de ces dernières analyses, mais n'ont pas été exploités pour l'instant, faute de moyens financiers.

Les interprétations des spectres de masse des "Chemcatcher" ont été élaborées par ENVIREau.

La méthode Screenings GC-MS permet de détecter toute une série de familles de substances typiques de l'ensemble des domaines recherchés dans notre étude : pesticides, médicaments, traces industrielles, PCBs, PAHs, métabolites d'algues, traceurs d'eaux usées ou de rejets agricoles (purin), produits de dégradation naturels (acides organiques), etc.

2.4.1.4 PYRRÉTHRINOÏDES

Une famille de substances extrêmement préoccupantes se trouve être les pyrréthroïdes qui sont notamment utilisés dans le traitement du bois. Étant donné que l'objectif de qualité chronique des eaux de surface n'est que de 80 pg/l pour la cyperméthrine, donc bien en dessous de la sensibilité de toutes les techniques conventionnelles d'analyse, l'EAWAG, ensemble avec le Laboratoire Intercantonal de Schaffhouse, a développé une méthode d'analyse en GC-MS sur la base d'extraits de capteurs "PDMS", utilisés jusqu'ici principalement pour détecter les traces de PCBs³⁷.

Vu que ni les laboratoires de l'EAWAG, de Schaffhouse et du Jura, n'étaient en mesure de prendre en charge nos analyses, pour des raisons de capacité momentanée, le Laboratoire de l'Environnement de l'EPFL, qui pratique les capteurs "PDMS", s'est déclaré prêt à prendre en charge nos analyses de pyrréthroïdes, pour 8 emplacements : Doubs Morteau, Doubs Theusseret, Source du Theusseret, Doubs au Moulin du Plain, ruisseau de Fuesse, ruisseau des Moulins de Soubey en aval de la pisciculture, Doubs Soubey en aval des Moulins, Doubs à Ocourt.

2.4.1.5 PCBs

³⁷ Picogram per liter detections of pyrethroids and organophosphates in surface waters using passive sampling, CHRISTOPH MOSCHET ET AL., EAWAG, Water Research 66, 2014, p. 411-422



La famille des PCBs fait partie de la méthode de prélèvement "PDMS", comme nous l'avons vu plus haut.

Le Laboratoire de l'Environnement de l'EPFL a été chargé de pratiquer ces analyses. Cependant il s'est révélé que les Screenings GC-MS étaient plus sensibles que la méthode de quantification utilisée par l'EPFL. Un rapide coup d'œil dans les Screenings (sans les avoirs évalués profondément) montre la présence de PCBs dans presque tous les échantillons où la méthode EPFL ne les avait pas décelés.

2.5 DÉPOSE DES CAPTEURS ET EXTRACTION SUR LE TERRAIN

Les images ci-après montrent le processus de dépose et d'extraction des capteurs Chemcatcher sur le terrain. Il s'agit de libérer le filtre et le capteur de leur embase, de les rouler pour les stocker finalement dans le méthanol pour ce qui est du filtre et dans l'acétone pour ce qui est du capteur.

Démontage du dispositif



Séparation des capteurs



Démontage du cadre



Mise à nu du capteur



Prélèvement du microfiltre



Roulage du microfiltre



Conservation dans méthanol



Nettoyage à l'eau distillée



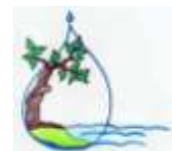
Découpage de l'adsorbent



Découpage de l'adsorbent

Découpage de l'adsorbent

Découpage de l'adsorbent



Découpage de l'adsorbent



Roulage de l'adsorbent



Extraction dans acétone



Conservation des membranes



Dispositif de transport



Blanc de terrain



Le blanc terrain, conservé dans de l'eau ultrapure est extrait de la même manière. Les extraits sont ensuite conservés dans une glacière à 4°C et transportés au laboratoire.

2.6 CHOIX DES POINTS DE PRÉLÈVEMENT

On a vu plus haut que le découpage en 4 segments du linéaire du Doubs était trop grossier. En effet ce découpage ne tient pas suffisamment compte de l'alternance de régimes fluviaux et lacustres le long du Doubs Franco-Suisse, d'une part, et du système de drains karstiques régionaux, d'autre part.

Ainsi, pour permettre une meilleure appréciation du profil de la qualité du Doubs un redécoupage plus fin s'impose.



2.6.1 Points de prélèvements avec Chemcatcher

La liste des nouveaux points de prélèvements retenus pour la nouvelle étude est complétée avec les raisons du choix de chaque emplacement.

Pts de prélèvement	Commentaires
1a: Villers le Lac 1b: Pont de Morteau	Bilan du Bassin français après Villers le Lac et Morteau (y. c. STEPs)
2: Saut du Doubs	Eaux usées Le Cloche / Les Brenets; eutrophisation Lac des Brenets; entrée dans le Lac de Moron
3: Lac de Moron (après Châtelot) à La Roche Plate	Eutrophisation et effet Lac de Moron
4: Lac Biaufond (amont) sous Pont de Biaufond international	Apport total des eaux usées de la Chaux-de-Fonds
5: Pont de la Ronde	Arrivée de la Ronde dans le Doubs; effets eaux usées de La Chaux-de-Fonds ?, Les Bois
6: Lac Biaufond (après Refrain) Combe des Sarrasins	Eutrophisation et effet Lac de Biaufond Bilan avant Lac de la Goule; effets agriculture sur les côtes du Doubs
7: Source du Theusseret	STEPS Les Breuleux, Saignelégier, Le Noirmont
8: Après la Goule (Theusseret)	Eutrophisation et effet Lac de la Goule; agriculture le long du Lac de la Goule, apport du Theusseret (grande source); STEP Charmavillers, Fruiterie
9: Soubey	Agriculture des côtes du Doubs ; point dicté par le monitoring de l'habitat de l'Apron; autoépuration éventuelle jusque-là; scierie Undervillers
10: Tariche	Agriculture des côtes du Doubs ; point dicté par le monitoring de l'habitat de l'Apron; autoépuration éventuelle jusque-là
11: Ocourt	Bilan général ; eaux usées de Saint-Ursanne; agriculture Clos du Doubs

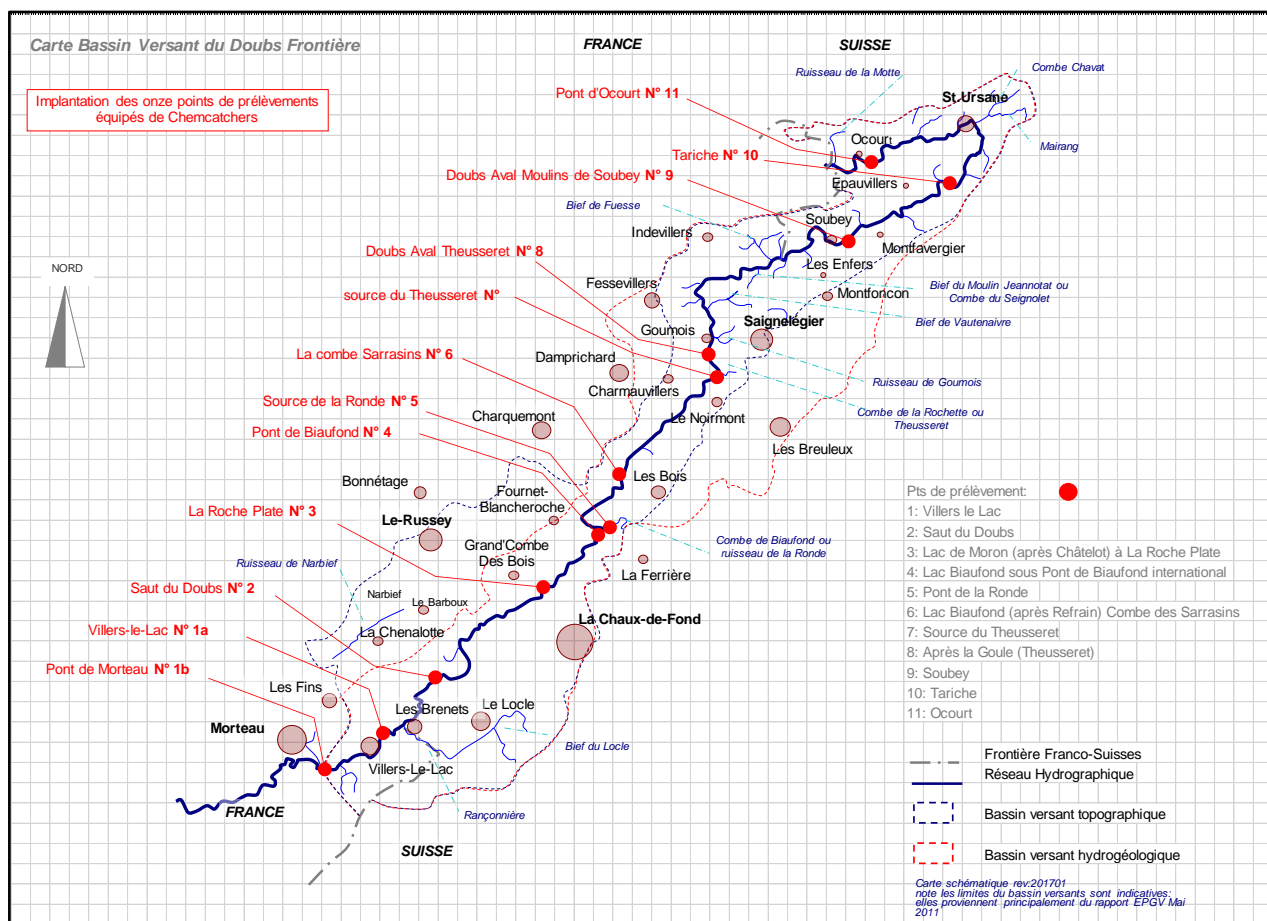


FIGURE 8 : IMPLANTATION DES ONZE POINTS DE PRÉLÈVEMENTS ÉQUIPÉS DE CHEMCATCHERS

2.6.2 Points de prélèvements avec PDMS

À la suite de l'élaboration d'une thèse de doctorat³⁸ dans le Haut-Doubs vers Pontarlier, une étude de l'Office des Eaux de la République et Canton du Jura, en 2009,³⁹ s'est penchée sur la problématique des micropolluants issus de l'industrie du traitement du bois, sur l'ensemble du Canton du Jura. Cependant les moyens mis à disposition pour la technologie de prélèvement et d'analyse n'ont pas vraiment permis de détecter la présence de tels produits, bien qu'un déficit de présence de gammars ait pu être constaté dans le Doubs, voir même jusqu'à absence. Seule une présence de propiconazole (1-50 ng/g) a pu être détectée vers le Châtelot dans les sédiments.

Toutefois des mesures françaises ont mis en évidence que dans le Bief de Fuisse, juste avant sa confluence avec le Doubs, les sédiments contenaient des pyrèthrinoides. Ceci est certainement à mettre en relation avec la présence

³⁸ Thèse Olivier Adam, Impact des produits de traitement du bois sur les amphipodes *Gammarus pulex* (L.) et *Gammarus fossarum* (K.) : approches chimique, hydro-écologique et écotoxicologique, Université de Franche-Comté, 2008, Besançon.

³⁹ Produits de traitement du bois, Campagne 2009, Olivier Adam et D. Tendall, Canton du Jura, Office de l'Environnement, Présentation en février 2010 au groupe de Travail Qualité des Eaux pour le Plan Sectoriel des Eaux du Canton du Jura



d'une grande scierie sur le territoire de la commune d'Indevillers, voir même de pratiques d'exploitation forestières.⁴⁰ En effet la cyperméthrine , en particulier est aussi utilisée pour traiter le bois en fotrêt.

Dans le cadre de la présente étude un repérage systématique des industries du bois, tant dans le bassin suisse que français a été effectué. En fonction des connaissances actuelles de la situation hydrogéologique du Doubs par rapport à ces industries, il a été décidé de poser 8 capteurs spécifiques pour ces substances très problématiques. Les mêmes capteurs ont également servi à mesurer la présence de PCBs.

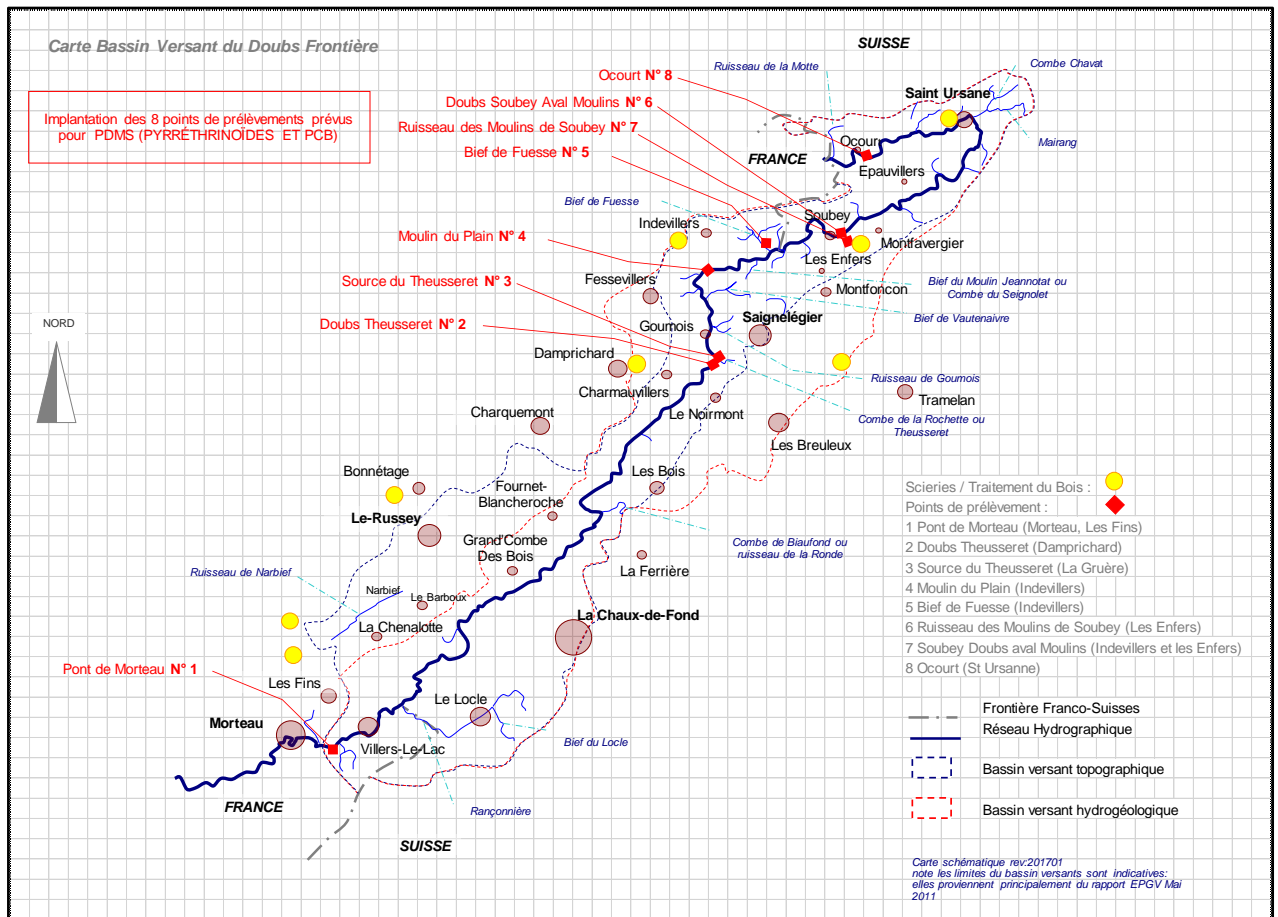


FIGURE 9 : CARTE DES POINTS DE PRÉLÈVEMENTS PRÉVUS POUR PDMS (PYRRÉTHRINOÏDES ET PCB) ET LOCALISATION DE SITES IMPORTANTS DE L'INDUSTRIE DU BOIS

Scieries / Traitement du Bois : ● Points de prélèvement : ◆

Entre parenthèses les sites industriels considérés pour chaque point de prélèvement:

1 Pont de Morteau (Morteau, Les Fins); 2 Doubs Theusseret (Damprichard); 2 Source du Theusseret (La Gruère); 3 Moulin du Plain (Indevillers); Bief de Fuesse (Indevillers); Ruisseau des Moulins de Soubey (Les Enfers); Soubey Doubs aval Moulins (Indevillers et les Enfers); Ocourt (St Ursanne)

⁴⁰ Le Bief de Fuesse et les produits phytosanitaires de traitement du bois, Thomas Groubatch, Fédération du Doubs pour la Pêche et la Protection du Milieu Aquatique, Beure, Avril 2012



3 GÉOGRAPHIE: PÉRIMÈTRE DE L'ÉTUDE, CARACTÉRISTIQUES

3.1 PÉRIMÈTRE DE L'ÉTUDE

Le périmètre de l'étude comprend en priorité le bassin versant suisse du Doubs frontalier Franco-Suisse, mais avec en plus la considération des données connues par les études françaises⁴¹ en ce qui concerne l'hydrogéologie, les assainissements urbains et les établissements industriels de traitement du bois.

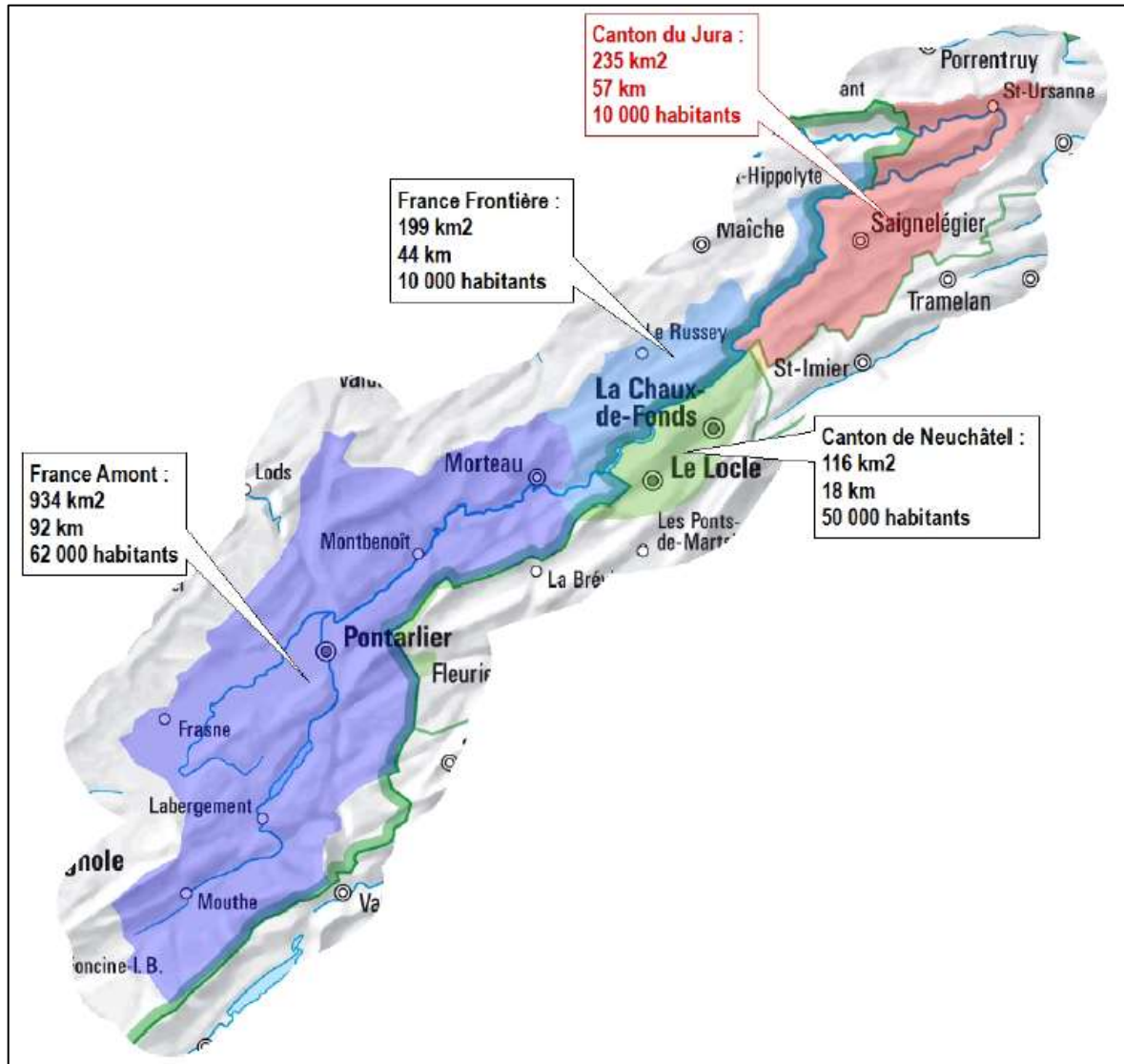
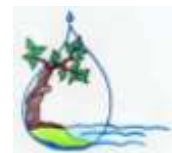


FIGURE 10 : BASSIN VERSANT TOPOGRAPHIQUE DU DOUBS ET SES PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES (SURFACE, LINÉAIRE DU DOUBS ET NOMBRE ESTIMÉ D'HABITANTS)⁴²

Dans le cadre de notre étude le Doubs a été observé depuis l'aval de Morteau jusqu'à Ocourt.

⁴¹ Projet Intégré Doubs Franco-Suisse, Etat des lieux / Diagnostic Bassin Versant, EPTB, Etablissement Public territorial du Bassin, Mai 2011

⁴² Figure 2 du Plan sectoriel des Eaux Module 33, Canton du Jura, 2012, p.13



Pour faire le point du bassin versant français jusqu'à Morteau, un point de prélèvement a été établi à l'aval de Morteau. La qualité des eaux mesurée à ce point constitue donc la caractérisation de la contamination entrant dans le système Franco-Suisse du Doubs s'étendant jusqu'à Ocourt.

La figure suivante montre les limites géographiques du périmètre de l'étude, ainsi que les limites administratives à l'intérieur de ce périmètre.

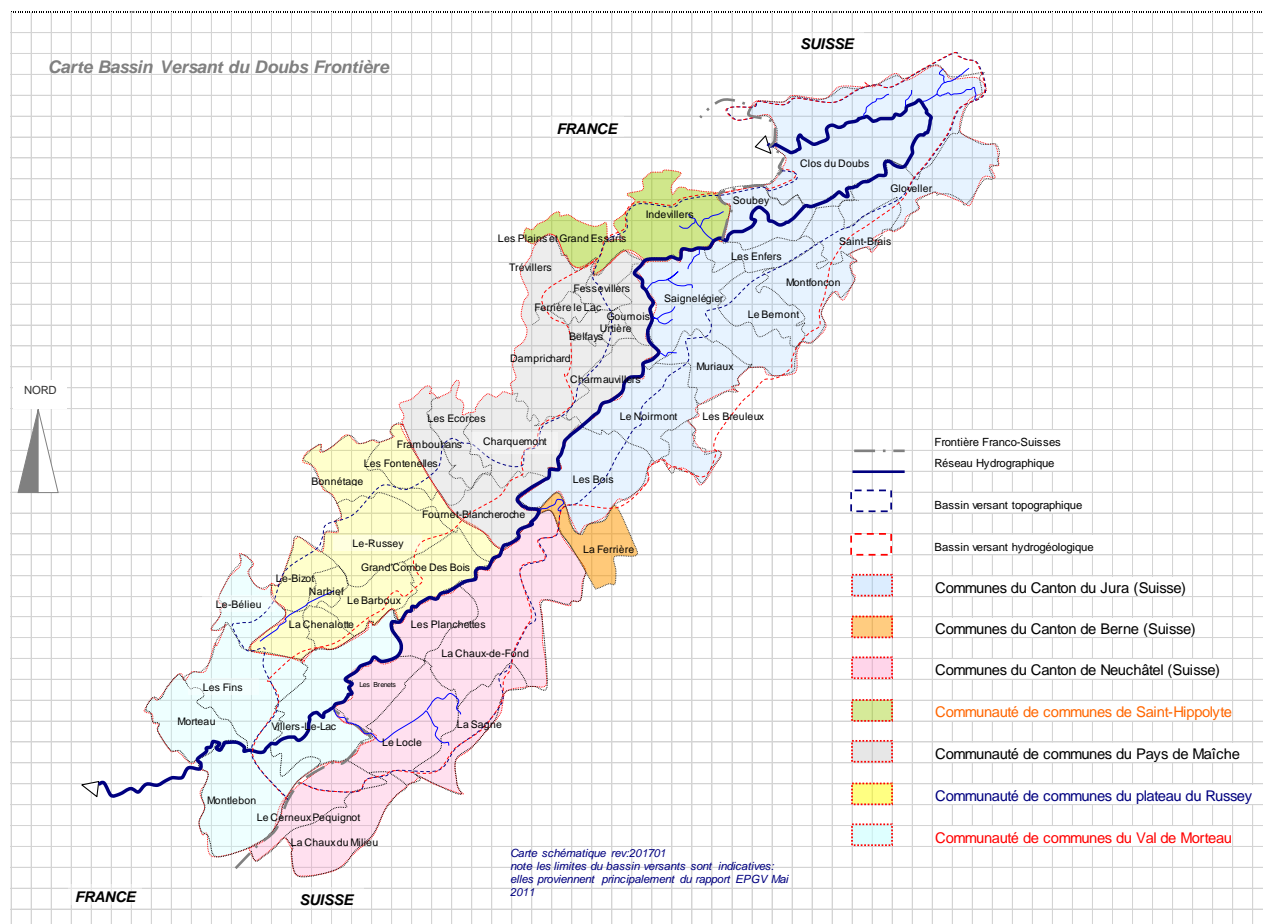


FIGURE 11 : LIMITES DU PÉRIMÈTRE DE L'ÉTUDE GÉOGRAPHIQUES ET ADMINISTRATIVES

3.2 CARACTÉRISTIQUES HYDROLOGIQUES DU TRONÇON CONSIDÉRÉ

3.2.1 Les retenues et barrages

Le tronçon considéré est compartimenté par de nombreuses retenues d'eaux qui portent une influence sur la mobilité des poissons, mais aussi sur l'évolution de la qualité des eaux du Doubs. En effet, en ce qui concerne les retenues majeures, celles-ci constituent des réacteurs biologiques importants apportant des modifications dans la qualité des eaux de la rivière, en particulier sur la teneur en certains micropolluants typiques issus de la dégradation des algues, mais aussi sur l'autoépuration de la contamination micropolluante. La présente étude vise aussi de récolter, si possible, des informations sur ces domaines, à partir des mesures analytiques envisagées.

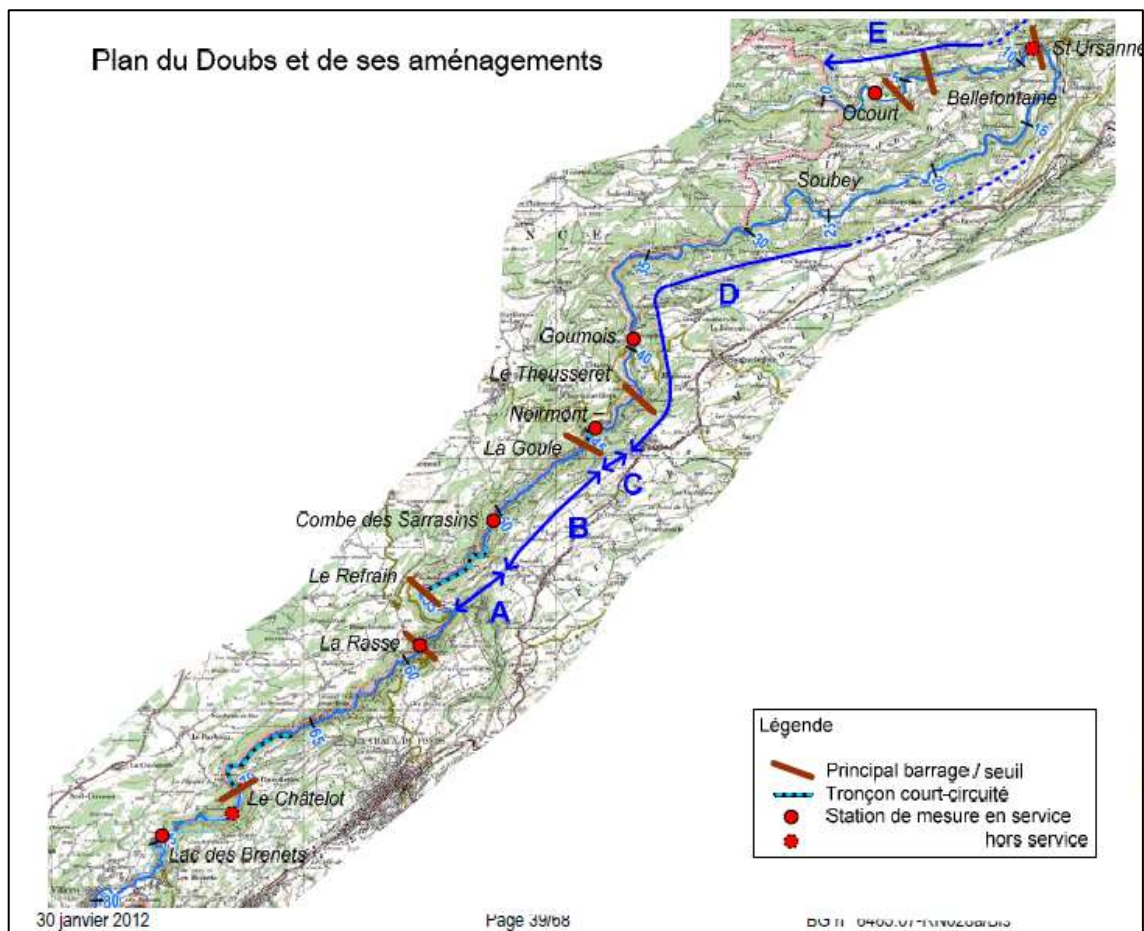


FIGURE 12 : PLAN DES AMÉNAGEMENTS, BARRAGES ET SEUILS⁴³

Pas moins de 8 barrages ou seuils sont installés sur le tronçon considéré. Il faut citer en outre la présence d'un lac naturel, celui des Brenets.

Le profil en long ci-dessous met en évidence l'importance en capacité des divers seuils rencontrés. Leur exploitation influence bien entendu le temps de passage de l'eau du Doubs dans leur retenue, mais il appert immédiatement que l'importance biologique de ces retenues se concentre essentiellement sur celles du Châtelot, du Refrain et de la Goule, sans parler bien sûr du Lac des Brenets. Pour ce qui est des deux grandes retenues (Brenets, Châtelot), il faut compter plus d'un mois pour prendre en compte le transit total de leurs eaux en période de basses eaux, ce qui procure une grande capacité de développements biologiques. Ces deux retenues montrent également des profondeurs importantes, qui avec la charge importante des nutriments qui entrent dans leur système (STEPS en particulier), laissent supposer des profils d'oxygènes largement déficients en profondeur. Cette situation générale se traduit par un aspect trouble de leurs eaux et un développement algal et phytoplanctonique très marqué.

⁴³ Figure 11 du Plan sectoriel des Eaux Module 33, Canton du Jura, 2012, p.39

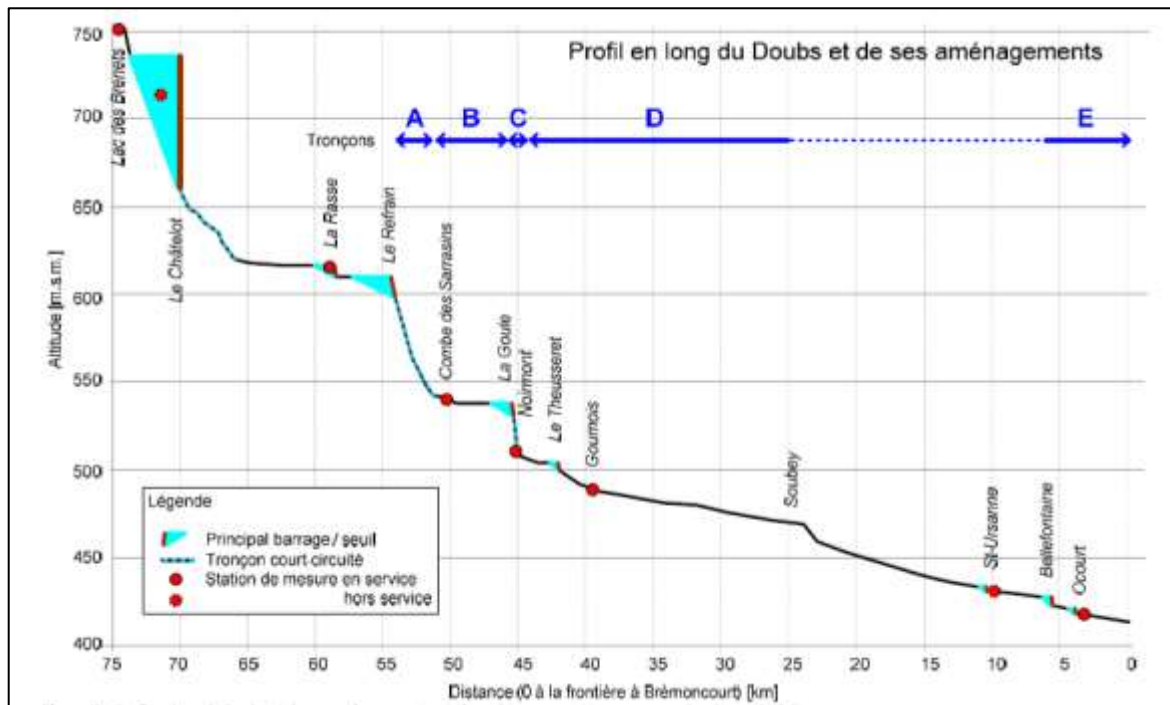


FIGURE 13 : PROFIL EN LONG DU DOUBS ET DE SES AMÉNAGEMENTS⁴⁴

"Le Châtelot et le Refrain fonctionnent par éclusées : l'écoulement provenant de l'amont est accumulé dans la retenue, et la production électrique se fait selon la demande (lors des pics de consommation). Les débits destinés à la production hydroélectrique sont captés à la prise d'eau, puis conduits à travers une conduite forcée jusqu'à la centrale où ils sont turbinés, avant d'être restitués à l'aval. Le tronçon entre le barrage et la centrale est donc "court-circuité" (tronçon A pour le Refrain). Un certain débit, nommé débit de dotation, est déversé au barrage afin d'assurer un débit minimum dans le cours d'eau (nommé débit résiduel), avec également les éventuels apports intermédiaires ou fuites de l'ouvrage par exemple. Les turbines de dotation permettent de turbiner ce débit directement au fil de l'eau au pied du barrage.

La Goule turbine au fil de l'eau, c'est-à-dire sans accumulation dans la retenue amont, dont la cote est quasiment constante. Cet aménagement comprend également un tronçon court-circuité (tronçon C), et n'a pas de turbine de dotation."⁴⁵

⁴⁴ Figure 12 du Plan sectoriel des Eaux Module 33, Canton du Jura, 2012, p.40

⁴⁵ Plan sectoriel des Eaux Module 33, Canton du Jura, 2012, p.41



3.2.1.1 LAC DE BIAUFOND



FIGURE 14 : VUE SUR LE LAC DE BIAUFOND

Le Lac de Biaufond, étant donné sa faible profondeur, et sa très grande surface ensoleillée est très propice aux développements algaux, provoqués par de forts apports en nutriments dans le secteur en amont immédiat (STEPS et agriculture). Sa fonction auto-épuratrice n'est pas négligeable, mais elle demande à être mieux comprise, en particulier vis-à-vis des micropolluants issus des grandes STEPs voisines.

Le lac de Biaufond est alimenté principalement par le Doubs qui juste en amont a reçu les apports karstiques de la STEP de La Chaux-de-Fonds, mais aussi par les sources abondantes de "La Ronde" qui montrent une eutrophisation importante. D'où provient cette eutrophisation ? Les relations de ces sources avec la STEP et le réseau d'assainissement de La Chaux-de-Fonds ne sont pas encore tout à fait claires dans les détails. Deux autres STEPs viennent donner leur apport, soit celles des Bois et de La Ferrière, 1'700 EH en tout. La part agricole n'est pas absente non-plus.

3.2.2 Stations d'épuration des eaux usées

Il faut considérer entre 60'000 et 70'000 habitants qui sont concernés par le déversement de leurs eaux usées épurées, à divers degrés, dans le Doubs sur le tronçon concerné, sans compter à peu près la même démographie sur sol français à l'amont du premier point de prélèvement de la présente étude (aval Morteau).

A noter qu'il n'est pas clair pour l'instant hydro-géologiquement parlant si des diffuences pour les eaux des STEPs du Plateau de Maïche n'aboutiraient pas dans le Doubs plutôt que dans le Dessoubre. Les infiltrations fréquentes des eaux pluviales à Damprichard notamment pourraient bien être sujettes à un tel destin, ceci est important d'autant plus que nos visites sur place ont montré la présence de lingettes hygiéniques dans les exutoires d'eaux pluviales avec infiltration dans le karst. Egalement l'assainissement de Charquemont devrait être investigué dans ce sens, pour déterminer avec sûreté où vont réellement les eaux de cette commune qui se trouve très proche du Doubs.

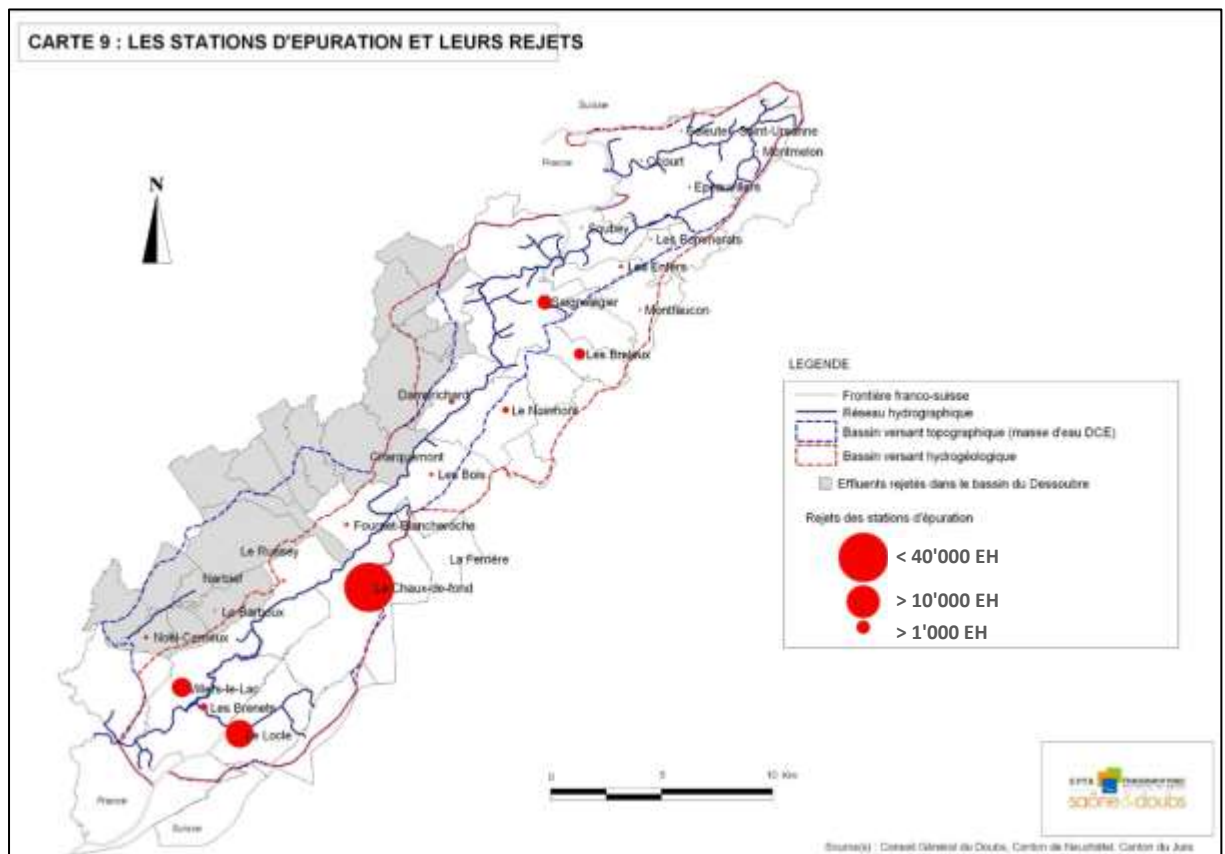


FIGURE 15 : LES STATIONS D'ÉPURATION ET LEURS REJETS⁴⁶

Les STEP de la Chaux-de-Fonds et du Locle devraient à court/moyen termes être équipées d'un traitement pour élimination des micro-polluants. Ce sujet n'est pas encore à l'agenda pour Morteau, Villers-le-Lac et Les Brenets, de même pour le reste des STEP de moindre importance du bassin versant.

Quel est l'impact chronique des STEP sur les divers tronçons du Doubs qui font l'objet de la présente investigation.

Il faut par ailleurs remarquer que seules 7 stations d'épuration sur les 35 recensées dans le bassin versant concerné⁴⁷ déversent leurs eaux épurées directement dans le Doubs, sans passer par un système karstique, soit : Morteau, Villers le Lac, Les Brenets, Le Locle, Goumois France, Soubey et Saint-Ursanne. Quant à Goumois Suisse les eaux non épurées s'en vont encore directement dans le Doubs.

4 HYDROGÉOLOGIE ET HYDROLOGIE

4.1 HYDROGÉOLOGIE

Le système hydrogéologique des bassins français et suisse du Doubs dans le périmètre de l'étude nécessite encore beaucoup d'efforts pour connaître de manière suffisante les relations entre les sources de pollution et les endroits

⁴⁶ Carte 9 du Projet Intégré Doubs Franco-Suisse, EPTB Saône et Doubs, mai 2011

⁴⁷ Projet Intégré Doubs Franco-Suisse, EPTB Saône et Doubs, mai 2011, p.67-73



de résurgences dans le Doubs. C'est pourquoi nous recommandons vivement une étude étendue sur ce secteur visant à procurer de meilleures connaissances. L'ISSKA de La Chaux-de-Fonds, déjà consulté par toutes les parties jusqu'ici, et conservateur des données hydrogéologiques de la région, devrait être mandaté pour une telle investigation.

Néanmoins, pour certains secteurs les points de rejets principaux dans le Doubs sont déjà en partie connus, par exemple pour :

- ✓ La STEP de La Chaux-de-Fonds (Maison Monsieur et alentours)⁴⁸
- ✓ La STEP de la Ferrière (source de Biaufond)
- ✓ La STEP des Bois (source de Biaufond)
- ✓ Les STEPs du Noirmont, des Breuleux, de Saignelégier et Muriaux (source du Theusseret)
- ✓ Les STEPs de Montfaucon et des Enfers (ruisseau des Moulins de Soubey)
- ✓ La STEP de Charmauvillers (le Bief d'Etoz)
- ✓ La STEP d'Indevillers (source du Moulin de Fuesse)

En revanche, du côté français, des STEPs ou trop pleins d'eaux usées importants (Charquemont, Damprichard), malgré des colorations effectuées autrefois et montrant le Dessoubre comme exutoire final, pourraient bien montrer des diffuences karstiques vers le Doubs.

4.2 ETAT DES CONNAISSANCES ACTUELLES SELON BOUVIER⁴⁹ / ISSKA⁵⁰ (2000-2004)

L'état des lieux le plus récemment publié en matière de directions d'écoulement des eaux dans le bassin hydrographique du Doubs Franco-Suisse date de 2004. Jean-Claude Bouvier, ancien chef de l'Offices des Eaux et de la Protection de la Nature du Canton du Jura a rédigé une petite publication munie de cartes schématiques avec l'aide de l'ISSKA, assez détaillées pour procéder à une première évaluation des liaisons observées entre divers points des plateaux suisse et français et le Doubs. Il faut cependant mentionner que l'ISSKA (Institut Suisse de Spéléologie et de Karstologie, La Chaux-de-Fonds) indique que plusieurs autres hypothèses d'écoulements restent à prouver pour nombre de ces liaisons, des études complémentaires sont nécessaires, tant du côté Suisse que Français.

⁴⁸ Voir ci-dessous aussi sous résultats des analyses pour la Roche Plate. Il est soupçonné des arrivées d'eau usées à l'amont de ce point ; Le Locle, La Chaux-de-Fonds, etc. ?

⁴⁹ Hydrographie et géomorphologie karstique, Doubs (France) et canton du Jura, JEAN-CLAUDE BOUVIER, Porrentruy, 2004

⁵⁰ ISSKA, modélisation,



grandes agglomérations du plateau de l'Est jusqu'au Noirmont. Les grandes proliférations algales à ces deux sources témoignent clairement de leur charge importante en nutriments. Le Clos du Doubs n'est pas documenté du tout.

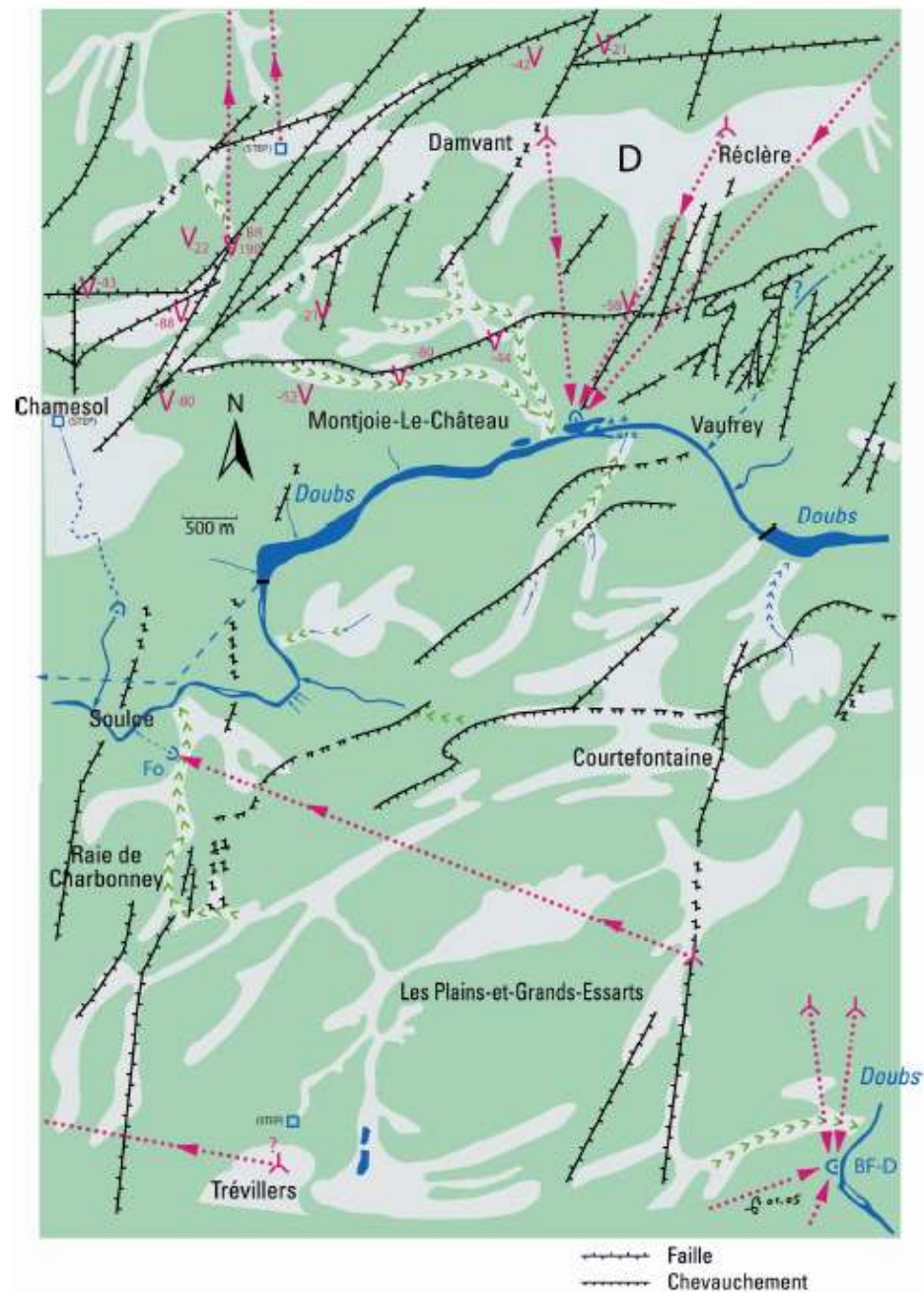


FIGURE 17 : GÉOMORPHOLOGIE À TRAVERS LA VALLÉE DU DOUBS : DE TRÉVILLERS (DOUBS, FRANCE) À RÉCLÈRE (JURA, SUISSE)⁵²

Les traçages venant du Nord vers la source de Blanche-Fontaine (BF-D en bas de la carte à droite) pourraient indiquer une possibilité pour les infiltrations de l'aire industrielle d'Indevillers de parvenir à cette source. C'est

⁵² Figure 2 : Hydrographie et géomorphologie karstique, Doubs (France) et canton du Jura, JEAN-CLAUDE BOUVIER, Porrentruy, dans Actes de la réunion annuelle de la Société Suisse de Géomorphologie, La Chaux-de-Fonds, 2004



pourquoi il sera important de prévoir un point de prélèvement dans le Doubs au niveau du Moulin du Plain, pour capter les micropolluants du traitement du bois.

4.2.1 Modélisation hydrogéologique d'un secteur partiel vers La Chaux-de-Fonds

Pour le secteur plus à l'OUEST, la Ville de La Chaux-de-Fonds a fait quelques investigations en relation avec sa STEP.

Dans ce cadre, dans les années 2000, l'ISSKA a été mandaté pour établir une représentation en trois dimensions des relations entre les eaux usées de La Chaux-de-Fonds et le Doubs. La figure ci-après montre les écoulements les plus importants; il reste cependant encore plusieurs inconnues, notamment dans le secteur frontalier avec la commune du Locle, à élucider.

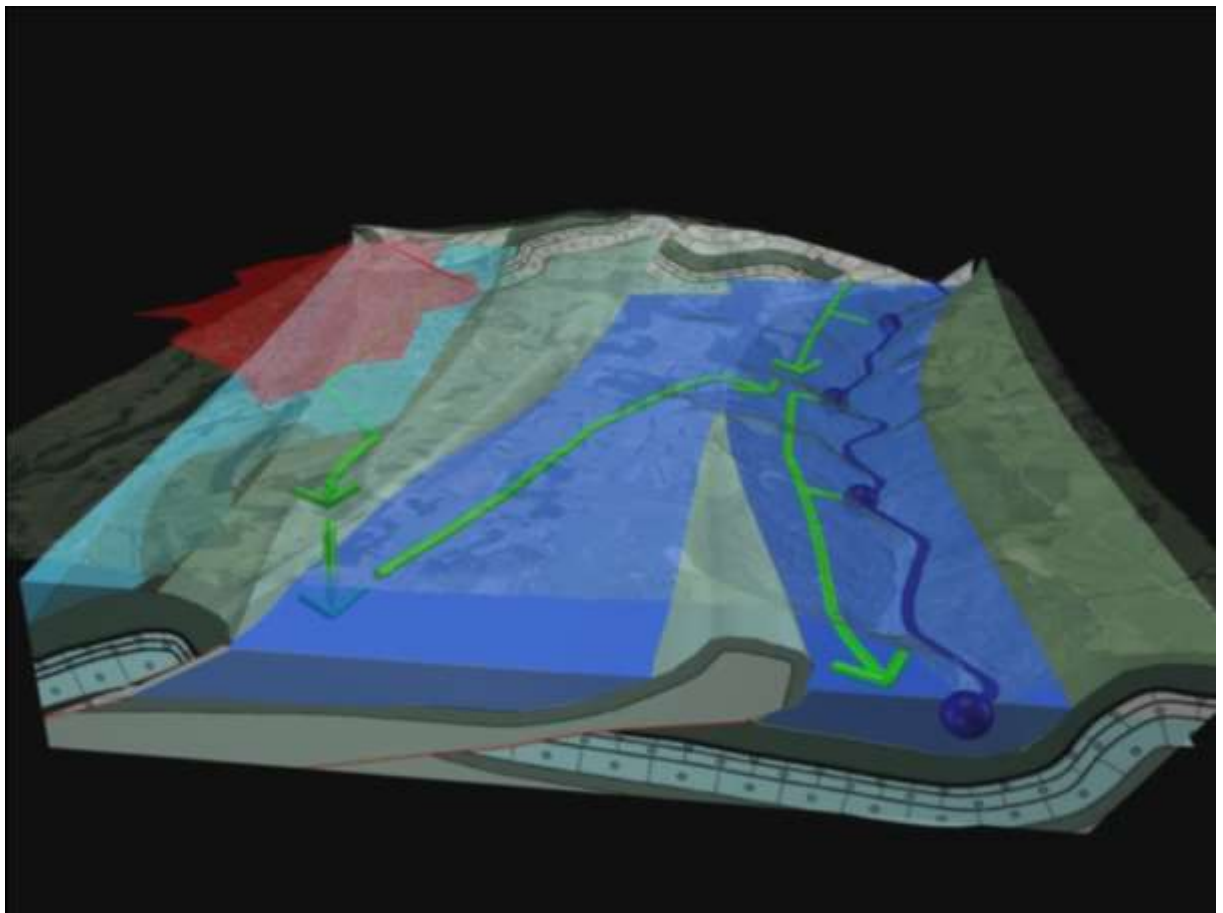


FIGURE 18 : MODÉLISATION 3 D DES ÉCOULEMENTS DES NAPPES KARSTIQUES VERS LA CHAUX-DE-FONDS (VIDEO ISSKA)

Les eaux usées épurées s'infiltrent à quelques centaines de mètres après la STEP dans el karst de la combe de Valanvron pour alimenter une nappe qui se déverse vers le Doubs et dont on peut observer plusieurs résurgences aux alentours de Maison Monsieur. Quelques-unes arrivent dans le Doubs sous le niveau de la rivière.

Il n'est pas certain que dans la région de la Roche Plate à l'amont du lieu-dit Bonaparte, des résurgences dans le Doubs ne charrient pas des effluents du réseau urbain de La Chaux-de-Fonds, voir même des lixiviats de décharges.

Avant d'arriver dans la STEP, le collecteur principal était déchargé jusqu'en avril 2015, vers la perte karstique des Moulins, à l'entrée Est de la Chaux-de-Fonds. L'hydrogéologie de cette perte n'est pas totalement comprise dans le modèle développé par l'ISSKA. Il n'est pas non plus complètement démontré que cette perte ne se dirigeait pas vers



la source de la Ronde à Biaufond⁵³, qui reçoit entre autre les effluents des STEP des Bois et de La Ferrière. Mais donc dès avril 2015 ce déversoir alimente la nappe modélisée, mais en cas de fortes pluies, ces eaux descendent complètement la Combe de Valanvron pour alimenter la retenue du Cul des Prés, dont l'exutoire finit dans la source de la Ronde à Biaufond.

4.3 HYDROLOGIE DURANT LA PÉRIODE DES PRÉLÈVEMENTS

4.3.1 Hydrologie à la sortie du Lac des Brenets

Durant la période des prélèvements **Chemcatchers**, du **29 juin 2015 au 28 juillet 2015**, le Doubs a passé de 3,29 m³/s à 1,94 m³/s à la sortie du Lac des Brenets, comme l'indique le rapport hydrologique de la Confédération Suisse⁵⁴. Il faut préciser que pour ces débits la surverse du lac ne coulait pas, et seules les quelques sources karstiques alimentées par le lac alimentaient le cours d'eau juste avant le Saut du Doubs. La **moyenne** de la période est de **2,22 m³/s**.

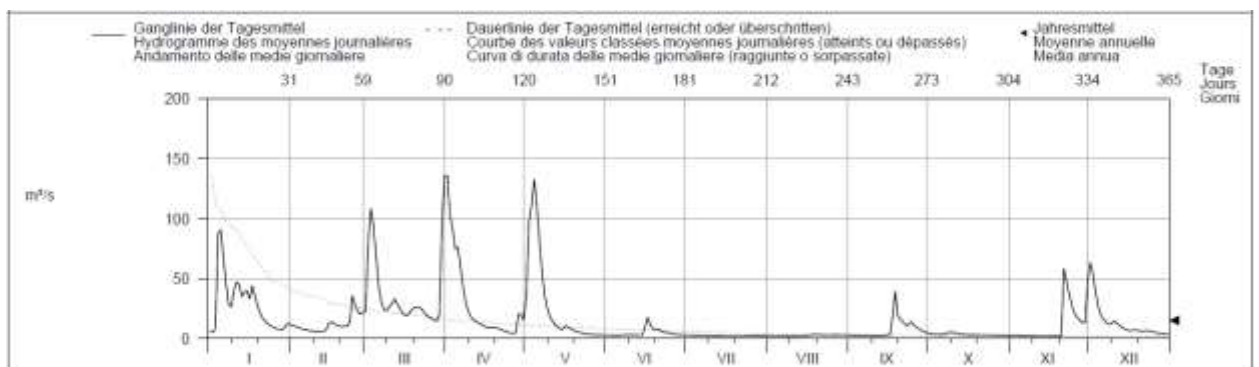


FIGURE 19: DÉBITS JOURNALIERS À LA SORTIE DU LAC DES BRENETS

La période de pose des capteurs Chemcatchers correspond donc à une situation hydrogéologique caractérisées par une fin de décrue prononcée, elle se situe donc dans une période de drainage du karst lent qui donne une idée de la qualité du stockage des eaux dans cette partie du karst., En d'autres termes ces conditions les résultats des analyses reflèteront la qualité de la micropollution chronique de base du Doubs. Aucune pluie n'est venu perturber cette période, ce qui en fait une période idéale pour l'étude des contaminations résiduelles par des pesticides et de la pollution chronique provenant des stations d'épuration.

En revanche en ce qui concerne la période des capteurs **PDMS**, du **22 septembre au 26 octobre 2015**, les débits du Doubs se sont situés entre 13,8 m³/s et 2,64 m³/s à la sortie du Lac des Brenets. La période suit un épisode de crue avec une pointe de débit à 39,4 m³/s le 18 septembre 2015. La **moyenne** de la période est de **4,89 m³/s**.

⁵³ Rapports hydrogéologiques de La Chaux-de-Fonds

⁵⁴ Données de l'Office fédéral de l'environnement, Division Hydrologie, CH-3003 Berne-Ittigen, pour la station de mesure Doubs – Sortie du Lac des Brenets, LH 2247



4.3.2 Hydrologie à la station de la Combe des Sarrasins

Durant la période des prélèvements **Chemcatchers**, du **29 juin 2015 au 28 juillet 2015**, le Doubs a passé de $6,69 \text{ m}^3/\text{s}$ à $5,88 \text{ m}^3/\text{s}$ à la station de la Combe des Sarrasins, comme l'indique le rapport hydrologique de la Confédération Suisse⁵⁵. La **moyenne** de la période est de **$7,05 \text{ m}^3/\text{s}$** .



FIGURE 20 : DÉBITS JOURNALIERS À LA COMBE DES SARRASINS

La période des prélèvements **PDMS**, du **22 septembre au 26 octobre 2015**, est caractérisée par une variation de débits de $14,4 \text{ m}^3/\text{s}$ à $5,84 \text{ m}^3/\text{s}$. Les retenues du Châtelot et du Lac de Biaufond avec leur système de turbinage respectif ont largement amorti la crue de mi-septembre présente au Saut du Doubs. La **moyenne** de la période est de **$8,50 \text{ m}^3/\text{s}$** .

4.3.3 Hydrologie à la station d'Ocourt

Durant la période des prélèvements **Chemcatchers**, du **29 juin 2015 au 28 juillet 2015**, le Doubs a passé de $10,4 \text{ m}^3/\text{s}$ à $6,82 \text{ m}^3/\text{s}$ à la station d'Ocourt, comme l'indique le rapport hydrologique de la Confédération Suisse⁵⁶. La **moyenne** de la période est de **$8,53 \text{ m}^3/\text{s}$** .

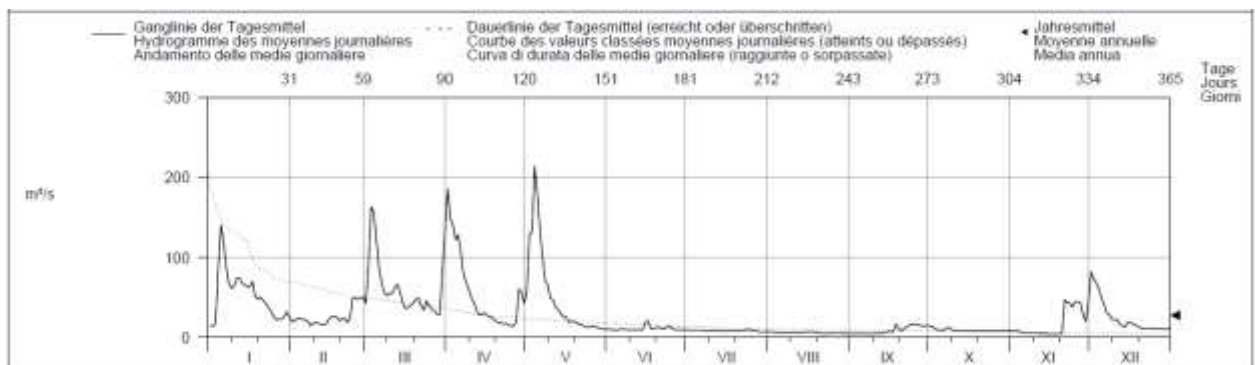


FIGURE 21 : DÉBITS JOURNALIERS À OCOURT

Pour la période des prélèvements **PDMS**, du **22 septembre au 26 octobre 2015**, on observe une variation de débits de $16,7 \text{ m}^3/\text{s}$ à $7,95 \text{ m}^3/\text{s}$. La **moyenne** de la période est de **$10,43 \text{ m}^3/\text{s}$** .

⁵⁵ Données de l'Office fédéral de l'environnement, Division Hydrologie, CH-3003 Berne-Ittigen, pour la station de mesure Doubs – Sortie du La Combe des Sarrasins, LH 2270

⁵⁶ Données de l'Office fédéral de l'environnement, Division Hydrologie, CH-3003 Berne-Ittigen, pour la station de mesure Doubs – Ocourt, LH 2210



4.3.4 Régime hydrologique typique à La Rasse

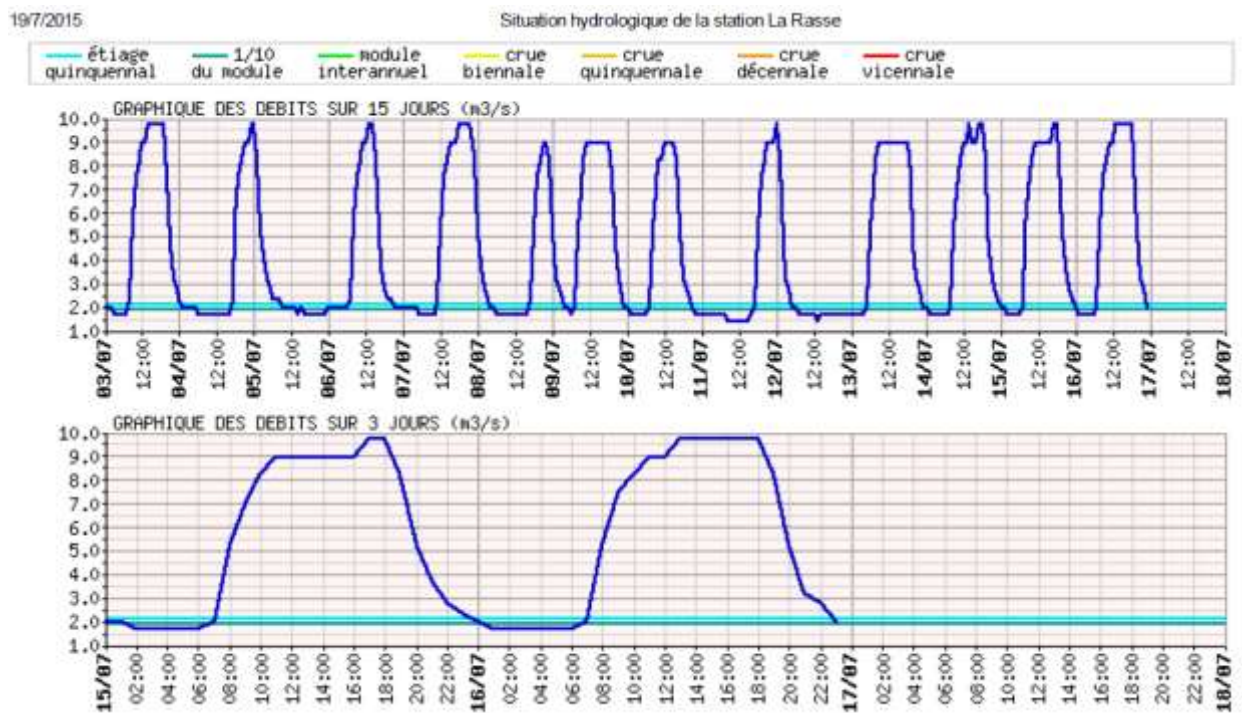


FIGURE 22 : VARIATIONS TYPIQUES DES DÉBITS À LA RASSE (15 – 17 JUILLET 2015)

Le débit du Doubs à La Rasse est essentiellement influencé par la retenue du Châtelot et ses éclusées. Ainsi pendant toute la période d'exposition des capteurs Chemcatcher, les débits ont varié journalièrement entre 1,8 m³/s et 10 m³/s. plus de la moitié de la journée était concernée par les éclusées.

4.3.5 Variations du niveau du Lac de Biaufond

Les variations du niveau du Lac de Biaufond, étaient pour la même période influencées par les turbinages des usines du Châtelot et du Refrain, mais la plus forte influence est réservée au Châtelot.

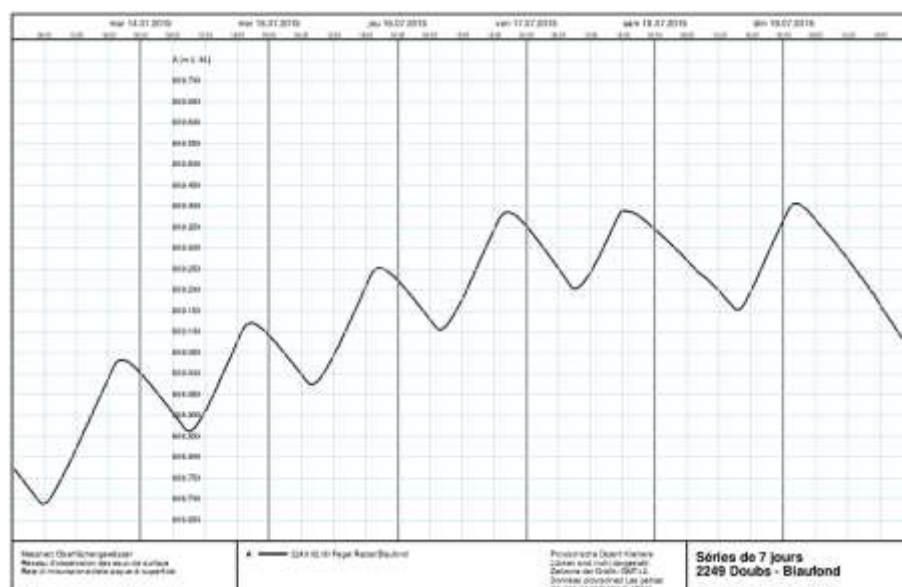


FIGURE 23 : VARIATIONS DE NIVEAU DU LAC DE BIAUFOND (14 -19 JUILLET 2015)

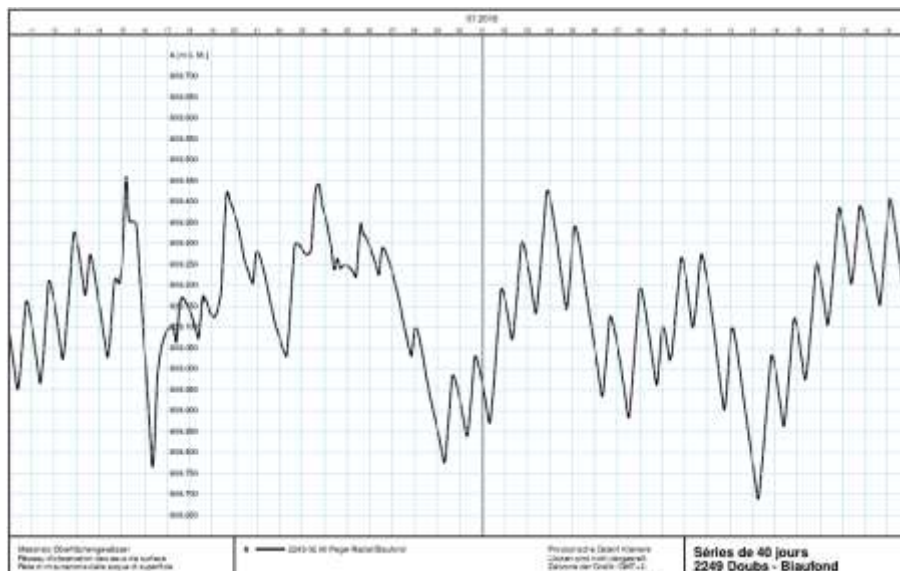


FIGURE 24 : VARIATIONS DE NIVEAU DU LAC DE BIAUFOND (JUN - JUILLET 2015 SUR 40 JOURS)

4.3.6 Variations de débits après l'usine du Refrain

Le graphique suivant montre que pendant toute la période d'exposition des capteurs Chemcatcher, l'usine du refrain a livré un débit très constant.

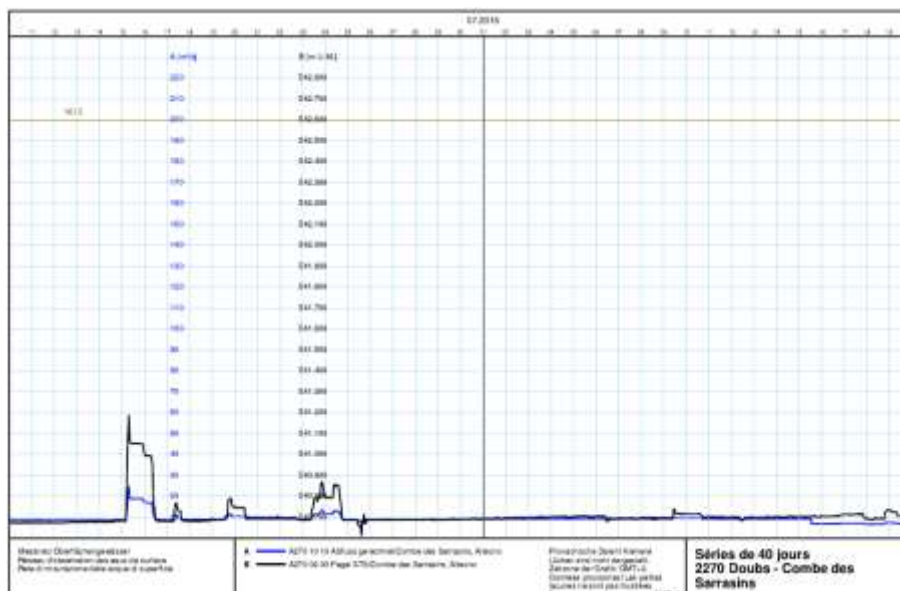
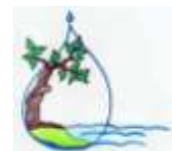


FIGURE 25 : CONSTANCE DU DÉBIT À L'AVAL DU REFRAIN

Le régime du Doubs à l'aval du Refrain est largement influencé, pendant la période de nos mesures, par un turbinage quasi constant de l'Usine du même nom.



5 STATIONS DE PRÉLÈVEMENT

5.1 Généralités

Deux campagnes de pose de capteurs passifs ont été effectuées ; la première au mois de juillet 2015, en période d'étiage du Doubs, avec des capteurs Chemcatcher; la deuxième en septembre/octobre de la même année, avec des capteurs en silicone (PDMS). Comme indiqué plus haut les capteurs Chemcatcher permettent principalement d'analyser non seulement des pesticides, des résidus médicamenteux, des micropolluants typiques des effluents de STEPs, mais aussi des substances naturelles provenant du phytoplancton par exemple, ou d'autres traceurs de l'industrie, de l'agriculture et des eaux usées. Quant aux capteurs PDMS ils sont destinés à concentrer suffisamment les pyrrothinoïdes et le PCBs pour pouvoir les détecter dans eaux. Il est à remarquer que la technologie PDMS a déjà été utilisée par l'ENV avec succès par le passé pour la détection de la contamination de la Birse en PCBs.

Pour ce qui est des stations Chemcatcher, à chacune de celles-ci il a été installé deux capteurs parallèles, pour récolter suffisamment d'extrait afin de pratiquer plusieurs types d'analyses à la suite. Quant aux feuilles PDMS elles ont été installées à raison de 4 par emplacement. Deux capteurs par station ont été relevés et extraits deux semaines après, alors que les deux restantes l'ont été environ un mois après leur pose.

Une surveillance intensive des stations a été opérée deux à trois fois par semaine pour l'ensemble des stations, pour limiter des désagréments suivant de probables actes de vandalisme.

Les deux tableaux suivants montrent les caractéristiques principales des emplacements :

5.1.1 STATIONS CHEMCATCHER

Stations	Nom de la station	Capteur Percé	Pose	Dépose	Durée [jours]	Vitesse [cm/s]	°C
1*	Pont de Morteau	20/07/2015	29/06/2015	20/07/2015	21,2	34	20
2	Saut du Doubs		21/07/2015	28/07/2015	6,8	96	21
3	La Roche Plate		30/06/2015	28/07/2015	28	29	16
4	Pont de Biaufond (Douanne)	20/07/2015	29/06/2015	28/07/2015	28,2	9	21
5	Source de Biaufond (La Ronde)	20/07/2015	29/06/2015	28/07/2015	29,2	10	19
6*	Les Sarrasins		29/06/2015	20/07/2015	21,0	25 (70)	21
7	Source du Theusseret		30/06/2015	28/07/2015	27,7	82	11
8*	Doubs Theusseret (aval source)		30/06/2015	21/07/2015	20,9	47	18
9	Soubey (aval STEP et pisciculture)		01/07/2015	28/07/2015	27	63	22
10	Tariche		22/07/2015	28/07/2015	5,6	48	22
11	Ocourt		01/07/2015	28/07/2015	27,3	89	21

Les stations 1, 6 et 8 ont été relevées une vingtaine de jours après leur pose (dans le tableau, en vert avec un *). À la suite de ces premiers prélèvements il a été décidé de laisser les autres stations en service, encore environ une semaine supplémentaire, ceci d'autant plus que les capteurs des stations 2 et 10 avaient été vandalisés et volés juste avant le terme prévu de 20 jours, et que pour ces deux stations nous avons reposé des capteurs, cependant seulement sur une durée de 6 jours (pour des raisons d'organisation des analyses en période de vacances estivales). Si les températures de presque l'ensemble des stations se situent vers 20°C, la source karstique du Theusseret, bien évidemment prend sa température le long de son parcours souterrain (11°C), alors que le Doubs à Roche Plate, 3 km



en aval de l'usine du Châtelot et de présupposées arrivées karstiques⁵⁷ n'atteint qu'une température de 16°C, et le Doubs au Theusseret 18°C. Il est à noter qu'aux Sarrasins, juste à l'aval de l'usine du Refrain et après le Lac de Biaufond, le Doubs ne subit pas les mêmes influences.

5.1.2 STATIONS PDMS

Stations	Nom de la station	Pose	Dépose	Durée [jours]	Vitesse [cm/s]	°C [°C]	pH	μS/cm
1	Pont de Morteau	22/09/2015	06/10/2015	15,0				
	2 ^{ème} dépose		26/10/2015	33,0	111 - 124	8,5	8,5	430
2	Doubs Theusseret (amont source)	22/09/2015	06/10/2015	15,0	panne	panne		
	2 ^{ème} dépose		26/10/2015	33,0	34 - 41	10,2	7,9	457
3	Source du Theusseret	22/09/2015	06/10/2015	15,0	38 - 70	9,3	7,03	513
	2 ^{ème} dépose		26/10/2015	33,0	70 - 76	9	6,7	529
4	Moulin du Plain	22/09/2015	06/10/2015	15,0				
	2 ^{ème} dépose		26/10/2015	33,0	25 - 35	11,1	8,3	431
5	Bief de Fuesse	22/09/2015	06/10/2015	15,0				
	2 ^{ème} dépose		26/10/2015	33,0	45 - 65	9,1	8,15	427
6	Soubey (aval STEP et pisciculture)	22/09/2015	06/10/2015	15,0				
	2 ^{ème} dépose		26/10/2015	33,0	15 - 45	10,5	8,22	438
7	Soubey Ruisseau des moulins (aval pisciculture)	22/09/2015	06/10/2015	15,0				
	2 ^{ème} dépose		26/10/2015	33,0	40 - 60	9,4	7,59	504
8	Ocourt	22/09/2015	06/10/2015	15,0				
	2 ^{ème} dépose		26/10/2015	33,0	35 - 45	10,2	8,2	417

Les températures sont nettement plus basses dans le Doubs qu'en juillet, ce qui est normal; toutefois la température de 8,5 °C au Pont de Morteau surprend quelque peu, d'autant plus que cet endroit suit un parcours lent du Doubs et exposé à l'instar d'autres stations considérées dans cette campagne; toutefois il faut dire que la mesure de la température à Morteau a été probablement influencée par le fait qu'elle a été réalisée au crépuscule avancé, ceci d'autant plus que la température de ce point au mois de juillet mesurée en journée est parfaitement corrélable avec celles des autres points. On peut se demander par ailleurs si une résurgence karstique pourrait ici être active, mais la conductivité de 430 μS/cm ne le laisse pas supposer. Les écarts de températures typiques des apports karstiques observés en juillet sont masqués pour la période automnale, puisque la température moyenne dans le Doubs se situe à cette période au niveau de la température dans le karst. Le phénomène pourrait bien s'inverser en hiver, les apports karstiques se situant vers 9° C, contre 5° C dans le Doubs en moyenne.

⁵⁷ A vérifier sur la base des analyses de micropolluants typiques.

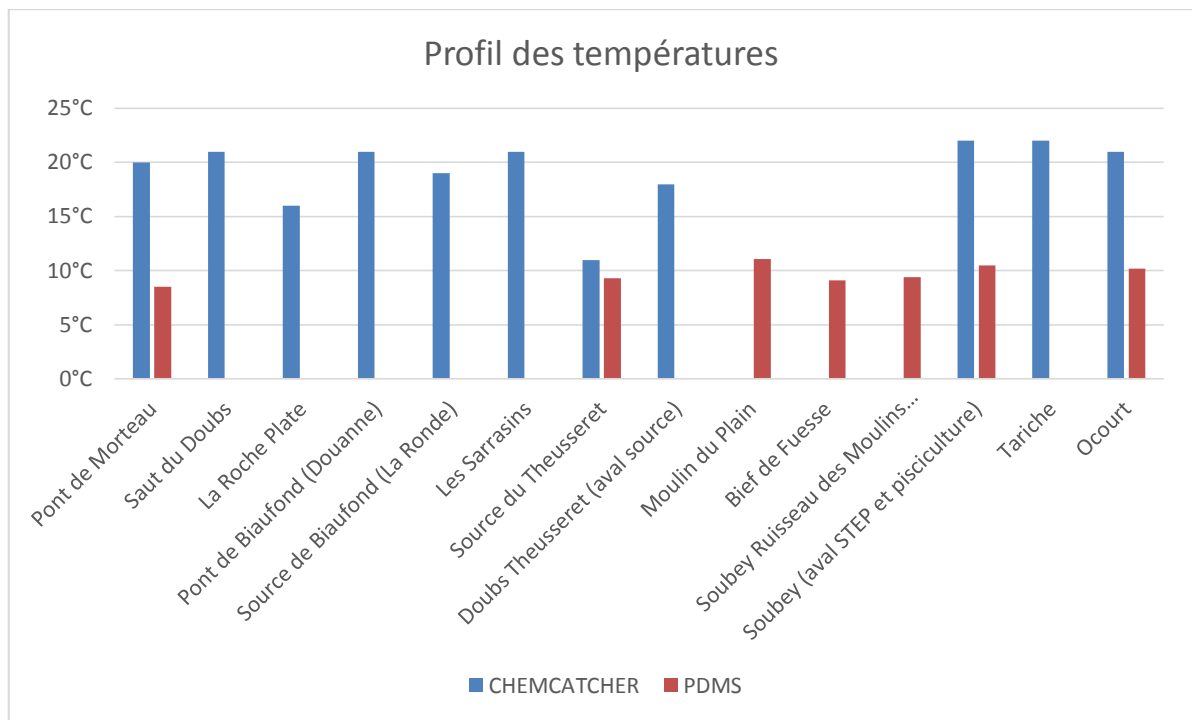


FIGURE 26 : PROFIL DE TEMPÉRATURES AUX STATIONS DE MESURE

Les températures mesurées dans les deux campagnes de mesures apparaissent tout-à-fait dans les plages constatées dans le clos du Doubs par Maxime Boismartel dans son étude sur l'habitat de l'Apron :

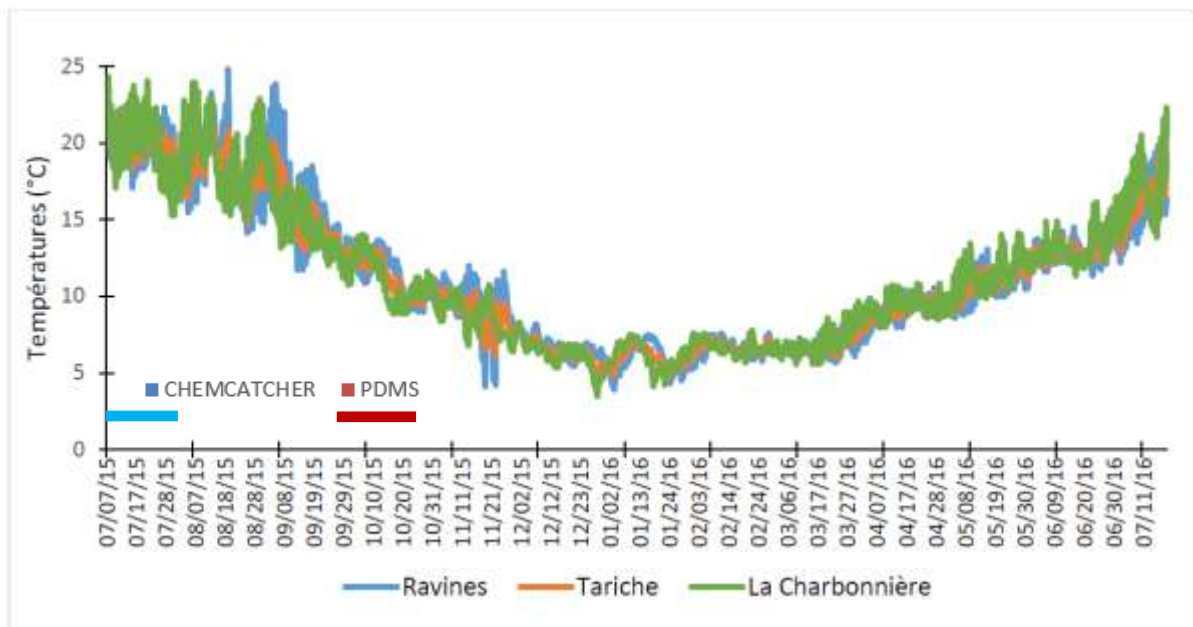


FIGURE 27 : GRAPHE DES TEMPÉRATURES D'EAU DU DOUBS ENTRE LA CHARBONNIÈRE ET RAVINES⁵⁸

⁵⁸ LA POPULATION D'APRON DANS LE DOUBS SITUATION DE LA POPULATION ; *Diagnostic qualitatif de l'habitat de l'Apron*, MAXIME BOISMARTEL, Projet Doubs 2016 Pro Natura, p.42 .



5.2 Description des stations

5.2.1 STATIONS CHEMCATCHER

5.2.1.1 STATION CHEMCATCHER 1: VILLERS-LE-LAC ET PONT DE MORTEAU

Localisation géographique sur carte et photo satellite





1^{ÈRE} POSE À VILLERS-LE-LAC; LUNDI 29 JUIN 2015 À 14:00



1^{er} juillet 17:57



2 juillet 15:30



2 juillet 15:30



2 juillet 15:37



4 juillet 16:01



6 juillet 17:31



6 juillet 17:38

6 juillet 17:38

6 juillet 18:50



Le choix de cette station (1b) a été dicté dans un premier temps par la volonté d'établir un état des lieux de la qualité des eaux à l'amont immédiat du Doubs Franco-Suisse. La position choisie permet de tenir compte des intrants à l'amont de Villers-le-Lac et des rejets de cette agglomération. Le rejet de la STEP de Villers-le-Lac se trouve à quelques méandres en amont de l'emplacement des sondes, assurant ainsi un mélange jugé suffisant des eaux usées épurées avec celles du Doubs.

Deux problèmes majeurs sont rapidement apparus à cette station. Le premier est un problème hydrologique et le second est d'ordre qualitatif.

La période d'observation, en juillet, correspond à un étiage prononcé, et le niveau d'eau à la station était déterminé par celui du Lac des Brenets. Or celui-ci s'est abaissé avec une vitesse importante dès les premiers jours après la pose des capteurs, ce qui nous a obligés à visiter cette station quasi quotidiennement pour assurer que les capteurs ne viennent pas à être dénoyés sur une période trop longue. Le 2 juillet nous avons déplacé les capteurs, au même endroit au plus profond possible. Cependant, vu que la baisse du niveau continuait, nous avons été forcés de chercher un autre emplacement auquel la sécurité hydraulique pouvait être assurée pour le futur proche. Remontant le cours d'eau, le meilleur endroit possible fût sous le pont de chemin de fer à l'aval de Morteau (1b), mais en amont de Villers-le-Lac. En effet à cet endroit le Doubs, dont le débit était très minime, devait obligatoirement passer dans sa totalité par un étranglement assurant une présence d'eau continue et avec une vitesse d'écoulement appréciable pour les capteurs. Le 6 juillet il a été décidé de transférer les capteurs à cet endroit. Cette situation oblige cependant à considérer que ces capteurs ont accumulé des micropolluants typiques aux deux endroits, ce fait doit être pris en compte lors de l'évaluation finale de l'opération.

Lors du transfert du juillet il a été observé que les capteurs avaient légèrement gonflé, empêchant ainsi le transfert de l'eau à travers la membrane de protection vers l'absorbeur. Pour contrevenir à ce phénomène il a été nécessaire de percer localement la membrane pour évacuer le gaz qui s'était formé, et recoller celle-là à la surface de l'absorbeur.



Localisation de la nouvelle station (1b)



Il faut remarquer qu'à l'Est de la station 1b se trouve un dépôt de billes de bois, qui était en pleine exploitation pendant la période de prélèvements.

Pont de chemin de fer en aval de Morteau: 6 juillet 2015



La nouvelle localisation comporte toutefois l'avantage de se trouver au même endroit qu'une station de mesure hydrologique française (code de station n° 60158500) où l'Agence de l'Eau fait ses prélèvements et analyses aussi les sédiments.



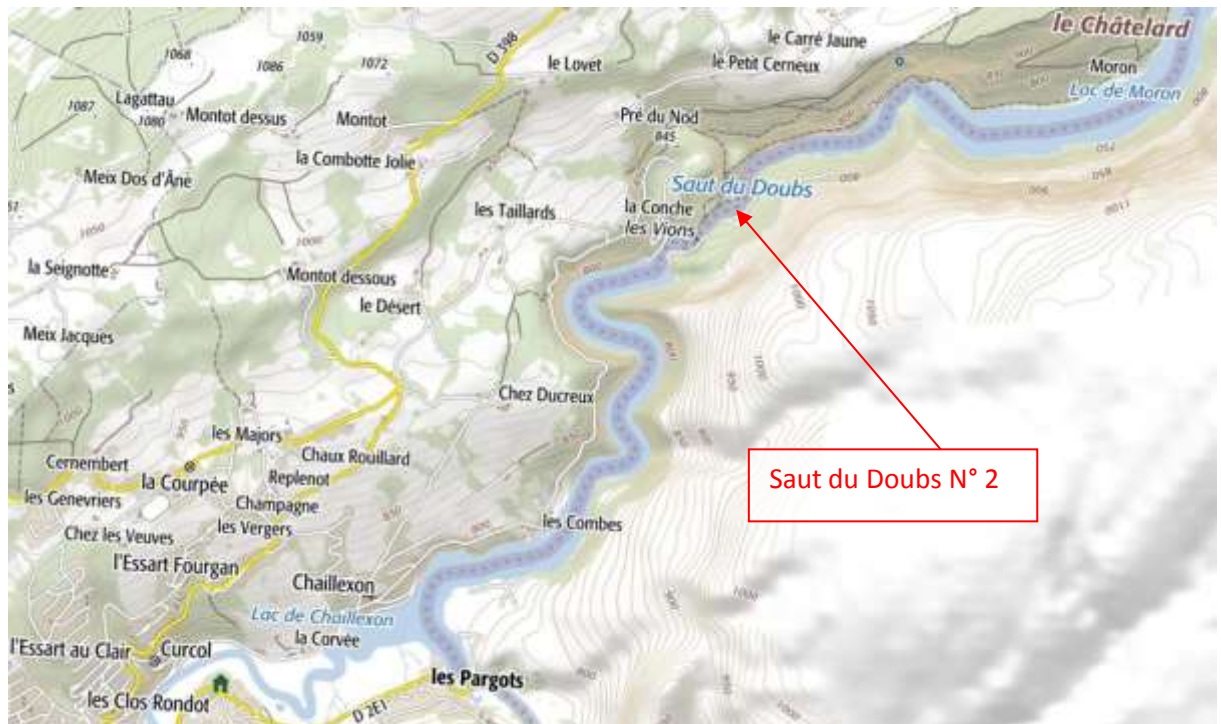
Etat des capteurs après 21 jours d'exposition

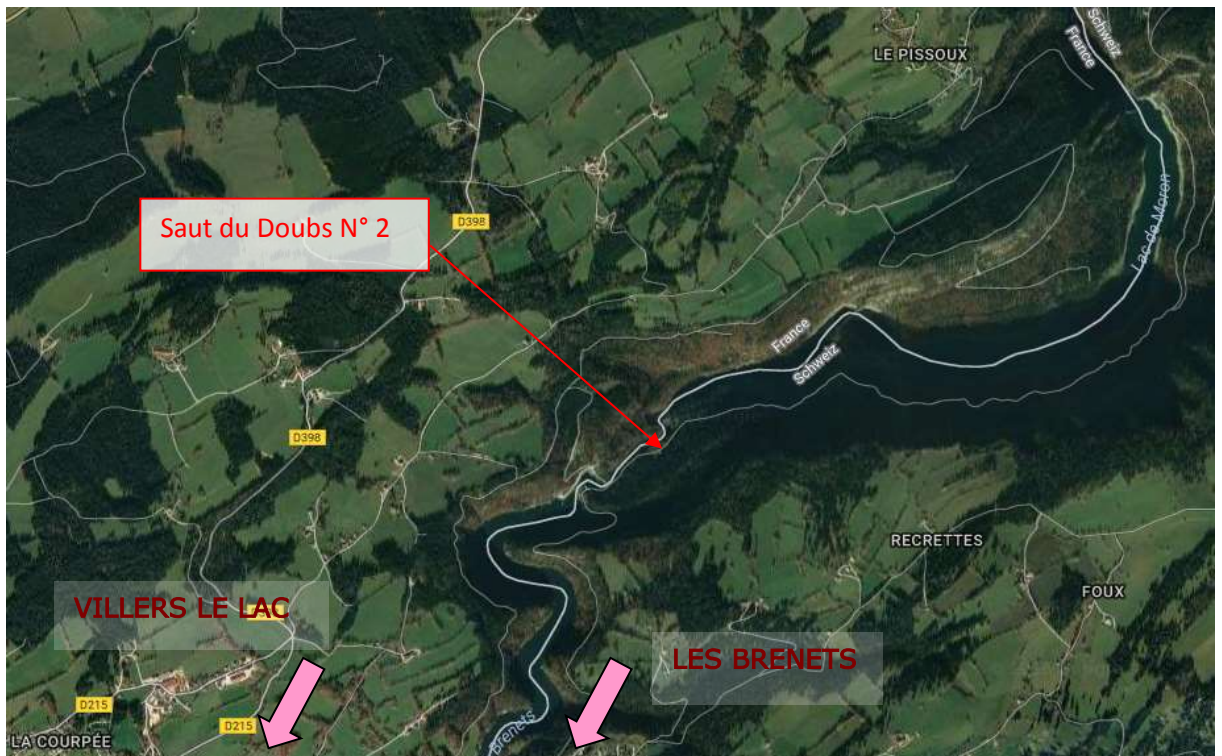


Les supports en inox des capteurs sont restés aussi propres qu'ils ont été posés, seules quelques sangsues colonisaient le dispositif. Cette présence indique que l'eau contient suffisamment de nutriments pour nourrir ces invertébrés, probablement l'effet de la STEP de Morteau. Il est cependant étonnant de ne pas observer d'autres colonisations, bactériennes par exemple, comme c'est le cas sur d'autres stations comme on le verra.

5.2.1.2 STATION CHEMCATCHER 2: SAUT DU DOUBS

Localisation géographique sur carte et photo satellite





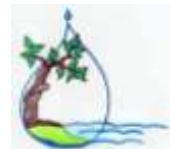
Le site du Saut du Doubs est un site touristique par excellence. On peut y compter un restaurant du côté Suisse et deux autres du côté français. Les eaux usées de l'ensemble du site Franco-Suisse sont collectées et traitées dans une petite STEP du côté français. Etant donné l'afflux quotidien de touristes dans les bords du Doubs, pour baignades en particulier, il a été nécessaire de procéder à une surveillance accrue, journalière. Monsieur Leuba, tenancier du restaurant suisse Le Saut-du-Doubs, s'est aimablement offert pour faire une visite quotidienne du site. Ainsi il put constater que les capteurs ont été vandalisés une première fois et laissés hors de l'eau, le 6 juillet, Monsieur Leuba les a remis immédiatement dans l'eau. Un jour avant la date prévue pour la dépose, les capteurs étaient toujours en place, mais le jour prévu pour la dépose soit le 20 juillet 2015 au soir, ils avaient disparus, à notre tout grand étonnement. Après en avoir préparé deux nouveaux, nous les avons installés incognito le lendemain soir, au même endroit, en les camouflant sous une pierre; ainsi ils ne purent être exposés que pendant 7 jours.

Etat du Lac des Brenets : 20 juin 2015

Pose le 30 juin 2015 à 11:42



L'eau du Lac des Brenets était très chargée en matières organiques et phytoplancton.



Etat des capteurs après 7 jours d'exposition, le 28 juillet 2015



Comme pour la station du pont de Morteau, le capteur n'est pas colonisé, mais il faut prendre en compte le fait qu'il n'a eu qu'une période d'exposition très courte.

Alors que vers le 20 juin 2015 le Doubs s'écoulait encore en surface à la sortie du lac, au moment de la pose des capteurs, l'écoulement de surface s'était asséché sur environ 200 m. Les capteurs ont été posés après les résurgences karstiques qui réalimentaient le cours d'eau avant la chute du Doubs.



5.2.1.3 STATION CHEMCATCHER 3: LA ROCHE PLATE

Localisation géographique sur carte et photo satellite

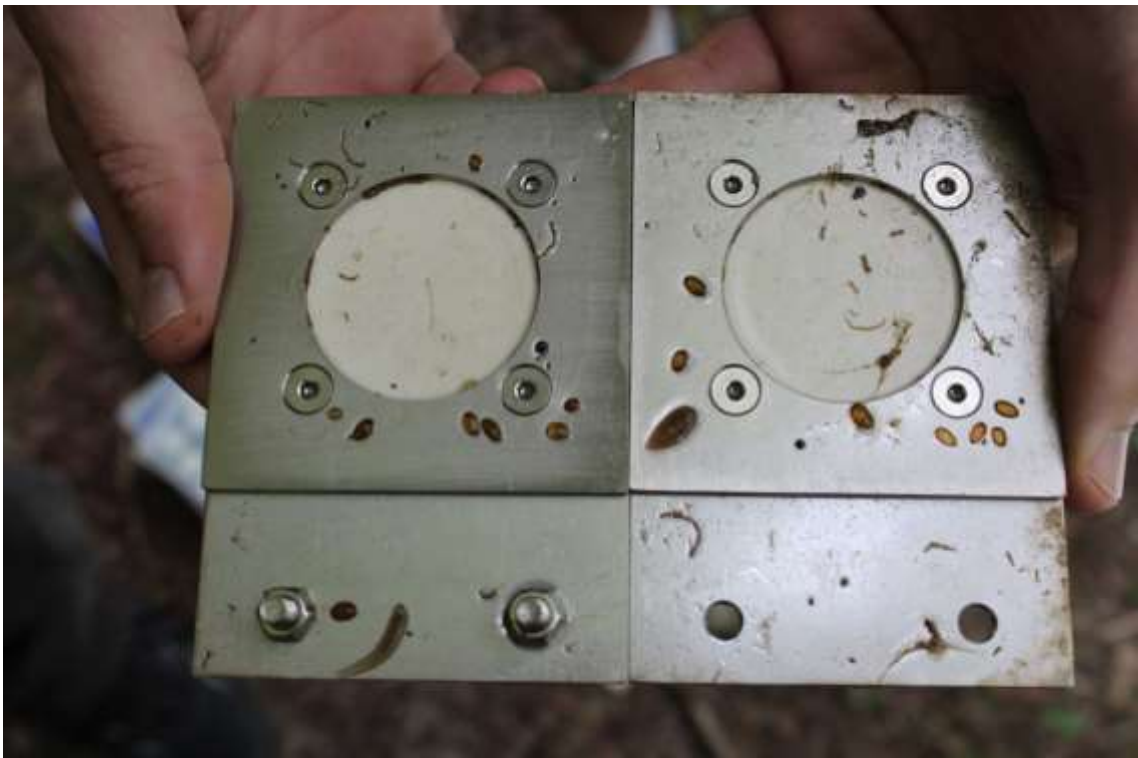




Pose le 30 juin 2015



Etat des capteurs après 28 jours d'exposition

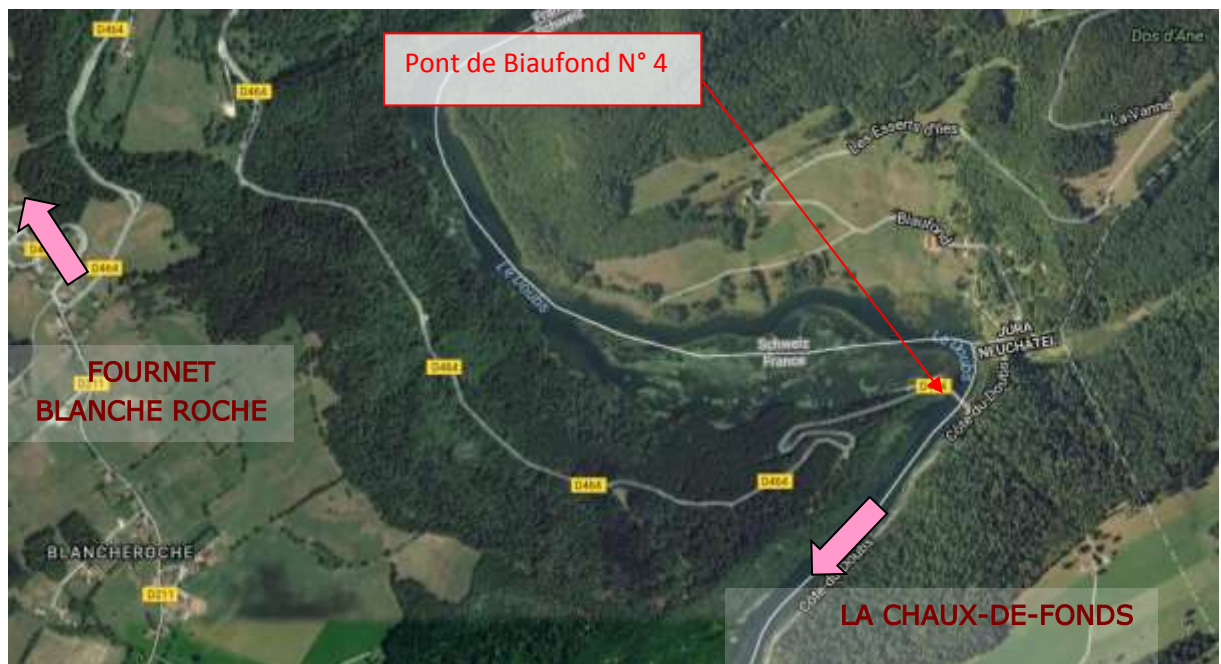
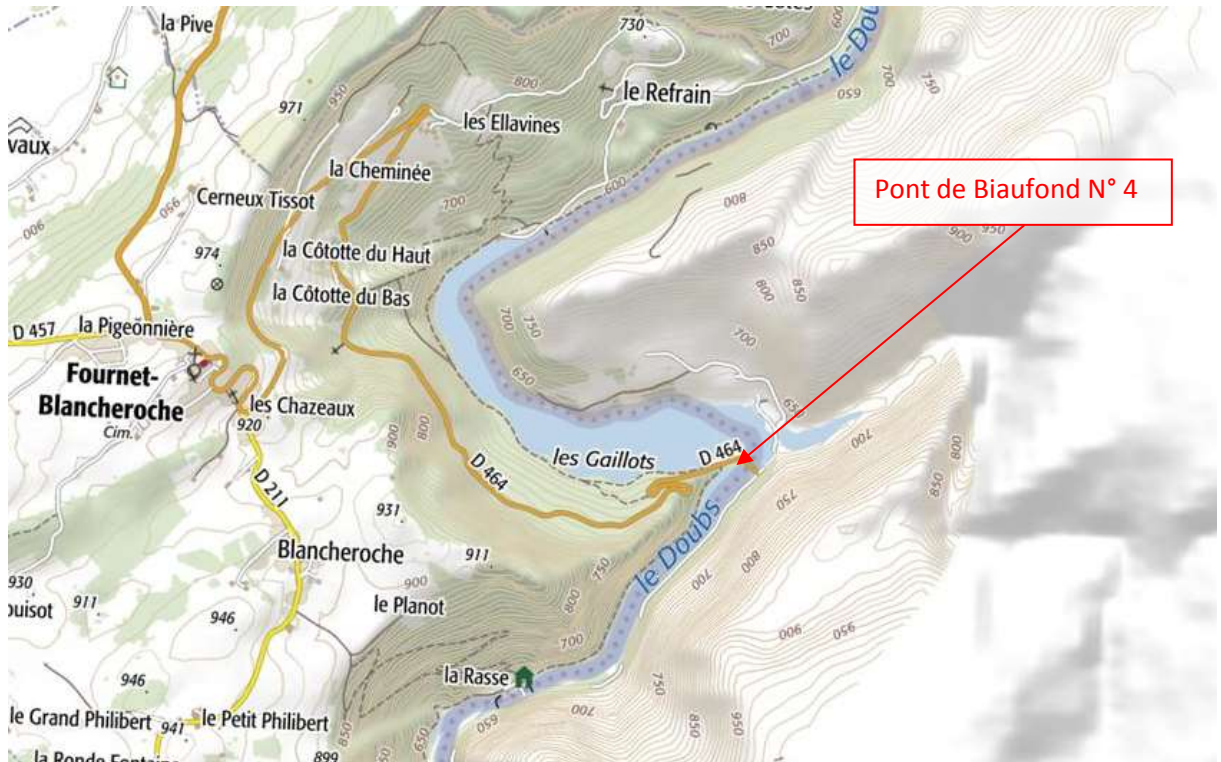


Les capteurs ne sont pas colonisés par des développements bactériens, mais par des organismes transparents qui adhèrent fortement à la plaque en inox. Que sont ces organismes et leur importance? Cela reste à déterminer. Quelques sangsues sont présentes.



5.2.1.4 STATION CHEMCATCHER 4: PONT DE BIAUFOND (DOUANNE)

Localisation géographique sur carte et photo satellite



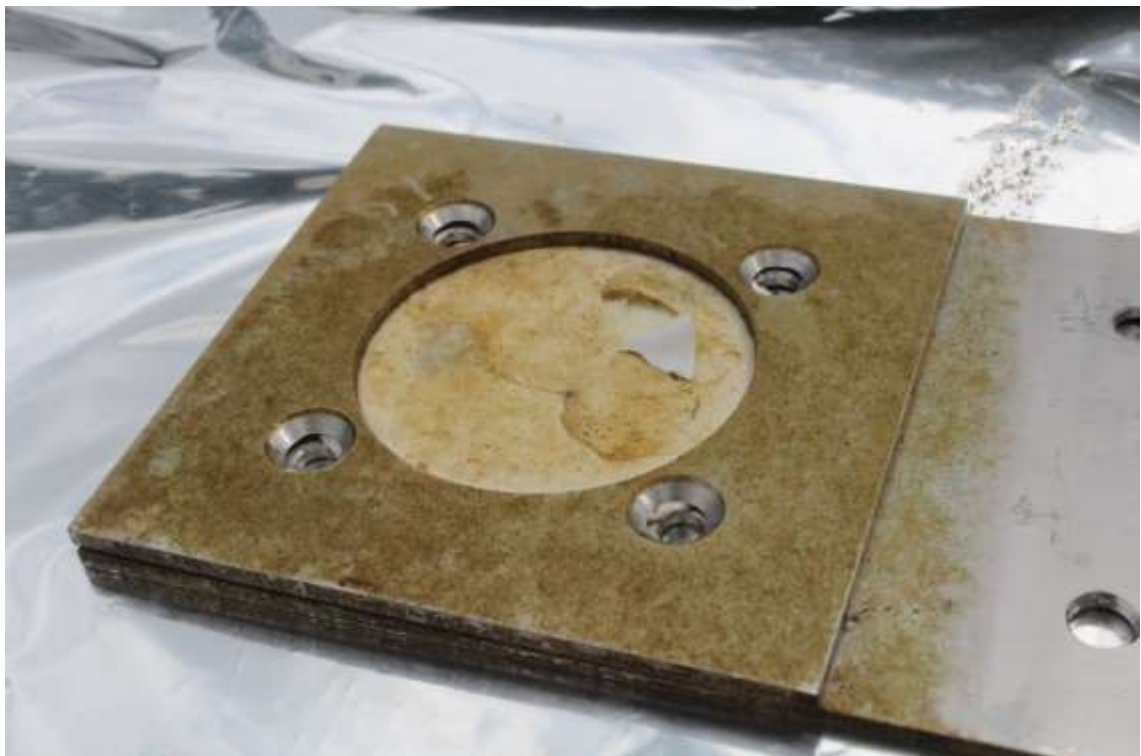


Le pont de la Douanne Franco-Suisse à Biaufond le 29 juin 2015



Les capteurs ont été posés côté France.

Etat des capteurs après 28 jours d'exposition





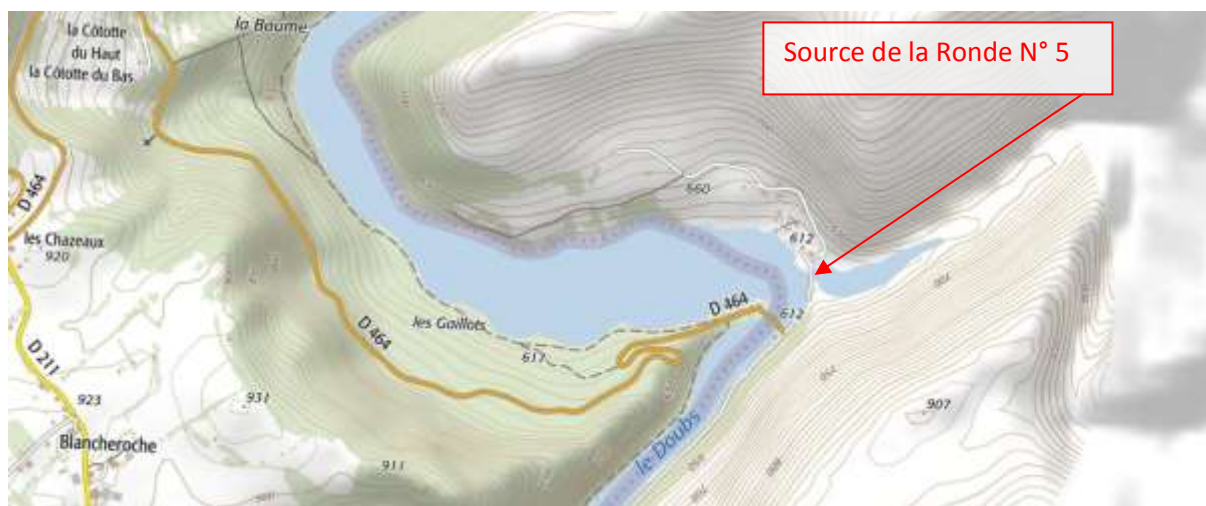
Les capteurs ont gonflé, ils ont dû être percés légèrement au couteau le 20 juillet.

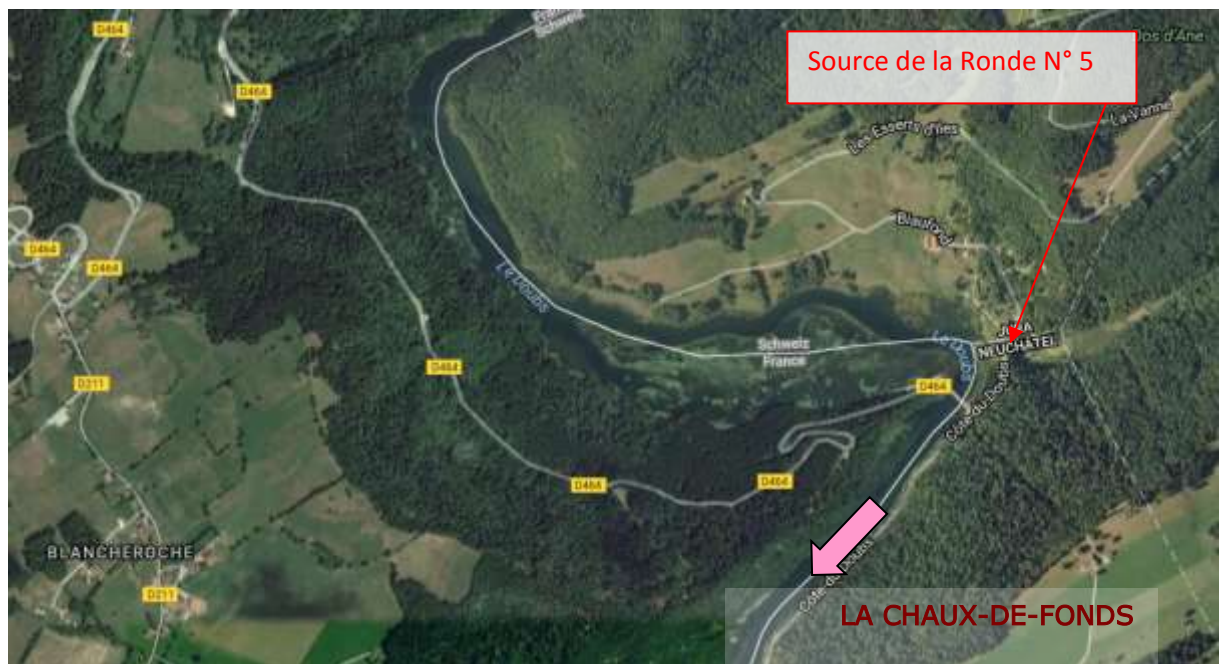


Les deux capteurs sont complètement colonisés par des développements bactériens ou algaux, dont il est difficile de se débarrasser. La nature de ces colonisations reste à déterminer.

5.2.1.5 STATION CHEMCATCHER 5: SOURCE DE BIAUFOND (LA RONDE)

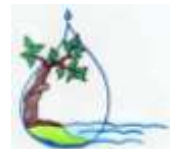
Localisation géographique sur carte et photo satellite





Mise en place le 29 juin 2015

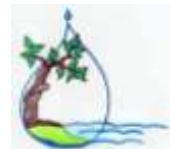




La présence de beaucoup d'algues montre que le milieu est très eutrophisé.

Etat des capteurs après 29 jours d'exposition





Les capteurs ne sont pas colonisés par des développements bactériens. Seules quelques sangsues s'attachent à l'inox.

Les capteurs ont gonflé, ils ont été légèrement percés au couteau le 20 juillet.

5.2.1.6 STATION CHEMCATCHER 6: LES SARRASINS

Localisation géographique sur carte et photo satellite





29 juillet 2015 à 16:52



La station se trouve à 200 m en amont de la station fédérale hydrologique de la Combe Sarrasins



Etat des capteurs après 21 jours d'exposition

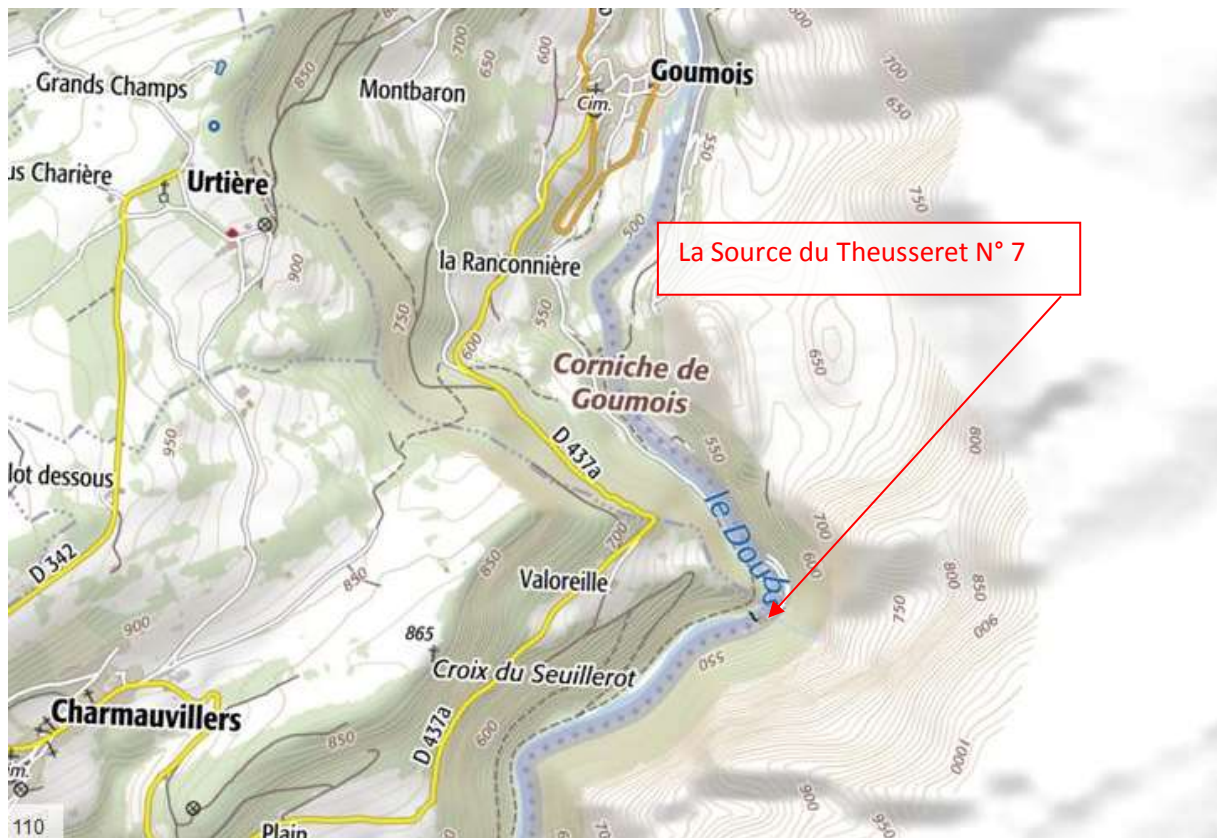


Les capteurs sont colonisés aussi bien par des développements bactériens que par les mêmes microorganismes trouvés à la Roche Plate et à la Ronde.



5.2.1.7 STATION CHEMCATCHER 7: SOURCE DU THEUSSERET

Localisation géographique sur carte et photo satellite





30 juin 2015





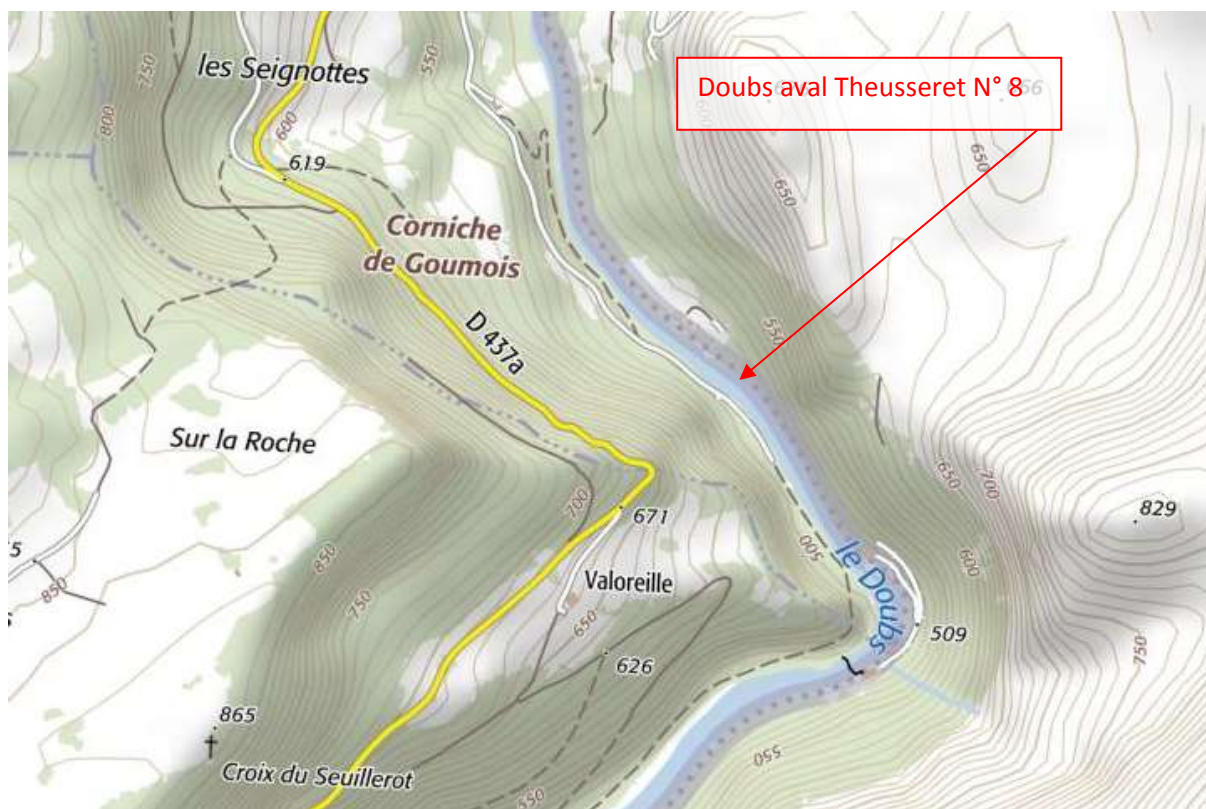
Etat des capteurs après 28 jours d'exposition



Aucune colonisation n'est apparente, même pas de sangsues.

5.2.1.8 STATION CHEMCATCHER 8: DOUBS THEUSSERET (AVAL SOURCE DU MOULIN)

Localisation géographique sur carte et photo satellite



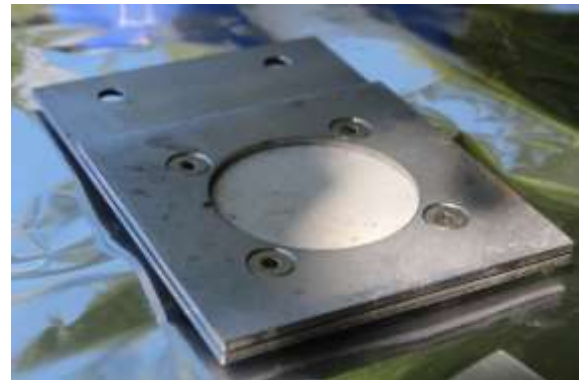
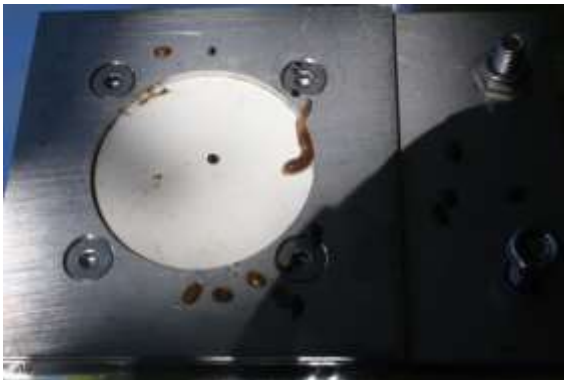


30 juin 2015



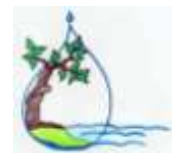


Etat des capteurs après 21 jours d'exposition



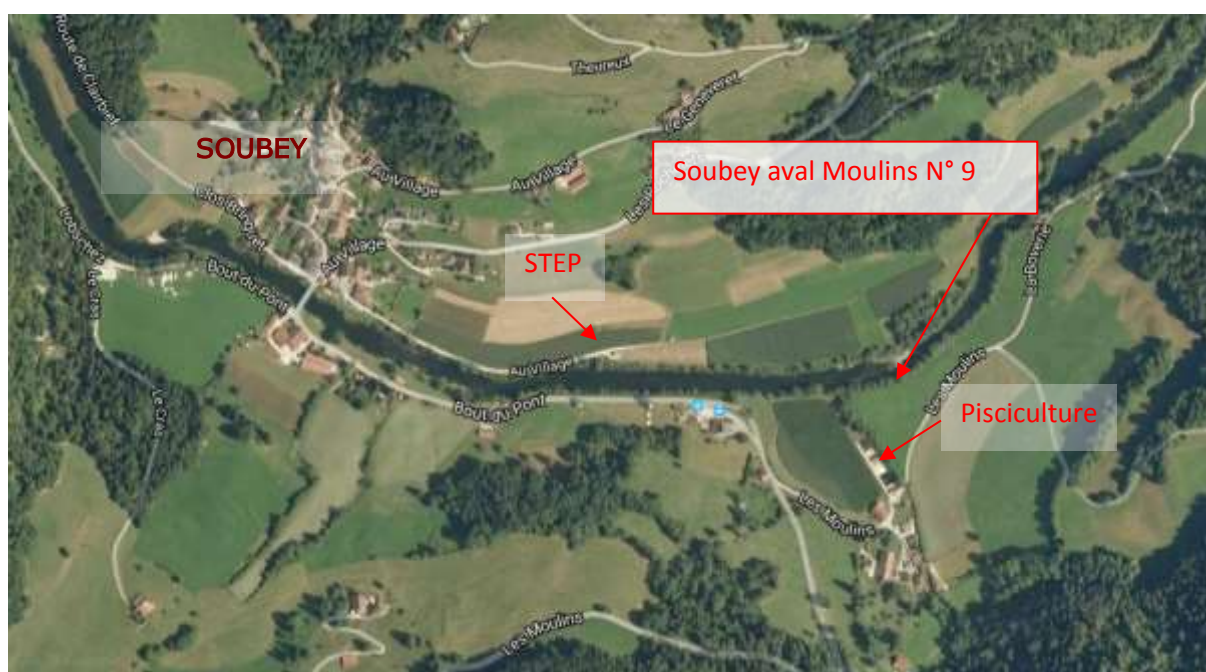
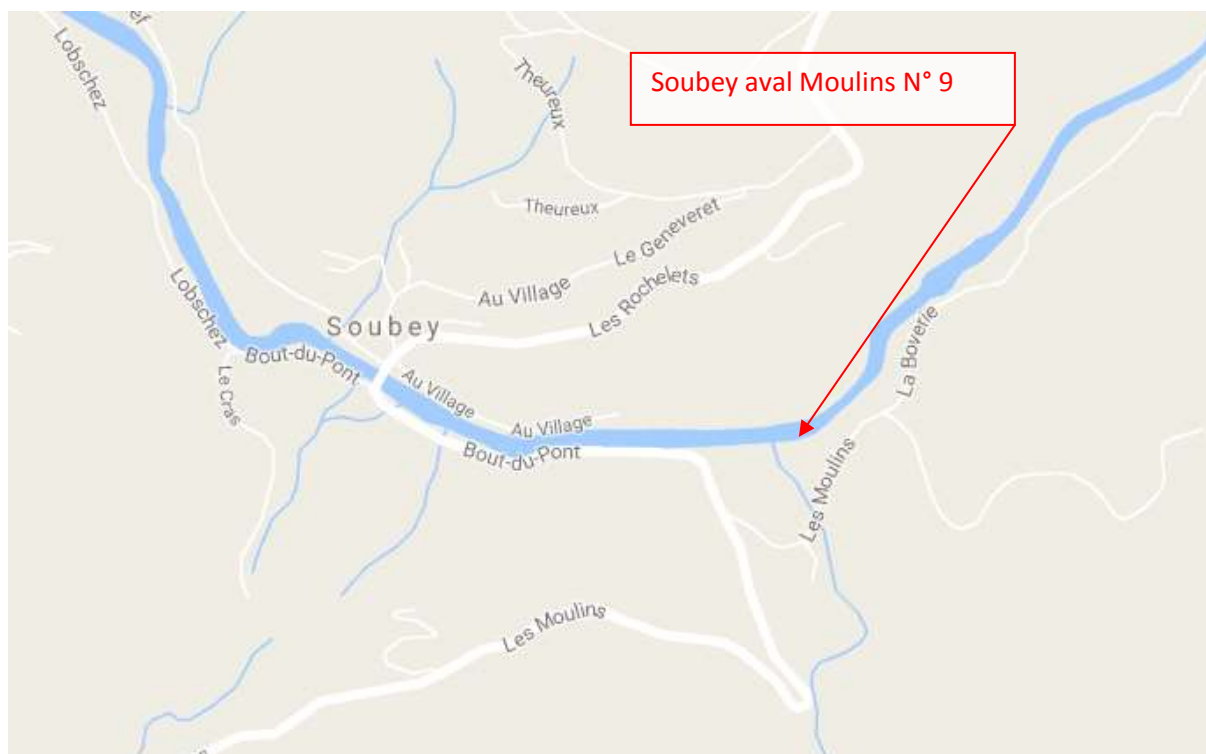
Aucune colonisation, si ce n'est quelques sangsues.

La station considère les apports de la Source du Theusseret.



5.2.1.9 STATION CHEMCATCHER 9: SOUBEY (AVAL STEP ET PISCICULTURE)

Localisation géographique sur carte et photo satellite



La station se trouve à l'aval de la confluence du Ruisseau des Moulins (pisciculture) et de la STEP de Soubey.



1^{er} juillet 2015





Etat des capteurs après 27 jours d'exposition



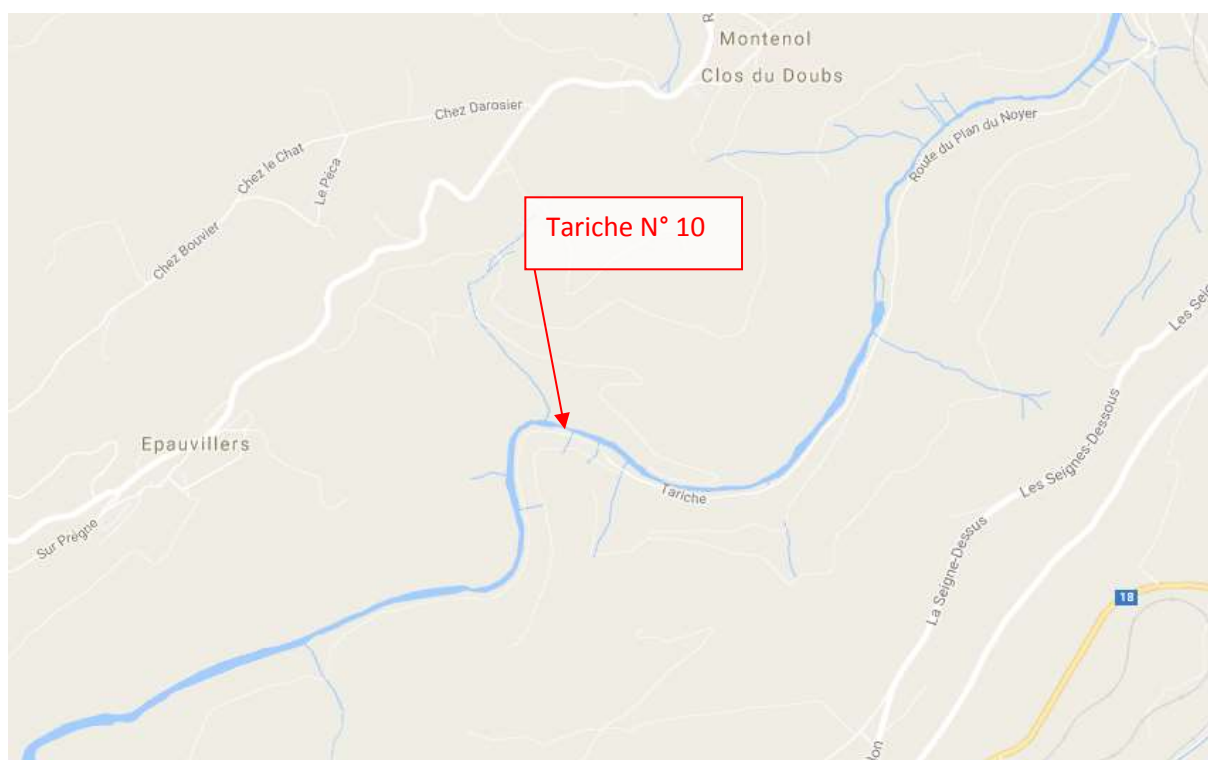
Une forte colonisation de bactéries et de quelques macro-invertébrés.





5.2.1.10 STATION CHEMCATCHER 10: TARICHE

Localisation géographique sur carte et photo satellite





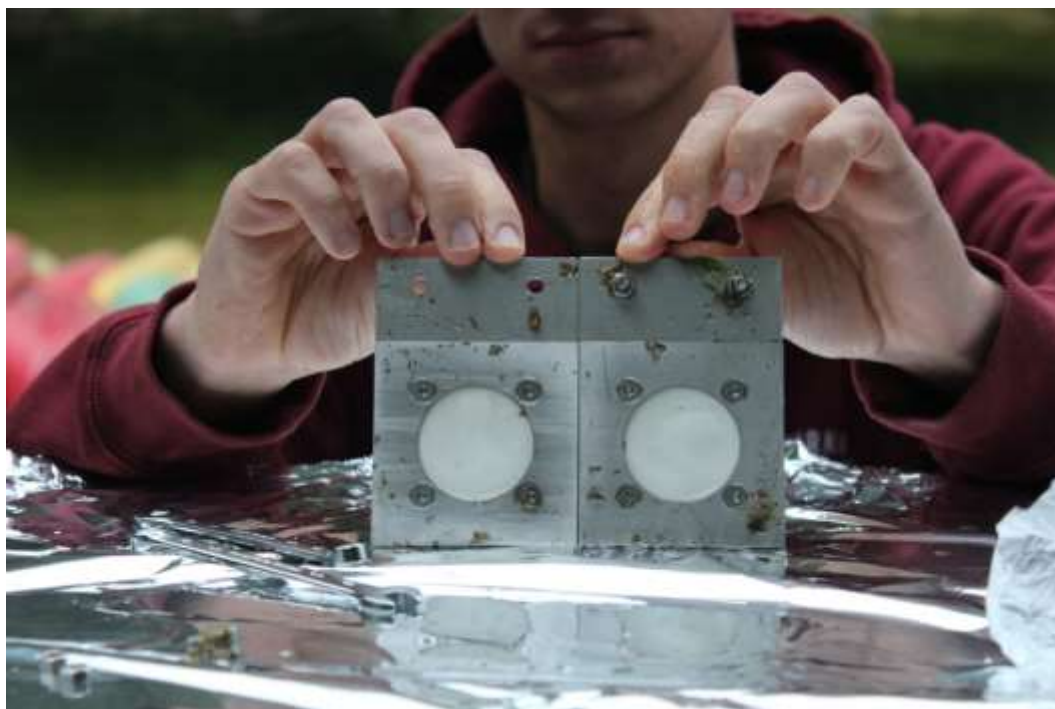
1^{er} juillet 2015





Suite à un acte de vandalisme (les capteurs ont été volés) il a été nécessaire de les remplacer au même endroit, le 22 juillet 2015.

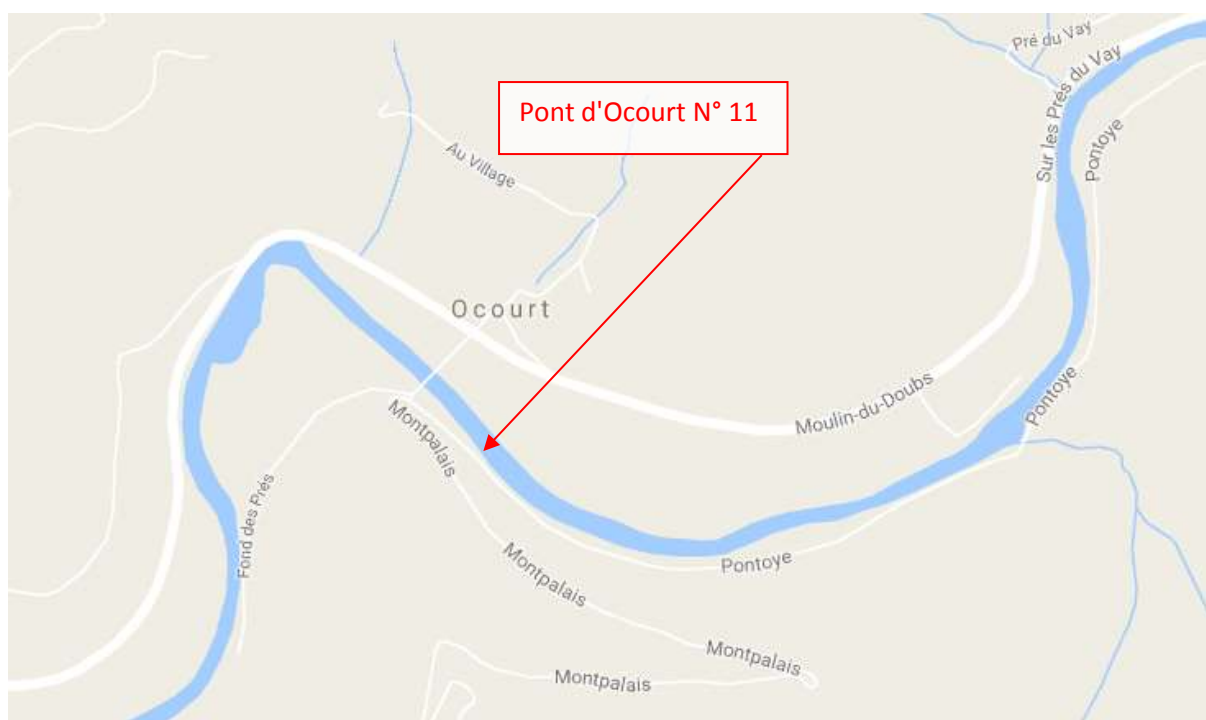
Etat des capteurs après 6 jours d'exposition

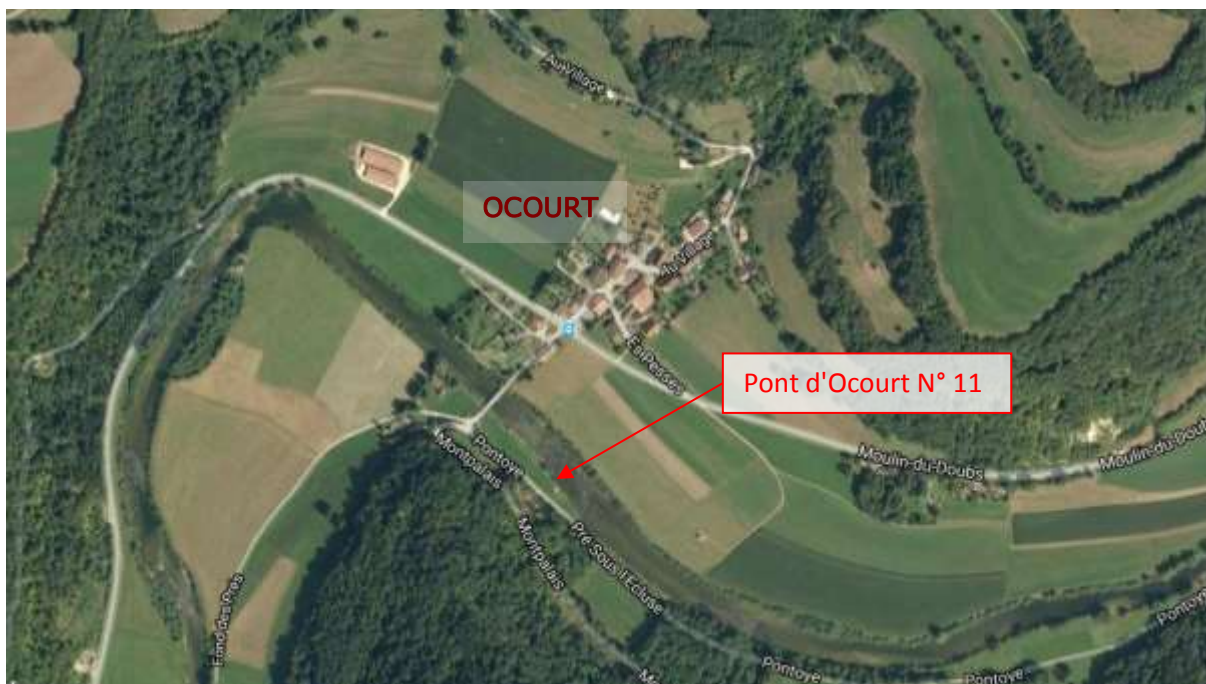


Aucune colonisation.

5.2.1.11 STATION CHEMCATCHER 11: OCOURT

Localisation géographique sur carte et photo satellite





Au pont d'Ocourt se trouve la station de prélèvements et d'analyses automatiques du Canton du Jura.

1^{er} juillet 2015





Etat des capteurs après 27 jours d'exposition



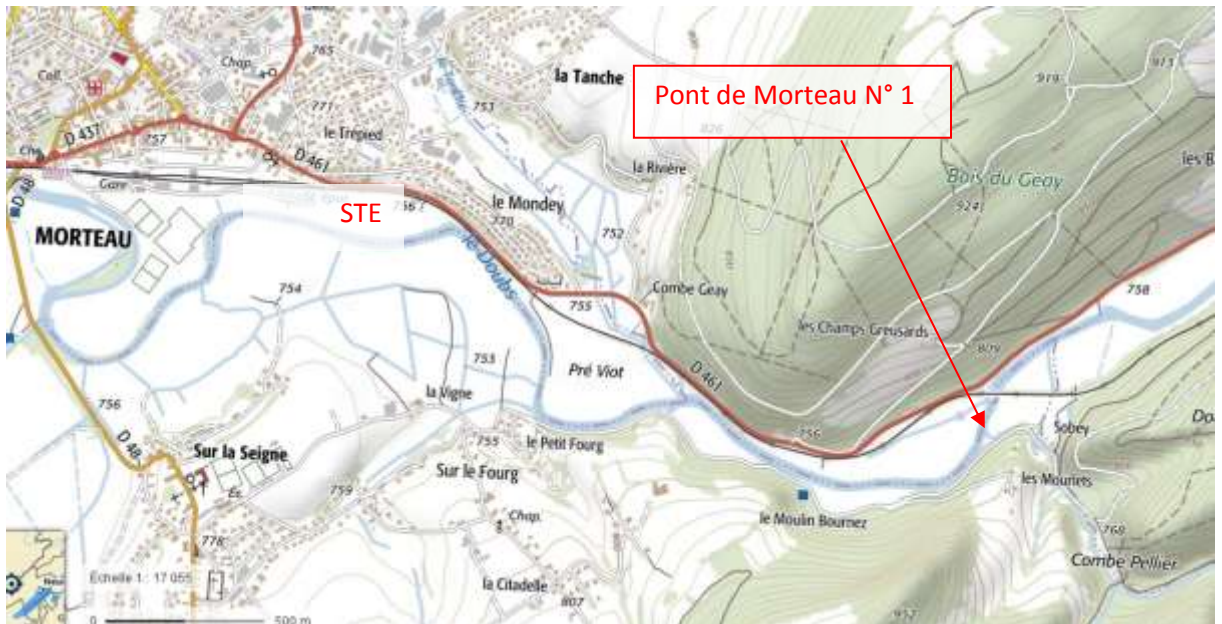
Les capteurs sont légèrement colonisés par des bactéries et des petits vers.



5.2.2 STATIONS PDMS

5.2.2.1 STATION PDMS 1: PONT DE MORTEAU

Localisation géographique sur carte et photo satellite

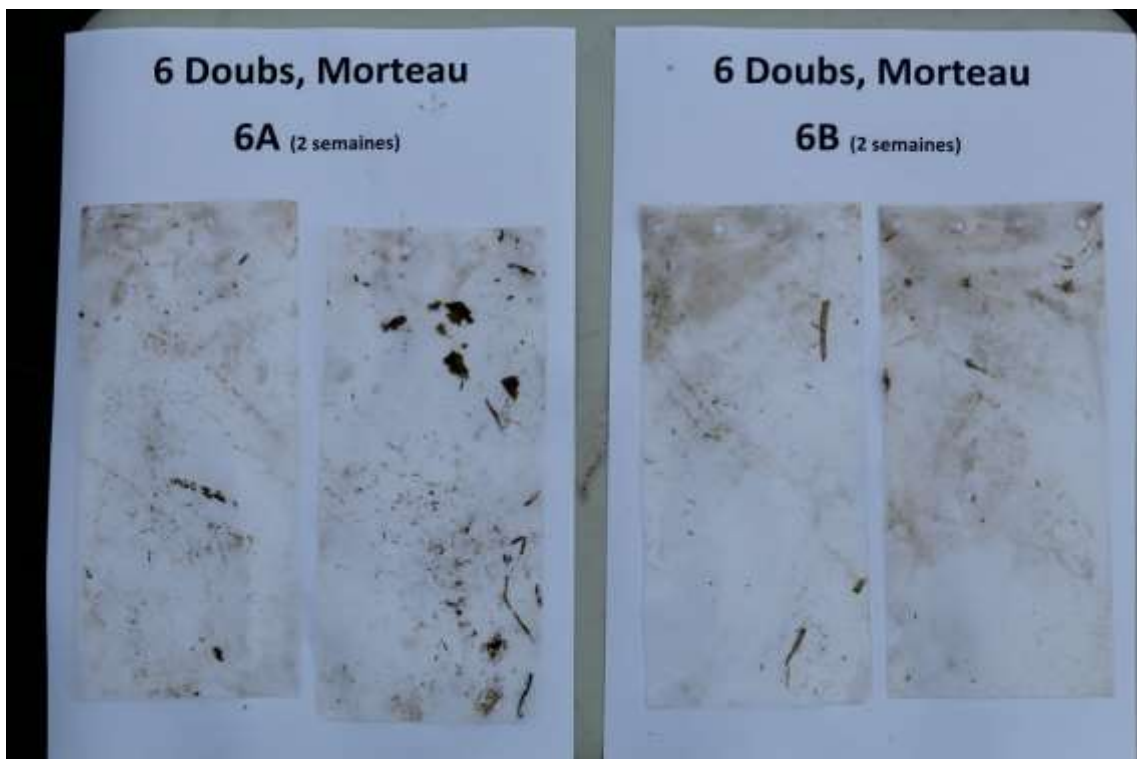




Pose 22.9.2016 à 19:30



Etat des capteurs après 2 semaines





Etat des capteurs après 4 semaines



5.2.2.2 STATION 2: DOUBS THEUSSERET (AMONT SOURCE)

Localisation géographique sur carte et photo satellite





Pose 22.9.2016 à 16:58





Etat des capteurs après 2 semaines



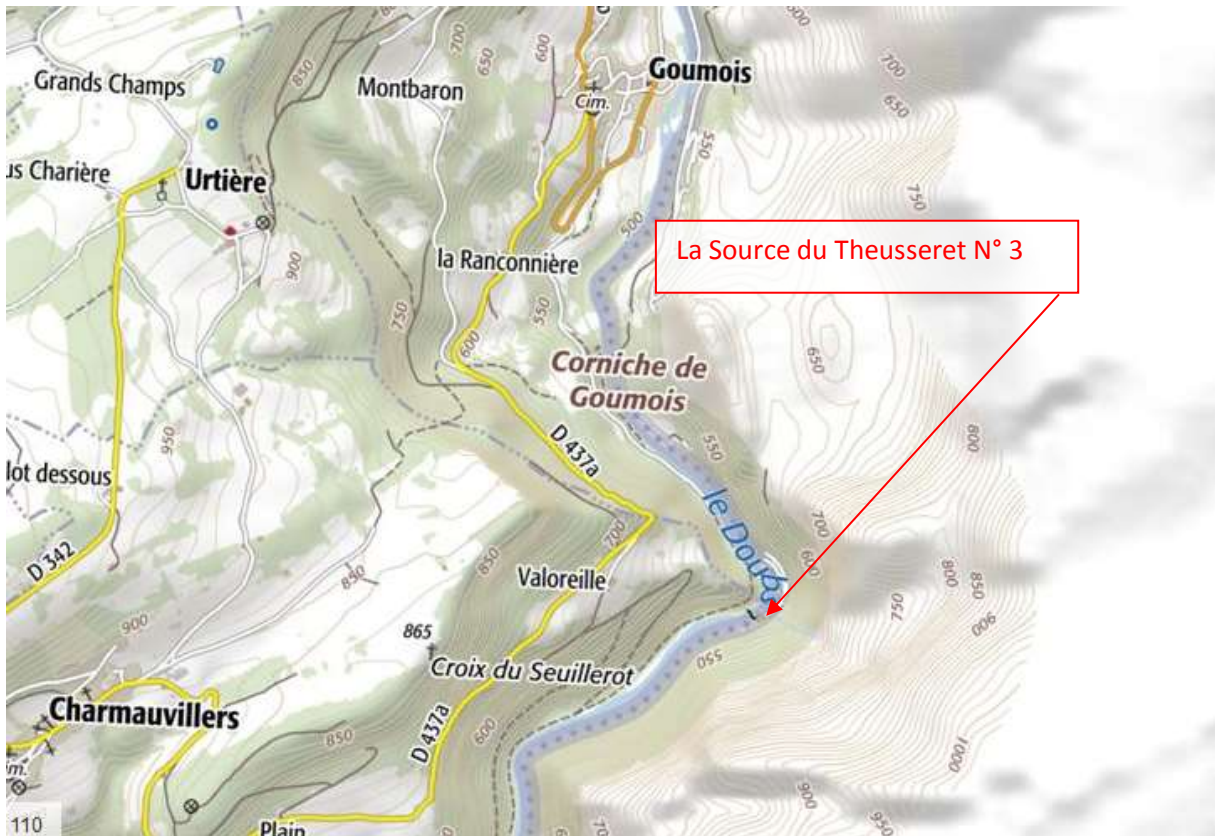
Etat des capteurs après 4 semaines





5.2.2.3 STATION 3: SOURCE DU THEUSSERET

Localisation géographique sur carte et photo satellite



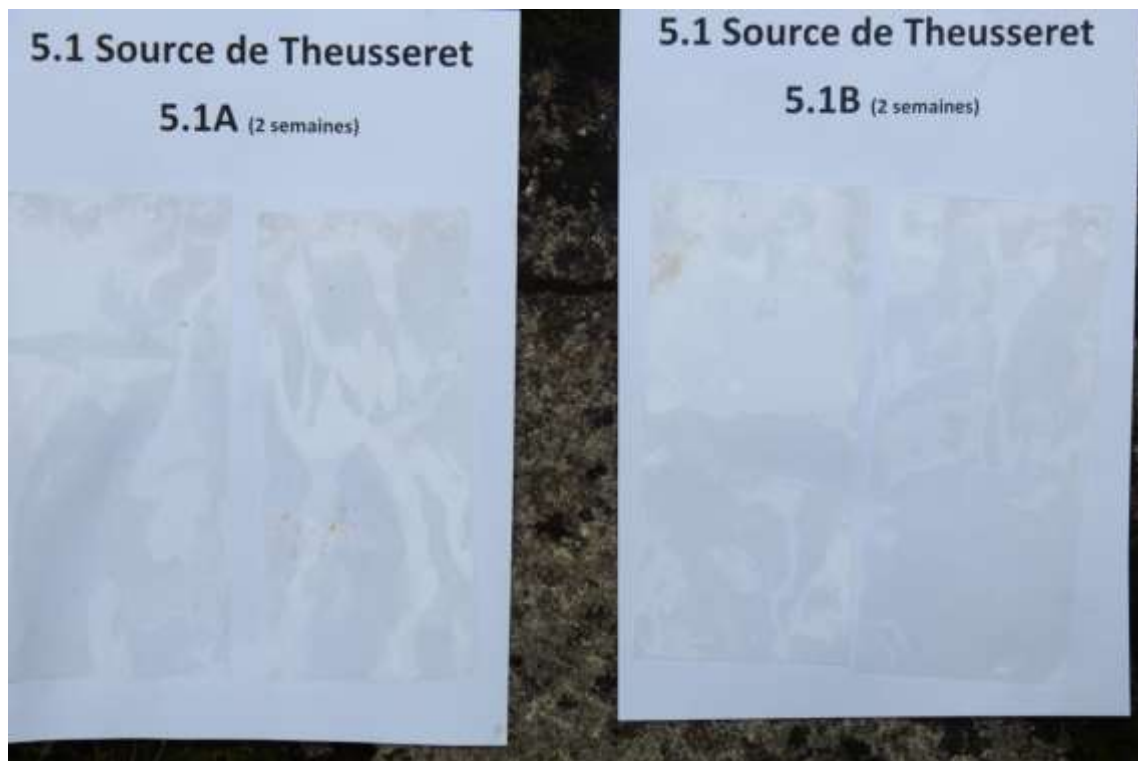


Pose 22.9.2016 à 17:16





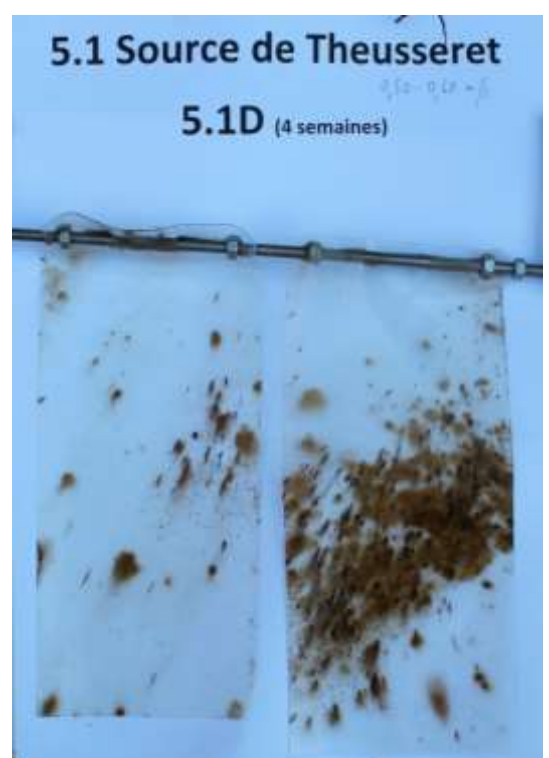
Etat des capteurs après 2 semaines

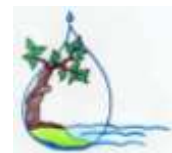


La source du Theusseret apporte beaucoup de nutriments.



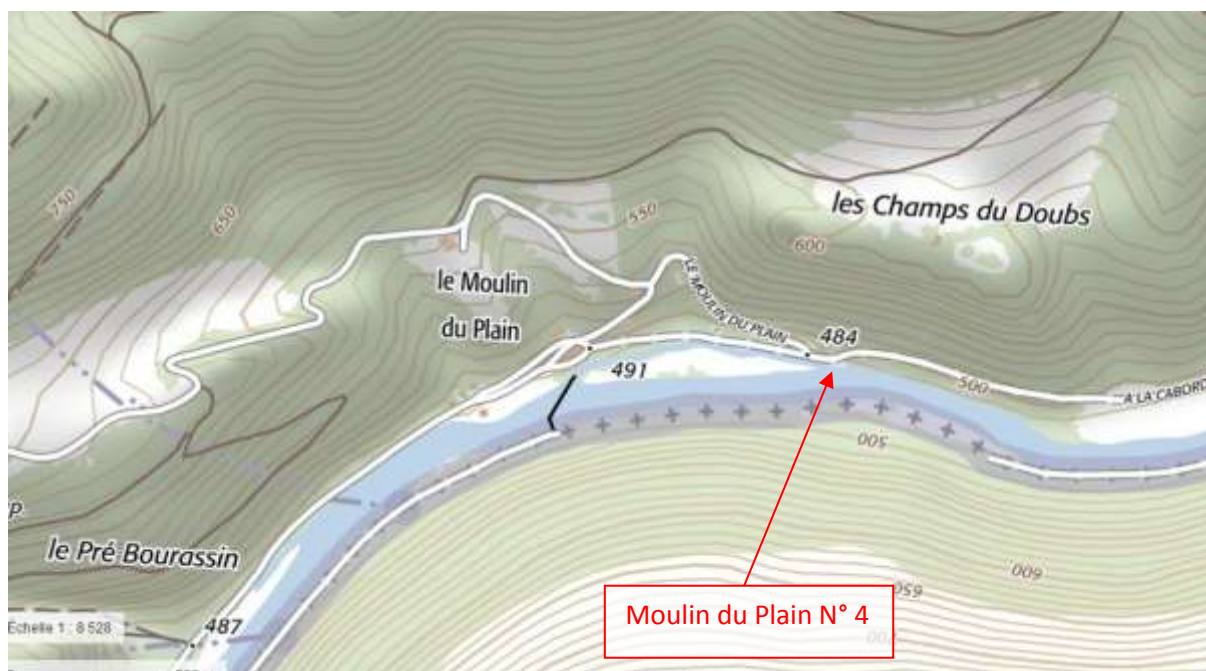
Etat des capteurs après 4 semaines





5.2.2.4 STATION 4: DOUBS AU MOULIN DU PLAIN

Localisation géographique sur carte et photo satellite

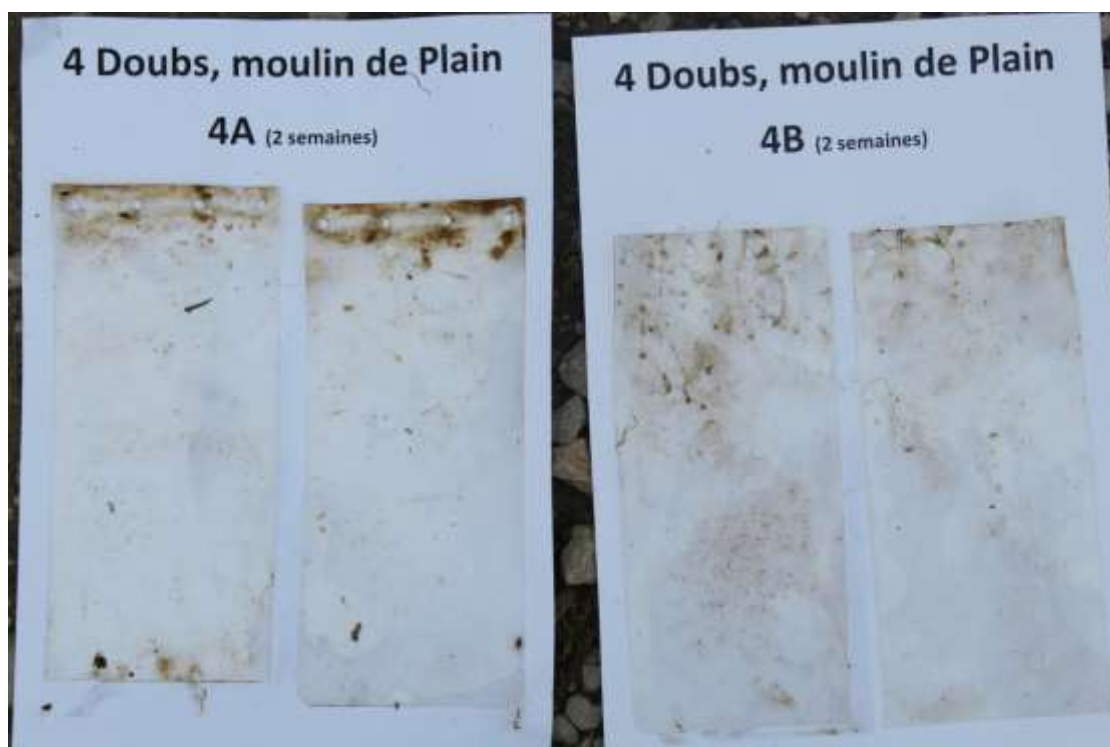




Pose 22.9.2016 à 15:09

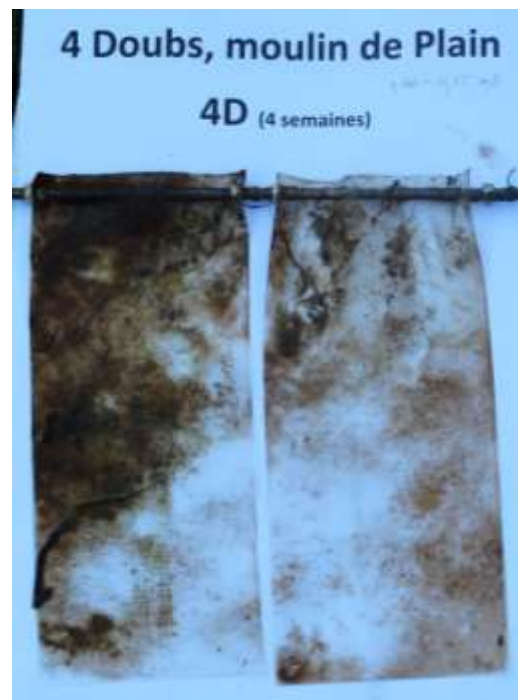


Etat des capteurs après 2 semaines



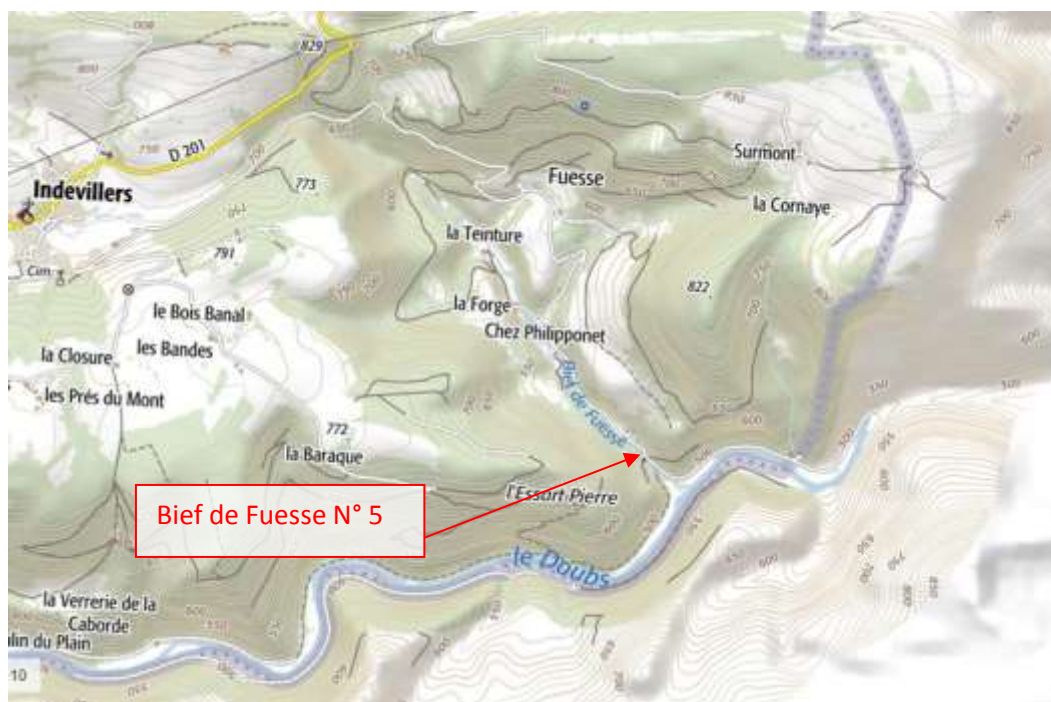


Etat des capteurs après 4 semaines



5.2.2.5 STATION 5: BIEF DE FUESSE (AVANT CONFLUENCE AVEC LE DOUBS)

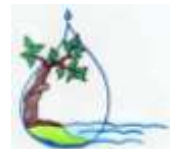
Localisation géographique sur carte et photo satellite





Pose 22.9.2016 à 14:09

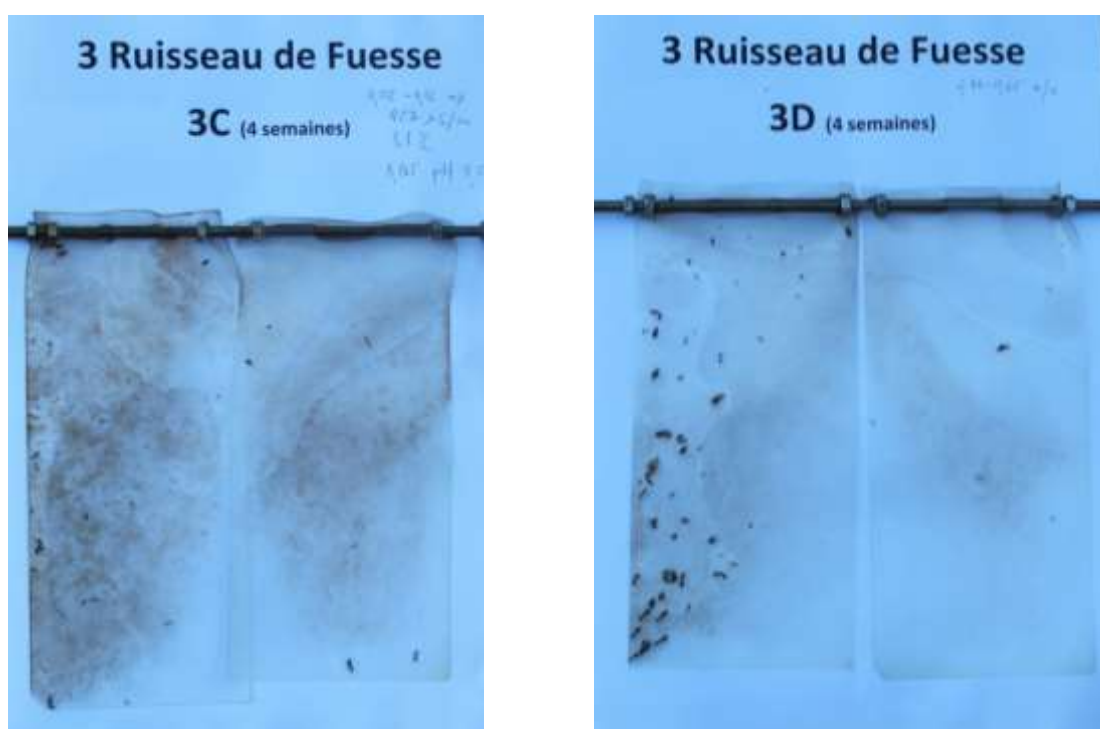


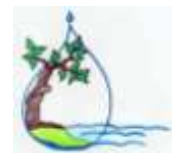


Etat des capteurs après 2 semaines



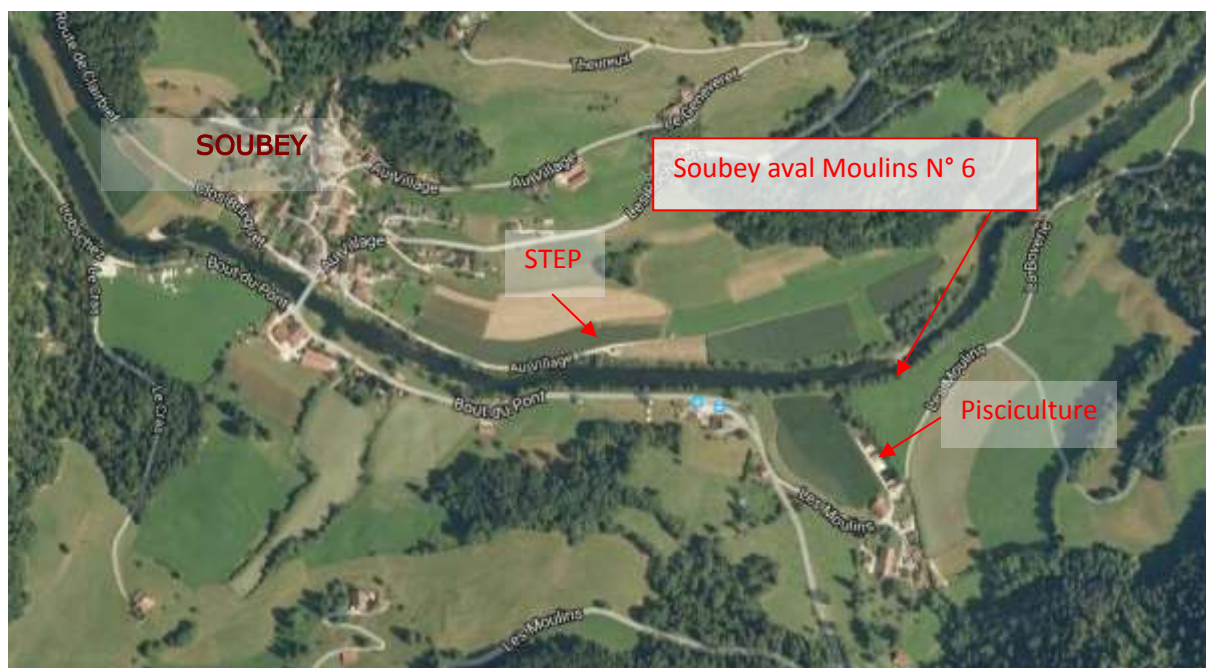
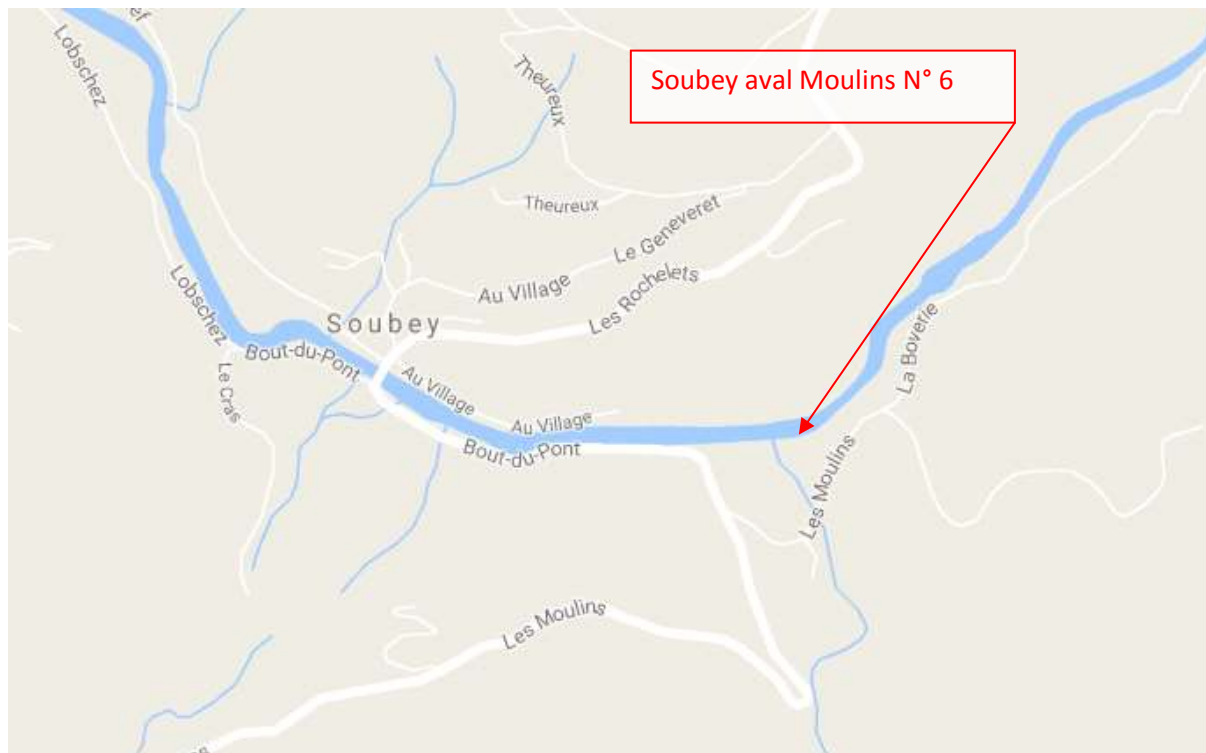
Etat des capteurs après 4 semaines





5.2.2.6 STATION 6: DOUBS SOUBEY (AVAL STEP ET PISCICULTURE)

Localisation géographique sur carte et photo satellite



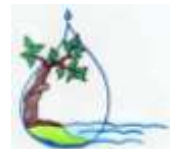
La station se trouve à l'aval de la confluence du Ruisseau des Moulins (pisciculture) et de la STEP de Soubey.



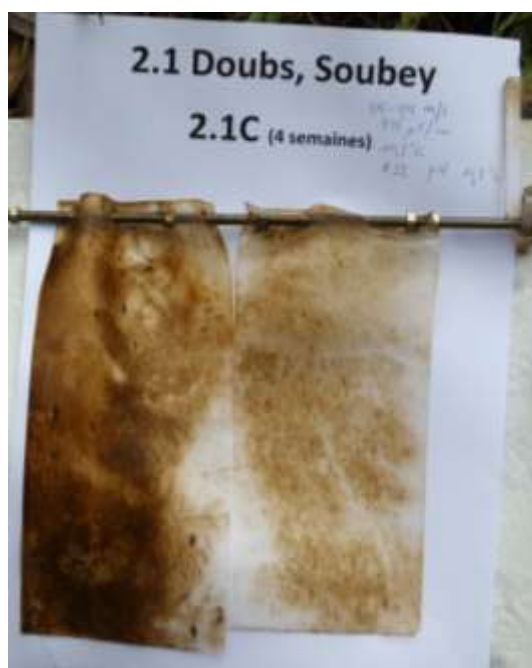
Pose 22.9.2016 à 12:35



Etat des capteurs après 2 semaines



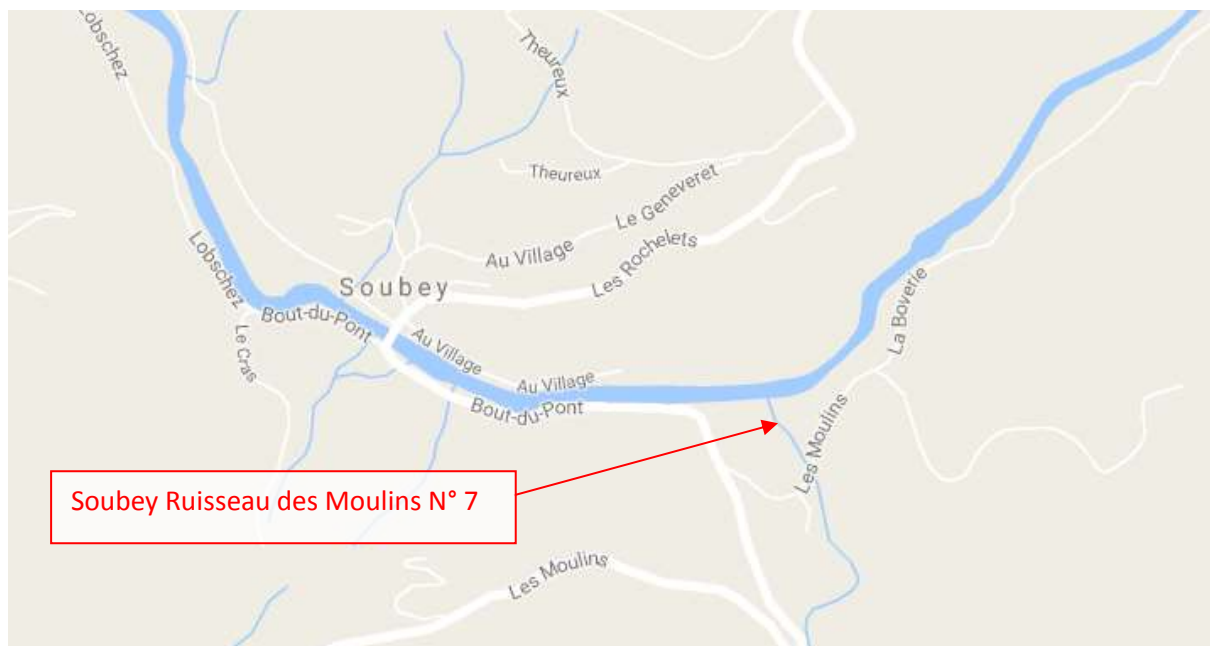
Etat des capteurs après 4 semaines





5.2.2.7 STATION 7: RUISSEAU DES MOULINS DE SOUBEY (AVAL PISCICULTURE)

Localisation géographique sur carte et photo satellite



e
n aval de la pisciculture.

Pose 22.9.2016 à 13:00



Etat des capteurs après 2 semaines

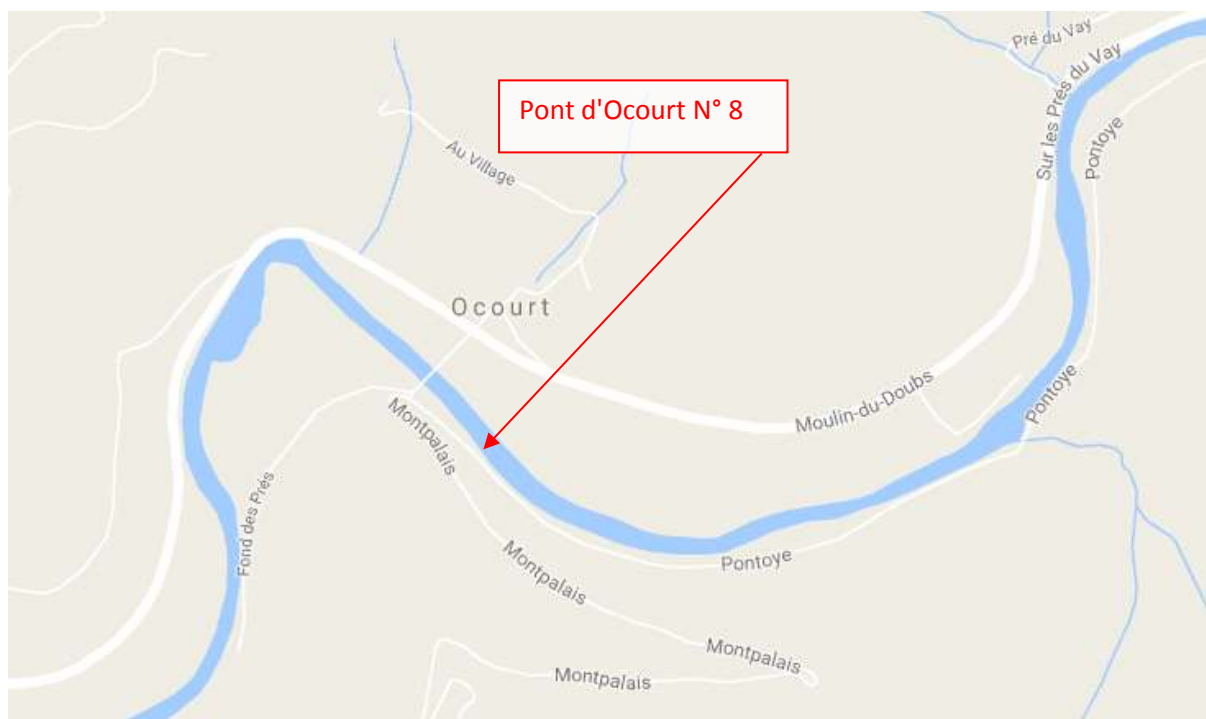


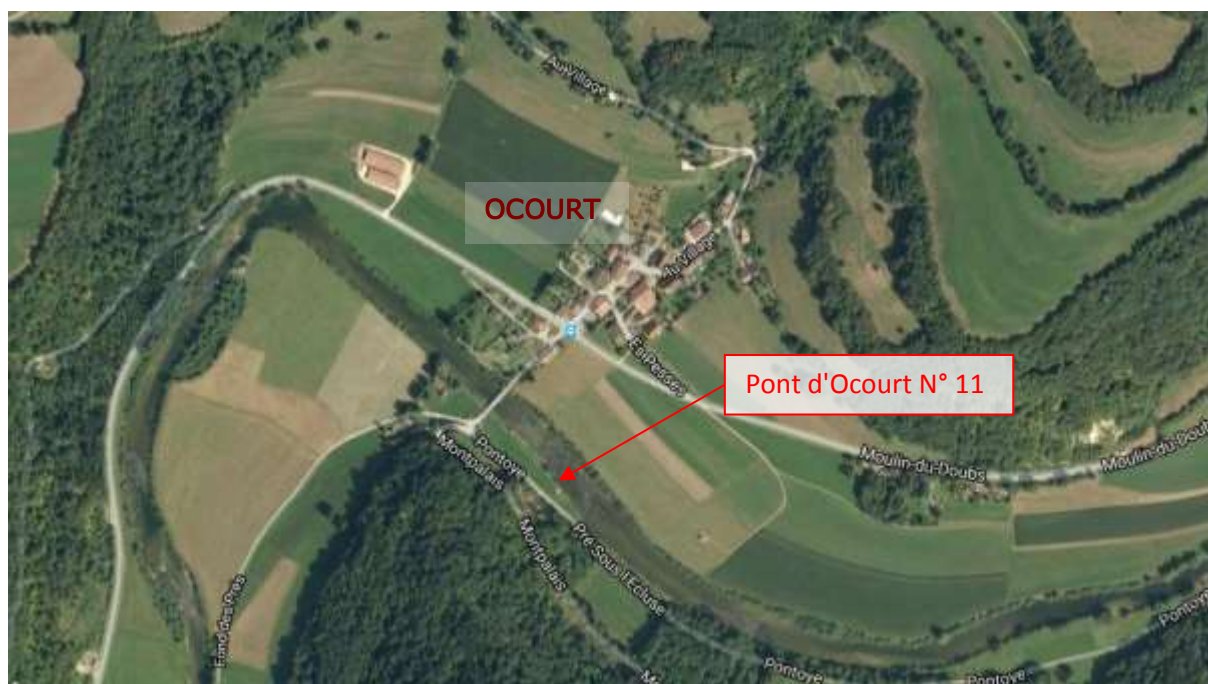
Etat des capteurs après 4 semaines



5.2.2.8 STATION 8: OCOURT

Localisation géographique sur carte et photo satellite



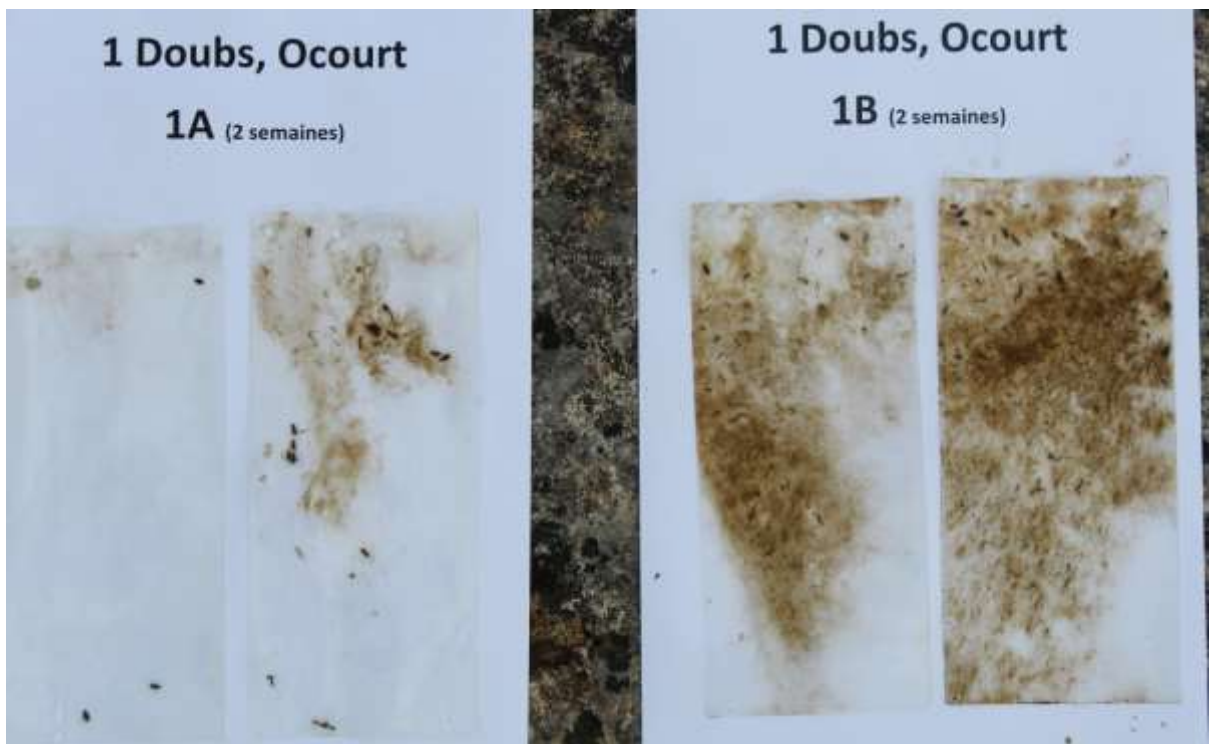


Au pont d'Ocourt se trouve la station de prélèvements et d'analyses automatiques du Canton du Jura.

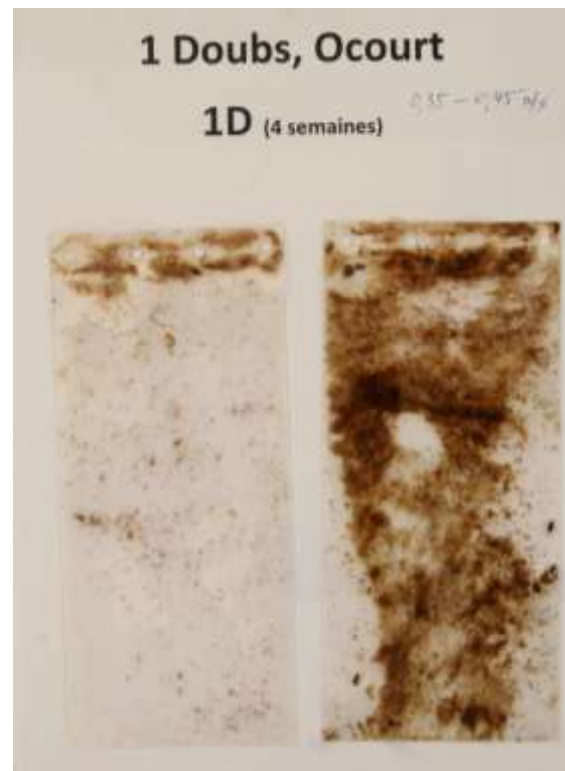
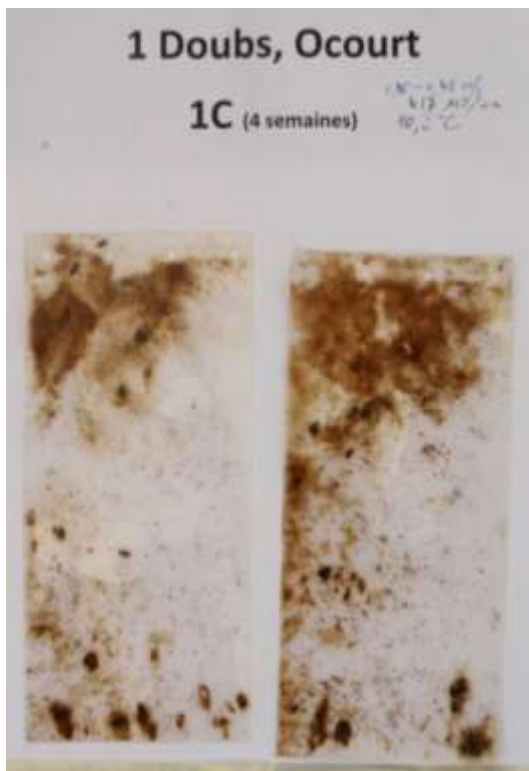
Pose 22.9.2016 à 10:55



Etat des capteurs après 2 semaines



Etat des capteurs après 4 semaines





6 RÉSULTATS ET COMMENTAIRES GÉNÉRAUX

6.1 Pesticides

6.1.1 Résultats

La liste ci-dessous présente les résultats par ordre alphabétique avec quelques commentaires. Ont été intégrés en outre dans ce tableau les analyses effectuées par l'ENV Jura en juillet 2015 à Ocourt, et celle de l'EAWAG faisant partie de l'étude de las Confédérations sur les flux polluants sur le Doubs. Les résultats sont exprimés en ng par capteur. Dans les conditions d'acquisition qui ont prévalu durant notre étude, on peut, de manière grossière considérer une équivalence, pour un mois d'exposition, d'un ng/capteur avec un ng/L environ. En appliquant cette équivalence, les valeurs mesurées ne dépassent pas les critères de qualité chronique fixés par les autorités. Il faut rappeler que la période de mesure couvre un étiage prononcé, en dehors de la période des traitements phytosanitaires, et sans pluies. On peut donc dire que ce qui a été mesuré correspond à la part de bruit de fonds chronique qui s'écoule toute l'année au minimum. En période pluvieuse et/ou de traitement des concentrations plus élevées sont à attendre. L'intérêt de ces résultats consiste essentiellement à prendre conscience de la diversité du cocktail de pesticides en présence dans le Doubs, de la variation locale de cette diversité et de son importance pour la gestion des polluants dans le bassin versant Franco-Suisse, afin de proposer des mesures d'amélioration visant la réduction des impacts. Si les normes de qualité actuelles sont respectées, cela ne veut pas dire que l'effet cocktail de ces substances soit connu et tenu pour négligeable. En effet cette question reste scientifiquement ouverte.

La colonne 5 donne les critères de qualité en exposition chronique (NQE-MA) tel que définis par le centre Ecotox de l'EAWAG (critères acceptés par l'UE)⁵⁹.

La colonne 8 donne les domaines d'application des principes actifs et leur toxicité.

La colonne 9 donne les genres de pesticides

La colonne 10 avec des cellules en rouge indique les substances interdites.

Le tableau montre que seules quelques substances dépassent le seuil de quantification. Cependant, après investigations complémentaires sur la machine au laboratoire, il s'est révélé que 31 molécules supplémentaires sont véritablement présentes. Pour celles-ci nous avons défini deux catégories : en jaune les substances dont la quantification se trouve entre le seuil de quantification et la moitié de celui-ci, en vert les valeurs qui se trouve entre la moitié du seuil de quantification et le seuil de détection. Cela porte au bilan réel de 34 substances détectées, dont 24 légèrement en-dessous de la limite de quantification, 7 légèrement en-dessus de la limite de détection, et 3 au-dessus de la limite de quantification. 27 molécules détectées sont considérées comme dangereuses pour les organismes aquatiques.

Aucune substance ne dépasse le critère de qualité chronique, mais 17 substances détectées sont interdites. La pratique de la publication de résultats positifs uniquement pour les candidats dépassant la limite de détection, réduit drastiquement le champ de vision de la pollution réelle. Cela pousse à un constat largement sous-estimé en ce qui concerne le cocktail de substances présentes. Dans ce cocktail se trouvent des substances dont la dangerosité dans un mélange n'est pas encore vraiment connue.

Les charges totales en ng par capteur augmentent de plus de 2x de l'amont vers l'aval entre la Roche Plate et Le Doubs au Theusseret. Cela vient contredire les affirmations d'une diminution globale vers l'aval. En revanche le passage dans deux lacs (Le lac des Brenets et celui de Moron) semble bien induire une diminution des concentrations. Est-ce dû à une dilution ou à une autoépuration ? D'une part les temps de rétention dans les deux

⁵⁹ Ecotox Center: Proposals for Acute and chronic Quality Criteria

http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege/index_EN



Pesticides dans le Doubs Franco-Suisse

Résultats en ng/capteur (env. ng/L)	Echantillons :									
	63850 A1	A2 EPFL	63852 A3	A4 EPFL	A5 EPFL	63857 A8	A10 EPFL	A11 ENV JU	A11 EAWAG	AA_EQS
	Morteau Pont	Saut du Doubs	Roche Plate	Biaufond	Ronde	Theusseret Doubs	Tariche	Ocourt	ng/L	ng/L
Alachlore	<4.0		<4.0			<4.0		< LOQ	< LOQ	
Alachlore ESA	<4.0		<4.0			<4.0		< LOQ	< LOQ	
Alachlore OXA	<4.0		<4.0			<4.0		< LOQ	< LOQ	
Aldicarbe	<4.0		<4.0			<4.0		< LOQ		
Amétryne	<2.0		<2.0			<2.0		< LOQ		
Asulam	<4.0		<4.0			<4.0		< LOQ	< LOQ	
Atrazine	<2.0	1.6	<2.0	1.6	2	<2.0	1.2	< LOQ	2.2	600
Atrazine, Deséthyl-	<4.0	< LD	<4.0	1	3	<4.0		< LOQ	< LOQ	
Atrazine, Déisopropyl-	<10	< LD	<10	< LD	1	<10		< LOQ	< LOQ	
Bentazone	<2.0		<2.0			<2.0		< LOQ	< LOQ	28 000
Benzamide, 2,6-Dichloro-	<4.0		<4.0			<4.0		< LOQ	2.1	
Bromoxynil	<2.0		<2.0			<2.0		< LOQ	< LOQ	
Carbofuran	<2.0		<2.0			<2.0		< LOQ		
Chloridazon	<10		<10			<10		< LOQ	< LOQ	10 000
Chloridazon, Méthyl-Desphényl-	<20		<20			<20		< LOQ	< LOQ	37 000
Chlorobromuron	<4.0		<4.0			<4.0		< LOQ		
Chlorotoluron	<2.0		<2.0			<2.0		< LOQ	< LOQ	600/100
Clomazone	<2.0		<2.0			<2.0		< LOQ	< LOQ	
Cyanazine	<4.0		<4.0			<4.0		< LOQ		
D, 2,4-	<4.0		<4.0			<4.0		< LOQ	< LOQ	200
Dichlorprop 2,4-DP	<4.0		<4.0			<4.0		< LOQ	< LOQ	
Diméfurone	<4.0		<4.0			<4.0		< LOQ	< LOQ	
Diméthachlore ESA	<8.0		<8.0			<8.0		< LOQ	< LOQ	
Diméthachlore OXA	<10		<10			<10		< LOQ	< LOQ	
Dimethenamid ESA	<4.0		<4.0			<4.0		< LOQ	< LOQ	
Dimethenamide	<2.0		<2.0			<2.0		< LOQ	< LOQ	
Diuron	3.8	6.2	5.2	6.6	< LD	<2.0	2.6	< LOQ	2.3	20
Epoxiconazole	<4.0		<4.0			<4.0		< LOQ	< LOQ	
Fluroxypyr	<4.0		<4.0			<4.0		< LOQ	< LOQ	
Isoproturon	<2.0	1.4	<2.0	1.8	1.4	<2.0	1.8	< LOQ	2.8	320
Linuron	<2.0		<2.0			<2.0		< LOQ	< LOQ	260
MCPA	<2.0		<2.0			<2.0		< LOQ	< LOQ	1 340
MCPB	<4.0		<4.0			<4.0		< LOQ		
Mécoprop MCPP	<2.0		<2.0			<2.0		< LOQ	0.7	3 600
Mésotrione	<4.0		<4.0			<4.0		< LOQ	< LOQ	
Métaldéhyde	<4.0	3.8	<4.0	4.2	3.6	<4.0	3.4	< LOQ		
Métamitron	<10		<10			<10		< LOQ	< LOQ	4 000
Métazachlore	<2.0		<2.0			<2.0		< LOQ	< LOQ	20
Métazachlore ESA	<8.0		<8.0			<8.0		< LOQ	< LOQ	
Métazachlore OXA	<8.0		<8.0			<8.0		< LOQ	< LOQ	
Metolachlor ethane sulfonic acid	<10		<10			<10		< LOQ	< LOQ	
Metolachlor oxanilic acid	<2.0		<2.0			<2.0		< LOQ	< LOQ	
Métolachlore	<2.0		<2.0			<2.0		< LOQ	< LOQ	690
Métribuzine	<4.0		<4.0			<4.0		< LOQ	< LOQ	
Metsulfuron-méthyl	<4.0		<4.0			<4.0		< LOQ	< LOQ	
Monolinuron	<4.0		<4.0			<4.0		< LOQ	< LOQ	
Pirimicarbe	<2.0		<2.0			<2.0		< LOQ	< LOQ	90
Propachlore ESA	<10		<10			<10		< LOQ	< LOQ	
Propazine	<2.0		<2.0			<2.0		< LOQ		
Propiconazole	14	5.6	7.8	6.4	1.6	<4.0	1	< LOQ	2.1	5 800
Simazine	<2.0		<2.0			<2.0		< LOQ	< LOQ	
Sulcotrione	<4.0		<4.0			<4.0		< LOQ	< LOQ	
Tébuconazole	8.4	7.2	<4.0	5.6	2	<4.0	3.2	< LOQ	0.9	1 200
Terbutylazine	<2.0	5.2	<2.0	4.4	3.6	<2.0	2.8	< LOQ	< LOQ	220/60
Terbutryne	<2.0		<2.0			<2.0		< LOQ		65
Triclopyr	<4.0		<4.0			<4.0		< LOQ	< LOQ	
Trinexapac-éthyl	<8.0		<8.0			<8.0		< LOQ	< LOQ	

Nb Substances > LQ (Limite de Quantification)	3	5	2	5	3	0	2	0	7
Nb Substances < LQ et > que 1/2 LQ	9	1	11	1	3	22	3	0	0
Nb Substances < 1/2 LQ et > LD (limite de détection)	6	1	6	1	2	7	2	0	0
Nb Substances au total	18	7	19	7	8	29	7	0	7
Charge estimée [ng/capteur]	26.2	28	13	27.2	10.2	0	6.6		13.1
Charge estimée [ng/capteur]	19.5	1.6	22.5	1.8	5.6	66	7.2	0	0
Charge estimée [ng/capteur]	6	1.4	6.75	1	1.4	10.5	2.2	0	0
Charge totale estimée [ng/capteur]	51.7	31	42.25	30	17.2	76.5	16	0	13.1

Détection :

- > LQ (> 10 x la hauteur du bruit de fond)
- < LQ (entre 10 x et 5 x la hauteur du bruit de fond)
- > L.D (3 x et 5x la hauteur du bruit de fond)

34 molécules détectées, sur 57 analysées

5.6



lacs sont très grands, plusieurs mois, mais d'autre part des phases anoxiques dans ces retenues pourraient bien intervenir pour éliminer quelques pesticides.⁶⁰

La colonne 5 donne les critères de qualité en exposition chronique (NQE-MA) tel que définis par le centre Ecotox de l'EAWAG (critères acceptés par l'UE).

La colonne 8 donne les domaines d'application des principes actifs et leur toxicité.

La colonne 9 donne les genres de pesticides

La colonne 10 avec des cellules en rouge indique les substances interdites.

Si l'on ajoute à cette liste de points analysés par le Laboratoire Cantonal du Jura, les quelques pesticides analysés par le Laboratoire de l'Environnement du Canton de Vaud, on peut observer les variations suivantes:

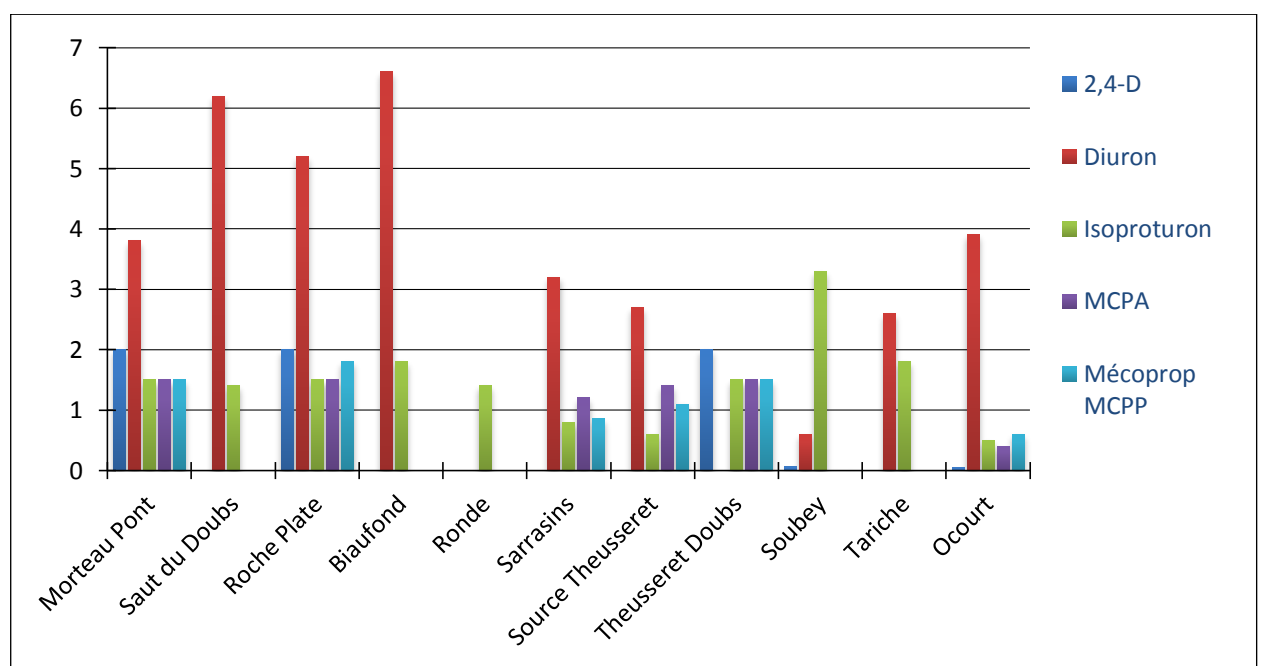


FIGURE 29: VARIATIONS DE QUELQUES PESTICIDES TYPIQUES, LES CONCENTRATIONS SONT EN NG/CAPTEUR

La Ronde et le Doubs au Theusseret sont essentiellement influencés par l'agriculture.

Les stations de Morteau à Biaufond ont une dominante eaux usées (Diuron); mais l'agriculture est aussi bien présente (Isoproturon). Il faut toutefois remarquer que le Diuron est un pesticide utilisé autant dans l'agriculture que dans les Façades de maisons. Cependant on voit mal, pour ce tronçon une pareille utilisation de Diuron dans l'agriculture.

La Source du Theusseret, on le sait collecte les eaux urbaines de Saignelégier, Le Noirmont, Muriaux-Les Emibois et des Breuleux. La présence de la composante Diuron, malgré le passage karstique, n'est pas étonnante vu la résistance connue du Diuron à la biodégradation anaérobie.

La présence de Diuron aux Sarrasins pourrait bien être la conséquence des pollution constatées en amont.

⁶⁰ Bonfol DIB, élimination des pesticides par traitement anaérobie.



A Soubey on constate une forte remontée de la composante agricole, qui s'atténue sur le linéaire jusqu'à Ocourt, pour cette substance. Sur ce tronçon on peut penser que le milieu se charge en isotroturon. On rappellera que ce qui est mesuré est le résultat des processus d'absorption de cette molécule par le milieu.

Pour les stations de Biaufond, Sarrasins et Doubs Theusseret le Diuron tend à sa disparition avec le linéaire du cours d'eau. En revanche il ne fait qu'augmenter de Soubey à Ocourt. Si la concentration à Ocourt pouvait s'expliquer principalement par l'agglomération de Saint-Ursanne, le peak de Tariche pourrait être un mélange d'urbain (Epauvillers, Epiquerez) et d'agriculture. Ceci est à vérifier par d'autres investigations futures.

6.1.2 Analyse des fréquences de détection et des charges totales par capteur

Une analyse des fréquences de détection et des charges par capteur permet de montrer la puissance de la méthode des capteurs passifs, comparativement d'une part avec la prise d'échantillons conventionnelle, et d'autre part la manière de déclarer les résultats de mesures en fonction d'un critère discriminatif de seuil de quantification.

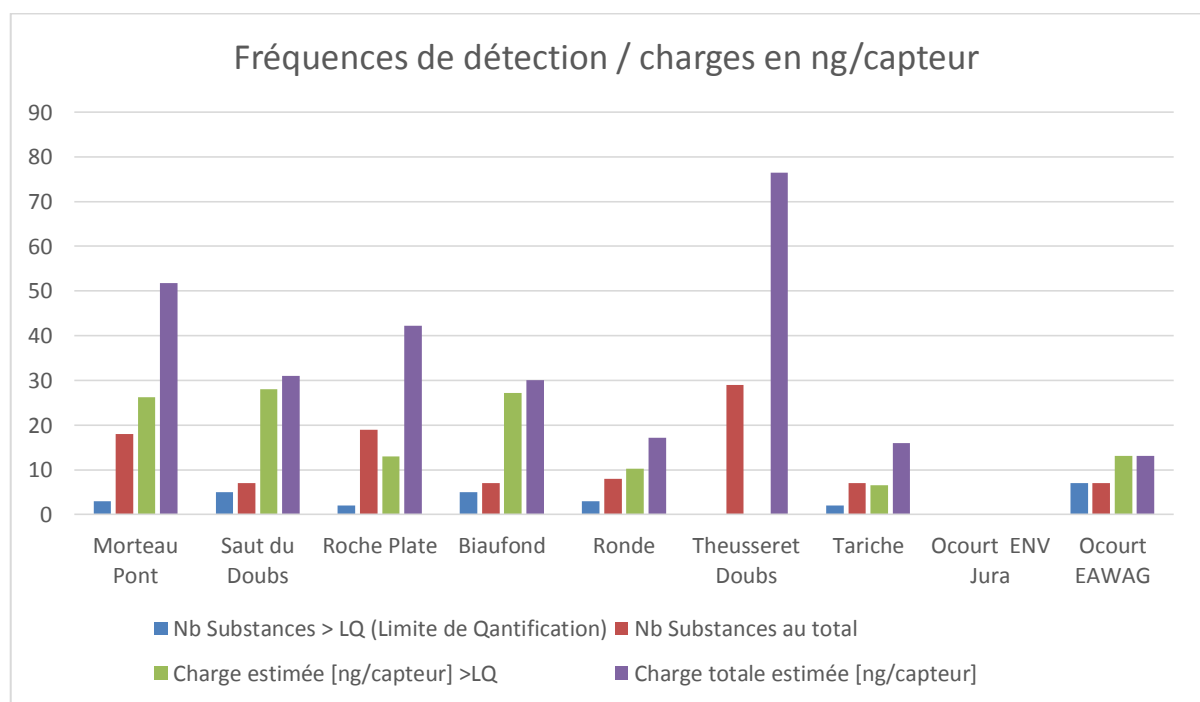


FIGURE 30 : PESTICIDES FRÉQUENCES DE DÉTECTION ET CHARGES EN NG/CAPTEUR

Un premier exemple frappant est celui d'Ocourt pour lequel seuls deux analyses sont disponibles pour 2015, l'une provient de l'ENV Jura qui ne déclare que les valeurs supérieures à la limite de quantification (> LOQ), et qui a procédé à un échantillonnage conventionnel au moyen d'un prélèvement unique d'un litre d'eau. Au final le rapport d'essai ne montre aucune valeur au-dessus de LOQ. Même si une foule de petites concentrations seraient présentes au-dessous de cette limite, on ne peut pas en bénéficier si l'on voulait évaluer le cocktail de pesticides véritablement présent dans le Doubs, sous l'angle du nombre de substances présentes et de leur charge totale en ng/capteur; au final on ne reçoit donc que des zéros. Une telle manière faire est suffisante si la question n'est que de savoir si l'on dépasse l'une ou l'autre des limites réglementaires de la loi. Mais lorsqu'il s'agit de découvrir et caractériser la pollution chronique véritable, cette pratique masque complètement la réalité.

Pour des raisons budgétaires notre étude n'a pas pu analyser à Ocourt l'ensemble des pesticides de la liste du Laboratoire Cantonal du Jura, mais le Laboratoire de l'Environnement du Canton de Vaud en a testé une dizaine et en a détecté 7 au total. En revanche, dans le cadre de l'étude de la Confédération sur les flux de polluants, un échantillon composite sur plusieurs jour a été récolté par l'ENV pour cette station en avril 2015 et analysé par le



Laboratoire de l'EAWAG. Le rendu des résultats tient compte de la limite de détection, plus basse que la LOQ ($LD = 1/3 LOQ$) ; mais vu le mode de prélèvement sur plus d'une semaine, il est probable que certaines substances n'ont pas pu être conservées aussi longtemps avant d'être analysées, ainsi il faut compter avec une certaine perte d'information. Les résultats de l'EAWAG sont tous supérieurs à la LOQ, mais on n'a détecté ici que 7 substances (dont trois différentes de la liste du labo VD) pour une charge totale de 13.1 ng/L, avec un instrument de mesure réputé comme le plus sensible à l'heure actuelle (ORBITRAP), ici il est clair que l'influence de la méthode de prélèvement sur le résultat est prépondérante.

En résumé, dans le cas du Doubs, on ne peut atteindre le niveau de détection nécessaire à l'identification du cocktail de pesticides en présence, que par une méthode de prélèvement cumulatif ; un prélèvement composite ne permet pas d'élever la quantité de substance captée au-dessus du seuil de détection des appareils les plus performants actuels.

Un autre exemple frappant est celui du Doubs à l'aval de la Source du Theusseret. Pour cette station aucune substance ne dépasse la limite de quantification, et pourtant à cet endroit on mesure le maximum de pesticides, 29 en tout, dont la somme atteint le maximum de charge totale, 76,5 ng/capteur sur l'ensemble du profil de stations considérées dans notre étude.

En d'autres mots, si nous avons considéré le seuil de la LOQ comme limitant, nous aurions passé complètement à côté de cette information capitale : la station qui offre le plus grand nombre de substances détectées et dont la charge en pesticides est la plus grande, montre la plus grande diversité du cocktail de pesticides en période d'étiage prononcé, alors que le modèle de flux des polluants du bureau Holinger tend à dire qu'il faudrait s'attendre à une telle constatation plutôt à Ocourt.

D'amont en aval on peut constater qu'une certaine autoépuration est sans cesse contrecarrée par de nouveaux apports de pesticides, dont les plus importants semblent être sur les tronçons précédant les stations de Roche Plate, et de Doubs Theusseret. Des investigations restent à faire dans les bassins versant suisse et français pour mieux comprendre ce phénomène, en n'oubliant pas les aspects hydrogéologiques dont la connaissance aujourd'hui est encore insuffisante.



6.1.3 Caractéristiques des substances trouvées

échantillons			Usages	Code SANDRE	Genre	EAW
Screening semi-volatils, liquides*			JU-MON ME CHRO 004*			
Alachlore OXA	JU-MON ME CHRO 024	ng	Mais; Soja; Toumesol / UE & CH interdit	6 855	Herbicide	
Atrazine	JU-MON ME CHRO 024	ng	Mais; voies publiques / UE & CH interdit	1 107	Herbicide	
Atrazine, Désisopropyl-	JU-MON ME CHRO 024	ng	Mais; voies publiques / UE & CH interdit	1 109	Herbicide	
Atrazine, Deséthyl-	JU-MON ME CHRO 024	ng	Mais; voies publiques / UE & CH interdit	1 108	Herbicide	
Bentazone	JU-MON ME CHRO 024	ng	Mais; pommes de terre; soja; céréales; luzerne, mélange trèfles et graminées	1 113	Herbicide	
Chloridazon	JU-MON ME CHRO 024	ng	Betterave	1 133	Herbicide	
Chlorobromuron	JU-MON ME CHRO 024	ng	Pommes de terre; soja, annual grass / pas dans la liste des produits autorisés CH	2 016	Herbicide	
Chlorotoluron	JU-MON ME CHRO 024	ng	Céréales	1 136	Herbicide	
Cyanazine	JU-MON ME CHRO 024	ng	Production stoppée en 1999; 2002 dernière vente / F interdit; CH interdit	1 137	Herbicide	
D, 2, 4-	JU-MON ME CHRO 024	ng	Mélangé avec Dicamba. Mais, céréales. Perturbateur endocrinien; pot. Carcinogène	1 141	Herbicide	
Dichlorprop 2,4-DP	JU-MON ME CHRO 024	ng	F interdit dès 2003 / pas dans la liste des produits autorisés CH	1 169	Herbicide	
Diméfuron	JU-MON ME CHRO 024	ng	2002 pas dans liste des substances autorisées EU, CH, D, AUT pas autorisé	1 870	Herbicide	
Diméthachlore ESA	JU-MON ME CHRO 024	ng	Mélangé avec Clomazone (Brasan Trio); Colza d'automne	6 381	Herbicide	
Diméthachlore OXA	JU-MON ME CHRO 024	ng	Mélangé avec Clomazone (Brasan Trio); Colza d'automne	6 380	Herbicide	
Diméthanamid ESA	JU-MON ME CHRO 024	ng	Mais, betterave, soja, toumesol. EU pas autorisé dès 2006 / autorisé en CH ?	6 865	Herbicide	
Diuron	JU-MON ME CHRO 024	ng	Utilisation large, y-cmpnis les façades de maisons	1 177	Herbicide	
Isoproturon	JU-MON ME CHRO 024	ng	Largeement utilisé en France	1 208	Herbicide	
Linuron	JU-MON ME CHRO 024	ng	Céréales d'automne, soja, légumes	1 209	Herbicide	
MCPA	JU-MON ME CHRO 024	ng	Constituant Dicamba PP, céréales, chardon, rumex	1 212	Herbicide	
Mécoprop MCPP	JU-MON ME CHRO 024	ng	Constituant Dicamba PP, céréales, chardon, rumes, dent de lion, géranium des prés	1 214	Herbicide	
Métaldéhyde	JU-MON ME CHRO 024	ng	Antilimace	1 796	Molluscicide	
Métazachlore	JU-MON ME CHRO 024	ng	Colza, chou, tabac, pommes de terre	1 670	Herbicide	
Métolachlor ethane sulfonic acid	JU-MON ME CHRO 024	ng	Mais; F interdit dès 2003 / CH interdit; S-Metolachlore fin 2015 interdit	6 854	Herbicide	
Métolachlor oxanilic acid	JU-MON ME CHRO 024	ng	Mais; F interdit dès 2003 / CH interdit; S-Metolachlore fin 2015 interdit	6 853	Herbicide	
Métolachlore	JU-MON ME CHRO 024	ng	Mais; F interdit dès 2003 / CH interdit; S-Metolachlore fin 2015 interdit	1 221	Herbicide	
Metsulfuron-méthyl	JU-MON ME CHRO 024	ng	Dicotylédons, céréales d'automne et de printemps	1 797	Herbicide	
Primicarbe	JU-MON ME CHRO 024	ng	Betterave, colza, céréales, pommes de terre, légumes, fruits	1 528	Insecticide	
Propazine	JU-MON ME CHRO 024	ng	UE & CH interdit dès 2002	1 256	Herbicide	
Propiconazole	JU-MON ME CHRO 024	ng	Céréales, abricots, prunes, traitement du bois	5 603	Fongicide	
Simazine	JU-MON ME CHRO 024	ng	F interdit dès 2003, UE dès 2007, CH autorisée pour Mais, asperges, vigne, etc.	1 263	Herbicide	
Tébuconazole	JU-MON ME CHRO 024	ng	Céréales, abricots, prunes, traitement du bois	1 694	Fongicide	
Terbuthylazine	JU-MON ME CHRO 024	ng	F interdit dès 2003, CH autorisée; Mais	1 268	Herbicide	
Terbutryne	JU-MON ME CHRO 024	ng	Blé, pommes de terre, maïs; façades F interdit; CH interdit	1 269	Herbicide	
Triclopyr	JU-MON ME CHRO 024	ng	UE & CH autorisé	1 288	Herbicide	
Alachlore	JU-MON ME CHRO 024	ng	Mais; Soja; Toumesol / UE & CH interdit	1 101	Herbicide	
Alachlore ESA	JU-MON ME CHRO 024	ng	Mais; Soja; Toumesol / UE & CH interdit	6800	Herbicide	
Aldicarbe	JU-MON ME CHRO 024	ng	Betterave	1 102	Insecticide, nématocide	
Amétryne	JU-MON ME CHRO 024	ng		1 104	Herbicide	
Asulam	JU-MON ME CHRO 024	ng		1 965	Herbicide	
Benzamide, 2,6-Dichloro-	JU-MON ME CHRO 024	ng		2 011	Herbicide métabolite Dichlobenil	
Bromoxnyl	JU-MON ME CHRO 024	ng		1 125	Herbicide	
Carbofuran	JU-MON ME CHRO 024	ng		1 130	Insecticide	
Chloridazon, Méthyl-Desphényl-	JU-MON ME CHRO 024	ng		6 379	Herbicide métabolite	
Clomazone	JU-MON ME CHRO 024	ng		2 017	Herbicide	
Diméthanamide	JU-MON ME CHRO 024	ng	Mais, betterave, soja, toumesol. EU pas autorisé dès 2006 / autorisé en CH ?	1 678	Herbicide	
Epoxiconazole	JU-MON ME CHRO 024	ng		1 744	Fongicide	
Fluroxypyr	JU-MON ME CHRO 024	ng		1 765	Herbicide	
MCPB	JU-MON ME CHRO 024	ng		1 213	Herbicide	
Mésotrione	JU-MON ME CHRO 024	ng	Mais	2 076	Herbicide	
Métamitron	JU-MON ME CHRO 024	ng	Betterave	1 215	Herbicide	
Métazachlore ESA	JU-MON ME CHRO 024	ng	Colza, chou, tabac, pommes de terre	6 895	Herbicide	
Métazachlore OXA	JU-MON ME CHRO 024	ng	Colza, chou, tabac, pommes de terre	6 894	Herbicide	
Métribuzine	JU-MON ME CHRO 024	ng		1 225	Herbicide	
Monolinuron	JU-MON ME CHRO 024	ng		1 227	Herbicide	
Propachlore ESA	JU-MON ME CHRO 024	ng		6 887	Herbicide métabolite	
Sulcotrione	JU-MON ME CHRO 024	ng		1 662	Herbicide	
Trinexapac-éthyl	JU-MON ME CHRO 024	ng		2 096	Herbicide	

FIGURE 31 : TABLEAU DES USAGES ET GENRES DES 57 PESTICIDES ANALYSÉS

En surlignage grisé se trouvent les substances qui ont été détectées aux diverses stations de mesures.

La 2^{ème} colonne indique les usages les plus courant des molécules trouvées. La plupart concernerait des céréales, maïs et betterave. Par des petites vignettes sont aussi indiquées les classes de toxicité de certaines molécules. On remarquera que sur les 34 molécules retrouvées, 27 sont toxiques pour les organismes aquatiques.

La 3^{ème} colonne indique le Code SANDRE⁶¹ français, avec lequel on peut trouver pour chaque substance des données d'utilisation et de toxicité.

⁶¹ Le code SANDRE (Service d'Administration Nationale Des Données et Référentiels sur l'Eau) donne accès par le site Internet www.sandre.eaufrance.fr aux référentiels pour une substance donnée.



La 4^{ème} colonne indique les classes générales d'usage (herbicides, insecticides, et.).

La 5^{ème} colonne indique en rouge les **molécules interdites** en Suisse et/ou en France. Cela concerne 16 molécules sur les 34 détectées. Deux cas de figures se présentent, sans qu'on puisse se prononcer au stade de cette étude, soit : a) les agriculteurs utilisent encore ces molécules, ou b) elles ne sont plus utilisées, mais restent dans l'environnement par une rétention dans les sols ou les systèmes karstiques.

La 6^{ème} et dernière colonne indique les substances qui ont été analysées par le Laboratoire de l'EAWAG, dans le cadre de l'étude de la Confédération Suisse sur les flux de polluants dans le Doubs Franco-Suisse. Les cellules vertes indiquent les substances détectées, tandis que les cellules orangées montrent les molécules recherchées par l'EAWAG. Il ressort de cette comparaison que seules 6 substances ont été détectées par l'analyse de l'EAWAG, contre 34 dans celles effectuées dans le cadre de notre étude. La différence principale se trouve dans le mode prélèvement, échantillons composites pour les prélèvements cantonaux, capteurs passifs pour notre cas. A l'évidence l'avantage des capteurs passifs est ici démontré. Le pourquoi, cependant, cette technique a été écartée dans le cadre de l'étude des flux de la Confédération, ne nous est pas connu. Elle était pourtant considérée dans les études de l'EAWAG sur les rivières suisses, financées par la Confédération, pourquoi pas pour le Doubs ? Cela aurait été utile pour mieux définir le cocktail de pesticides dans le Doubs.



6.2 Micropolluants typiques des STEPs

Référence	Paramètre	Vale	unit	Vale	un	Vale	un	Vale	unit	Genre	EEQ		
15-63860 Ocourt	Acesulfame	<2.9	ng	15-63858 Soubey	<3.2	ng	15-63856 Source Theusseret	nd	ng	15-63855 Sarrasins	<3.4	ng	Edulcorant
4'000 ng	Acide méfénamique	<2.2	ng		nd	ng		nd	ng	Médicament	AINS	Ponstan	
	Atenolol	nd	ng		nd	ng		nd	ng	Médicament	B-bloquant		
	Azithromycine	nd	ng		nd	ng		nd	ng	Médicament	ATB		
	Bezafibrate	nd	ng		<4.7	ng		nd	ng	Médicament	Hypolypémian		
	Carbamazepine	30.5	ng		18.2	ng		9.7	ng	Médicament	Antiépileptique		
	Ciprofloxacine	nd	ng		nd	ng		nd	ng	Médicament	ATB		
	Clarithromycine	nd	ng		nd	ng		nd	ng	Médicament	ATB		
	Clindamycine	0.4	ng		0.2	ng		nd	ng	Médicament	ATB		
50 ng	Diclofénac	<1.3	ng		2.4	ng		10.2	ng	Médicament	AINS		
	Erythromycine	nd	ng		nd	ng		nd	ng	Médicament	ATB		
	Gabapentine	1.6	ng		1.7	ng		1.7	ng	Médicament	Antiépileptique	Neurontin	
	Gemfibrozile	0.2	ng		0.2	ng		nd	ng	Médicament	Hypolypémian		
	Ibuprofen	1.8	ng		<1	ng		nd	ng	Médicament	AINS		
	Iopromol	5	ng		6.4	ng		nd	ng	Médicament	Produit de contraste		
	Iopromid	8.3	ng		6.8	ng		0.7	ng	Médicament	Produit de contraste		
	Ketoprofen	nd	ng		nd	ng		nd	ng	Médicament	AINS topique		
	Metformine	20	ng		11.8	ng		nd	ng	Médicament	ADO		
	Metoprolol	nd	ng		nd	ng		nd	ng	Médicament	B-bloquant	Beloc zok; metozerok	
	Metronidazole	nd	ng		nd	ng		nd	ng	Médicament	ATB		
	Mirtazapine	nd	ng		nd	ng		nd	ng	Médicament	antidépresseur	Remeron	
	Nadolol	nd	ng		nd	ng		nd	ng	Médicament	B-bloquant		
	Naproxen	0.8	ng		0.7	ng		0.5	ng	Médicament	AINS		
	Norfloxacine	nd	ng		nd	ng		nd	ng	Médicament	ATB		
	Ofloxacine	nd	ng		nd	ng		nd	ng	Médicament	ATB		
	Paracetamol	8.9	ng		nd	ng		nd	ng	Médicament	Antalgique		
	Pravastatine	nd	ng		nd	ng		nd	ng	Médicament	Hypolypémian	Statines, anticholesterol	
	Primidone	nd	ng		nd	ng		nd	ng	Médicament	Antiépileptique	Mysoline	
	Propranolol	nd	ng		nd	ng		nd	ng	Médicament	B-bloquant		
	Simvastatine	nd	ng		nd	ng		nd	ng	Médicament	Hypolypémian		
	Sotalol	0.8	ng		0.7	ng		0.3	ng	Médicament	B-bloquant		
	Sulfadiazine	nd	ng		nd	ng		<0.8	ng	Médicament	ATB	avec argent	
	Sulfadiméthoxine	nd	ng		nd	ng		0.08	ng	Médicament	ATB	aussi vétérinaire	
600 ng	Sulfaméthoxazole	5.1	ng		6.3	ng		5.5	ng	Médicament	ATB	Bactrim	
	Sulfapyridine	0.7	ng		0.7	ng		nd	ng	Médicament	ATB		
	Sulfathiazole	nd	ng		nd	ng		nd	ng	Médicament	ATB		
	Triméthoprime	nd	ng		nd	ng		nd	ng	Médicament	ATB	Bactrim	
	Venlafaxin	nd	ng		nd	ng		nd	ng	Médicament	antidépresseur	Efexor	
	Sulfaméthazine	0.7	ng		0.7	ng		1.8	ng	Médicament vétérinaire	ATB	veaux et porcs	



15-63860 Ocourt	Acetamidoantipyrine	26.2 ng	15-63858 Soubey	21.3 ng	15-63856 Source Theusseret	8.2 ng	15-63855 Sarrasins	18.4 ng	Métabolite médicament	
	Acetylsulfamethoxazole	nd ng		nd ng		<1.1 ng		nd ng	Métabolite médicament	
	Anhydro-erythromycine	nd ng		nd ng		nd ng		nd ng	Métabolite médicament	
	DI-OH-carbamazepine	22.8 ng		20.8 ng		10.2 ng		22.5 ng	Métabolite médicament	
	2,4-D	0.05 ng		0.06 ng		nd ng		nd ng	Pesticide	200 ng/L
	Carbendazime	1.9 ng		0.7 ng		nd ng		1.4 ng	Pesticide	340 ng/L
	Diazinon	0.3 ng		0.3 ng		nd ng		0.3 ng	Pesticide	15 ng/L
	Dimethoate	nd ng		nd ng		nd ng		nd ng	Pesticide	70 ng/L
	Diuron	3.2 ng		2.7 ng		0.6 ng		3.9 ng	Pesticide	20 ng/L
	Irgarol	nd ng		nd ng		nd ng		nd ng	Pesticide	2.3 ng/L
	Isoproturon	0.8 ng		0.6 ng		3.3 ng		0.5 ng	Pesticide	320 ng/L
	MCPA	1.2 ng		1.4 ng		nd ng		0.4 ng	Pesticide	1'340 ng/L
	Mecoprop	0.86 ng		1.1 ng		nd ng		0.6 ng	Pesticide	3'600 ng/L
	DEET	122.5 ng		44.8 ng		25.7 ng		165.5 ng	Pesticide Insecticide	41'000 ng/L
	Benzotriazole	256.6 ng		330.8 ng		73.4 ng		391.1 ng	Produit industriel	
	Methylbenzotriazole	138.6 ng		127.6 ng		13.1 ng		147.1 ng	Produit industriel	
	Somme	660 ng		609 ng		164 ng		812 ng		
	dont Pesticides	131 ng		52 ng		30 ng		173 ng		
	Au total	26 nd		27 nd		38 nd		27 nd		
		29 détectés		28 détectés		17 détectés		28 détectés		
	Les résultats ont été divisé par 20 pour tenir compte du fait que l'extrait d'un disque a été dissous dans 50 mL et que Labo Vaud l'a recalculé sur 1 Litre									

L'essentiel des micropolluants sont déjà présents dans les eaux du Doubs à l'aval de l'Usine hydroélectrique du Refrain, donc des grosses agglomérations comme La Chaux-de-Fonds, Le locle, etc.

L'apport du Theusseret semble être dilué, en regard des concentrations trouvées dans le Doubs et qui traversent tout le linéaire observé, mais il est aussi probable que le système karstique comporte des diffluences vers le Doubs par d'autres sources. Mais il est aussi possible d'expliquer ce faible taux de micropolluants dans la Source du Theusseret par le fait qu'un passage karstique des STEPs au Doubs produise une autoépuration en anoxie, dont on sait qu'elle est plus efficace pour les micropolluants que le processus aérobie (par exemple traitement des jus de décharges chimiques, type Bonfol).

A l'aval de St Ursanne une augmentation, voire apparition, significative de médicaments typiques de home pour personnes âgées (Carbamazépine, Paracetamol, Acide méfénamique, Ibuprofen, Metformine) peut être constatée.

Le nombre de substances détectées dépasse largement celui connu au moment de la visite de l'Expert Phillipart, sur la base des analyses précédentes.

On ne remarque aucune trace évidente et significative d'autoépuration des médicaments sur tout le linéaire observé !!! Tout au moins les pertes seraient compensées par les apports des STEP riveraines.



6.3 Pyrréthroïdes et PCBs

FACULTE DE L'ENVIRONNEMENT NATUREL, ARCHITECTURAL ET CONSTRUIT (ENAC)
 INSTITUT D'INGENIERIE DE L'ENVIRONNEMENT (IIE)
 CENTRAL ENVIRONMENTAL LABORATORY (GR/CEL)

GR AI 382, Bât GR, Station 2, CH-1015 LAUSANNE
 TELEPHONE: (+41)21 693 27 29 TELEFAX: (+41)21 693 57 60



Projet Doubs, Jean-Louis Walther, résultats des analyses de la pollution en PCBs, pendimethalin, chlorpyrifos, propiconazole, deltaméthrin, cyperméthrin et perméthrin avec des capteurs passif PDMS (silicone)

Cw, concentration acquise [pg/L]	Doubs, Ocourt		Doubs, Soubey		ruisseau des Moulins, Soubey		ruisseau de Fuesse		Doubs, moulin du Plain		source de Theusseret		Doubs, Theusseret		Doubs, Morteau (aval)		LOD	LOQ
	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines		
PCB 28	10.8	7.4	11.1	8.7	<1.9	<1.9	<1.9	<1.9	18.9	14.7	13.3	7.7	18.6	10.8	17.3	11.8	1.9	5.8
PCB 52	5.6	6.2	10.2	8.9	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	17.1	17.6	2.3	2.5	26.1	17.4	17.2	13.5	0.3	1.0
PCB 101	6.6	6.0	10.6	8.9	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9	20.1	18.5	6.5	6.1	30.0	21.7	16.9	11.4	0.9	2.8
PCB 118	4.1	3.8	7.2	4.8	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	9.9	10.0	4.7	5.0	13.2	9.0	9.7	6.6	0.2	0.7
PCB138	6.0	5.7	9.2	9.7	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	15.5	14.1	15.1	13.6	20.5	14.5	13.2	9.3	0.6	1.7
PCB 153	8.5	7.9	12.1	12.9	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	20.9	20.0	19.4	18.3	28.1	21.0	19.7	14.4	0.3	0.9
PCB 180	0.9	1.4	1.5	2.6	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	4.4	4.7	5.1	4.9	4.1	3.2	3.1	3.6	0.5	1.6
somme	42.5	38.4	62.0	56.5	<4.8	<4.8	<4.8	<4.8	106.8	99.6	66.4	58.0	140.6	97.5	97.0	70.6	4.8	14.5
moyennes	40		59		<4.8		<4.8		103		62		119		84			
Cs, concentration par capteurs [ng]	Doubs, Ocourt		Doubs, Soubey		ruisseau des Moulins, Soubey		ruisseau de Fuesse		Doubs, moulin de Plain		source de Theusseret		Doubs, Theusseret		Doubs, Morteau (aval)		LOD	LOQ
	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines		
PCB 28	2.7	4.2	2.6	3.9	<0.7	<0.7	<0.7	<0.7	3.3	4.8	2.8	3.1	4.8	6.5	4.1	6.7	0.7	2.0
PCB 52	1.3	3.4	2.3	3.8	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	2.8	5.5	0.5	1.0	6.4	10.2	3.8	7.4	0.1	0.3
PCB 101	1.5	3.2	2.3	3.6	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	3.2	5.5	1.3	2.3	7.0	12.2	3.6	6.0	0.3	0.9
PCB 118	0.9	2.0	1.5	2.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.6	3.0	0.9	1.9	3.1	5.1	2.0	3.5	0.1	0.2
PCB138	1.3	2.9	1.9	3.8	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	2.3	4.0	2.8	4.8	4.6	7.8	2.7	4.7	0.2	0.5
PCB 153	1.8	4.0	2.4	5.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	3.2	5.7	3.6	6.5	6.3	11.3	4.0	7.3	0.1	0.3
PCB 180	0.2	0.7	0.3	1.0	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.6	1.3	0.9	1.7	0.9	1.7	0.6	1.7	0.2	0.5
somme	9.8	20.4	13.3	23.2	<1.6	<4.7	<1.6	<4.7	17.0	29.7	12.7	21.2	33.0	54.8	20.7	37.5	1.6	4.7

Cw, concentration acquise [pg/L]	Doubs, Ocourt		Doubs, Soubey		ruisseau des Moulins, Soubey		ruisseau de Fuesse		Doubs, moulin de Plain		source de Theusseret		Doubs, Theusseret		Doubs, Morteau (aval)		LOD	LOQ
	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines		
Pendimethalin	53.1	-	54.4	-	71.5	-	42.3	-	42.0	-	<4.4	-	36.7	-	47.4	-	4.4	13.1
Chlorpyrifos (ethyl)	27.1	-	35.1	-	6.2	-	<3.4	-	31.4	-	<3.4	-	14.0	-	29.2	-	3.4	10.3
Chlorpyrifos methyl	<6.0	-	<6.0	-	27.6	-	<6.0	-	<6.0	-	<6.0	-	<6.0	-	<6.0	-	6.0	18.0
propiconazole (mix iso)	4682.2	-	5243.3	-	355.1	-	89537.5	-	6416.2	-	192.5	-	5099.8	-	3376.2	-	9.1	27.3
deltaméthrin	<13.9	-	<13.9	-	<13.9	-	<13.9	-	<13.9	-	<13.9	-	<13.9	-	62.2	-	13.9	41.7
cyperméthrin	<26.6	-	<26.6	-	<26.6	-	<26.6	-	<26.6	-	<26.6	-	<26.6	-	124.9	-	26.6	79.7
perméthrin (cis+trans)	14.0	-	40.4	-	<6.2	-	50.1	-	24.0	-	<6.2	-	36.8	-	124.5	-	6.2	18.6
somme	4 776		5 373		460		89 630		6 514		192		5 187		3 764			



Cs, concentration par capteurs [ng]	Doubs, Ocourt		Doubs, Soubey		ruisseau des Moulins, Soubey		ruisseau de Fuesse		Doubs, moulin de Plain		source de Theusseret		Doubs, Theusseret		Doubs, Morteau (aval)		LOD	LOQ		
	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines	2 semaines	4 semaines				
Pendimethalin	13.5	58.7	12.9	30.4	16.2	16.8	8.6	38.6	7.7	20.4	<1.0	<1.0	9.6	32.0	11.4	29.5	1.0	3.1		
Chlorpyrifos (ethyl)	6.9	10.2	8.3	8.6	0.9	1.3		<0.8	<0.8	5.8	8.6	<0.8	<0.8	3.7	7.1	7.0	8.9	0.8	2.5	
Chlorpyrifos methyl	<1.4	<1.4	<1.4	<1.4	6.2	13.5		<1.4	<1.4	<1.4	<1.4	<1.4	<1.4	<1.4	<1.4	<1.4	<1.4	1.4	4.2	
propiconazole (mix iso)	1189.4	2139.7	1247.2	2408.2	80.2	76.6	18267.6	14843.3	1180.9	1813.3	42.4	<2.2	1336.6	2145.7	809.0	2177.7	2.2	6.5		
deltamethrin	<3.3	<3.3	<3.3	<3.3	<3.3	<3.3	<3.3	<3.3	<3.3	<3.3	<3.3	<3.3	<3.3	<3.3	<3.3	<3.3	14.9	15.4	3.3	10.0
cypermethrin	<6.0	<6.0	<6.0	<6.0	<6.0	<6.0	<6.0	<6.0	<6.0	<6.0	<6.0	<6.0	<6.0	<6.0	<6.0	<6.0	28.2	46.0	6.0	18.0
permethrin (cis+trans)	3.2	16.6	8.6	12.3	1.9	5.1	9.1	26.4	4.0	6.5	<1.3	<1.3	8.6	11.2	26.7	57.2	1.3	4.0		
Remarques:																				
- méthode analytique: brièvement, les bandelettes PDMS, une fois séchées, sont dopées avec un mélange C13 pour les PCBs et deutérés pour les autres composés puis extraits par soxhlet avec du méthanol. Après une extraction liquide-liquide, les extraits sont purifiés sur colonne de Florisil puis injecté sur GC-MS/MS.																				
- valeurs >LOD xx <LOQ																				
- exposition: 2 semaines = 15 jours (22.09.2015- 08.10.2015) et 4 semaines = 33 jours (26.10.2015)																				
- pour certains points, la valeur représente la moyenne de deux capteurs (soit 2 analyses de 2 bandelettes par point) Lesquels ? Sauf les supplém. Ruisseau les moulins + Doubs à Theusseret																				
- pour les PCBs, la concentration acquise est déterminée en utilisant les PRC selon la méthode développée dans "An improved method for estimating in situ sampling rate of nonpolar passive samplers, Booi and Smedes, Environmental Science and Technology, (2010) 6789-6794"																				
- pour les autres composés, y compris la pendimethalin et le propiconazole, nous avons estimé leur taux d'échantillonnage en utilisant celui du PCB ayant le log Kow le plus proche. Ceci en partant du principe que les taux d'échantillonnage des PCBs et des composés en question sont du même ordre de grandeur, comme suggéré dans la publication "Picogram per liter detections of pyrethroids and organophosphates in surface waters using passive sampling, Moschet et al, Water research 66, (2014). 411-422". Cette estimation implique que les concentrations aqueuses sont entachées d'un facteur +/- 3 pour ces substances.																				
- toujours selon la publication ci-dessus, le taux d'échantillonnage a été fait uniquement sur deux semaines, nous n'avons pas donné de résultats sur 4 semaines (car il ne peut pas être assuré que les composés en question soient toujours dans le domaine intégratif).																				
dg, ENAC-II-E-GR/CEL 03.02.2016																				

Le Laboratoire de l'environnement de l'EPFL, en plus des analyses mentionnées dans le tableau ci-dessus, a livré pour l'ensemble des points de prélèvement de cette campagne les données électroniques des spectres de masse. Le dépouillement de ces données, qui constitue un très volumineux travail ne fait pas partie du mandat de notre étude. Néanmoins, après avoir jeté un coup d'œil dans ces données, il est clair qu'à tous les points il a été détecté des PCBs, pour certains seulement sous forme de traces. Le rôle des décharges communales dans cet apport continu doit encore être évalué.

Une étude plus poussée sur les sédiments du Doubs et de ses affluents devrait être aussi entreprise.



6.4 Chemcatchers Screenings GC-MS Surrogates

Substance (Surrogates)	#	BP	Quantification Ions	Q _{factor}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
					[ng]	[ng]	[ng]	[ng]	[ng]	[ng]	[ng]	[ng]	[ng]	[ng]	[ng]	
Ethylmethylmaleimide	1425	139	sum(53 67 96 124 139)	1.3	848	1 171	1 137	1 419	772	274	857	167	6 339	623	3 069	algues
Methylvinylmaleimide	1515	137	sum(65 66 67 94 109 137)	1	294	469	342	288	154	51	202	54	2 059	479	770	algues
1H-Indole	1613	117	sum(63 89 90 117)	1.4	168	364	199	265	96	23	52	21	864	115	946	purin, goudron (routes), bactéries
Benzotriazole	2159	119	sum(120 119 91 63 64 52)	1.35	nd	1 253	1 590	4 036	nd	701	1 865	577	13 966	940	3 611	industrie
Methylbenzotriazole	2322	133	sum(133 104)	1.4	nd	629	586	1 314	nd	285	442	230	5 215	nd	2 064	industrie
Stearyl Bromide	2332	135			x	nd	x	nd	(x)	x	(X)	x	nd	nd	x	eaux usées
DEET	2383	119	sum(119 120 190 191 91 65)	1.2	6 781	2 770	1 292	3 561	2 617	1 716	3 571	398	8 337	571	9 007	eaux usées, décharges
TAED	2522	127	sum(43 44 55 72 73 84 85 102 115 115 127)	2	1 539	943	700	675	nd	262	nd	45	3 947	nd	961	eaux usées blanchissage
Gabapentine	2442	81	sum(152 153 110 11 96 81 67 68)	1.4	874	1 412	3 847	175	nd	nd	nd	93	2 844	nd	1 181	médicament
2,4,6 - Tribromophenol	2538	330	sum(250 328 330 332 334)	2	91	21	391	79	40	23	16	21	815	49	410	flame retardant (biodegradable)
Galaxolide	3015	243	sum(227 228 243 244 258 259)	1.3	721	183	72	126	56	17	92	18	148	nd	106	eaux usées musk
Caffeine	3032	194	sum(109 193 194 195)	1.25	2 101	616	1 456	562	nd	257	1 122	146	1 920	360	1 081	eaux usées
Carbazole	3034	167	sum(139 140 166 167 168)	1.2	177	291	199	209	9	86	nd	nd	2 322	637	29 211	industrie, goudron
Tonalide	3036	243	sum(43 243 244 258 259)	1.3	471	66	61	43	101	143	nd	nd	nd	nd	116	eaux usées musk
Carbamazepine	4072	193	sum(165 167 190 191 192 193 194 236 237)	1.1	803	831	674	543	nd	86	702	27	1 972	324	1 591	médicament
Desmosterol	5198	384			x	nd	x	x	nd	x	nd	nd	nd	nd	x	Phytoplancton
Coprostanol	5199	388	sum(215 216 370 388)	10	4 214	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	eaux usées ménagères
Cholesterol	5263	386	sum(301 353 368 371 386)	10.4	25 928	28 434	102 998	47 408	16 392	5 473	35 812	374	76 352	19 852	130 723	algues,eaux usées, purin
Epicholestanol (Epicoprostanol)	5274	388	sum(233 234 355 373 388)	10	1 898	2 749	6 126	1 859	744	416	2 371	nd	5 397	1 575	485	eaux usées
Tocopherol	5275	430	sum(164 165 430 431)	1.2	303	3 061	4 735	417	180	34	2 507	nd	1 727	182	2 080	vitamine
Brassicosterol	5314	398	sum(271 300 398)		1 907	0	0	1 919	559	348	0	0	3 644	1 987	4 288	algal biomarker, phytoplancton
Campesterol	5406	400	sum(315 367 382 385 400)	10	1 760	nd	2 913	2 284	806	410	nd	nd	4 250	nd	4 992	phytosterol (eaux usées)
Beta-Sitosterol	5530	414	sum(271 273 329 381 396 399 414)	10	7 722	4 717	2 873	4 888	2 181	1 117	nd	nd	19 734	3 850	23 123	eaux usées, phytoplancton
Dynasan	5724	183	sum(183 257 439)	1.3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2 565	41 476	cosmétiques, crèmes
# Dynasan														#5692	#5839	



6.4.1 Discussion des résultats

Après avoir dépouillé les chromatogrammes et considéré l'ensemble des substances détectées, nous avons fait un choix de substances typiques de certaines sources de pollution afin de pouvoir observer le cas échéant des particularités pour chaque tronçon du Doubs délimités par les stations de prélèvement.

Les sources de pollution caractérisées par les substances choisies couvrent les domaines suivants: **algues, phytoplancton, eaux usées, purin, goudron, décharges municipales, médicaments, retardateurs de flamme, parfums de lessive, anticorrosifs industriels et ménagers, cosmétiques et crèmes (domaines de baignades).**

Les concentrations, exprimées en ng/capteur ont été normalisées pour une exposition de 28 jours pour tous les capteurs, en vue de les rendre comparables le long d'un profil en long du Doubs. Les concentrations données ici, selon le principe du Screening GC-MS en non-target analytic⁶² sont calculées sur la base d'une comparaison avec le standard interne, le chlorododecane, avec un facteur de réponse de 1. Par conséquent elles ne sont que des estimations de la concentration réelle pour chaque substance détectée.

La série de graphiques ci-après permettent de voir les variations de concentrations d'un point à l'autre, ainsi que les variations correspondantes de certains rapports significatifs.

Pour tenir compte des effets d'échelle de représentation et éviter un aplatissement de la plupart des concentrations nous avons multiplié les données de l'indole par 4, et divisé celles du cholestérol par 10.

6.4.1.1 COPROSTANOL, EPICOPROSTANOL ET CHOLESTEROL, INDOLE

Le cholestérol est présent dans les plantes et le phytoplancton, les fèces animales et humaines. Tandis que le coprostanol n'est produit que par le tractus intestinal des humains, et son produit de transformation l'épicoprostanol est un produit de transformation microbienne du coprostanol dans l'environnement⁶³.

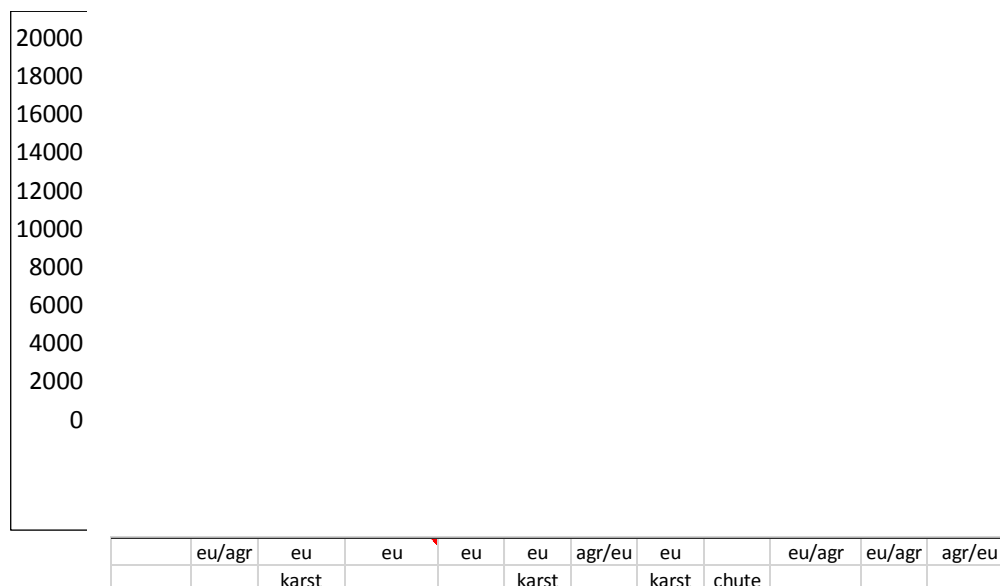


FIGURE 32: INFLUENCE D'EAUX USÉES EPICOPROSTANOL, CHOLESTEROL, INDOLE

⁶² Les chromatogrammes ont été dépouillé selon le Protocole Assurance Qualité OEHME 2014.

⁶³ Faecal sterols as indicators of sewage contamination in estuarine sediments of the Tay Estuary, Scotland : an extended baseline survey, A. D. REEVES and D. PATTON, Hydrology and Earth System Sciences, 9, 81–94, 2005 ; Sterols indicate water quality and wastewater treatment efficiency, ELKE S. REICHWALDT et al., Water Research 108 (2017) p. 401 to 411



La stabilité de l'épicoprostanol permet de le détecter dans tous les échantillons, alors que le coprostanol ne l'est que dans des échantillons qui viennent d'être contaminés. L'indole est plutôt une production bactériale et peut être le signe d'un développement plus ou moins important bactérien.

Les proportions au **point 1** (Pont de Morteau) sont typiques d'une eau contaminée par des eaux usées en priorité (aval de la STEP de Morteau). Il faut remarquer que c'est la seule station qui montre la présence de coprostanol, ce qui veut dire que pour toutes les autres stations à présence d'épicoprostanol, le coprostanol a déjà disparu.

Le **point 2** (Saut du Doubs) est caractérisé par le fait de donner la qualité d'eau d'une résurgence karstique du Lac des Brenets lui-même très chargé par les eaux usées de son bassin versant immédiat : Morteau, Villers-le-Lac, Les Brenets, Le locle et les restaurants du Saut du Doubs. Une augmentation caractéristique de l'épicoprostanol indique une forte influence d'eaux usées, qui n'est pas représentée par le cholestérol, car cette substance est probablement éliminée en partie par le passage souterrain des eaux du lac (biodégradation).

Une surprise apparaît au **point 3** (La Roche Plate) dont on se souvient que la température de l'eau était basse, avec un soupçon de résurgence karstique à cet endroit. La fulgurante augmentation d'épicoprostanol monstre à l'évidence un fort apport d'eaux usées; l'absence de coprostanol montre un temps de parcours depuis la source de contamination suffisant pour le faire disparaître. L'activité bactérienne (indole) semble se réduire, mais la forte présence de cholestérol pourrait faire penser à une dégradation du phytoplancton dans el Lac de Moron. Géographiquement parlant le point 3 se situe au Nord de La Chaux-de-Fonds et plus en amont des résurgences dans le Doubs connues pour être contaminées par les eaux usées de la STEP de La Chaux-de-Fonds.

En résumé nous assistons de 1 à 3 à une augmentation constante de la charge en eaux usées. En revanche de 3 à 8 se manifeste un phénomène marqué d'autoépuration, malgré les apports connus de la STEP de la Chaux-de-Fonds. Sur ce tronçon, le profil type "eaux usées" est maintenu, mais en dégradé. Au **point 8** (Doubs aval Theusseret) l'épicoprostanol a disparu, ce qui voudrait dire qu'entre les **points 6** (Les Sarrasins) et 8 l'apport d'eaux usées serait minimal.

Les **points 5** (Source de la Ronde) et **7** (Source du Theusseret) sont marqués par une influence d'eau usées, respectivement les STEP de La Ferrière et des Bois (évtl. La Chaux-de-Fonds). Il n'est pas exclu que les excès de cholestérol puissent provenir de l'agriculture.

Le **point 9** (Doubs Soubey aval Moulins) montre une augmentation fulgurante de l'activité bactérienne (indole) et une influence d'eaux usées ménagères marquée. Cette forte activité bactérienne semble bien corroborée par la forte colonisation des capteurs à ce site. A cet endroit les eaux de Goumois, d'Indevillers, de Soubey et de Monfaucon-Les Enfers sont réunies. Tous ces apports sont suffisants pour faire remonter la contamination, malgré un débit plus élevé, à un niveau supérieur à celui atteint au point 4, après La Chaux-de-Fonds. De quoi faire réfléchir. Mais l'activité bactérienne pourrait bien avoir été fortement influencée par les rejets de la pisciculture.

Puis entre les **points 9** et **10** (Tariche) s'amorce une autoépuration des composants d'eaux usées.

Finalement au **point 11** (Pont d'Ocourt) la composante eaux usées (épicoprostanol) a continué de se réduire, malgré l'apport de la STEP de Saint-Ursanne. L'indole marque une activité bactérienne augmentée, mais l'immense peak de cholestérol ne saurait venir que du phytoplancton (pas d'immenses retenues d'eau), il faudra vérifier du côté intrants agricoles.



6.4.1.2 ALGUES / PHYTOPLANCTON, AGRICULTURE, EAUX USÉES

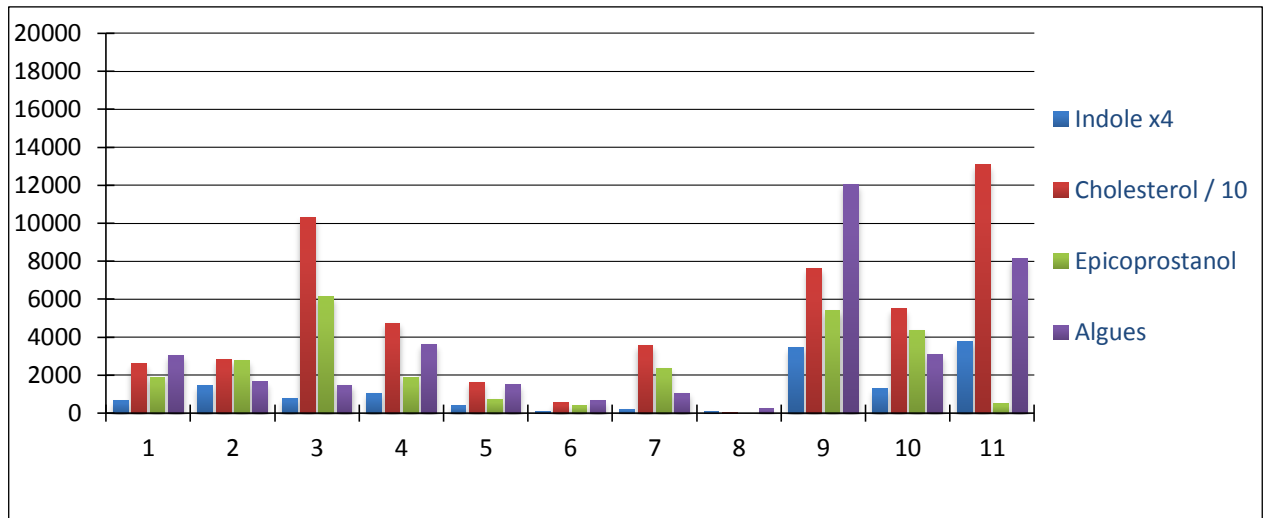


FIGURE 33: INDICATEURS DE PRÉSENCE D'ALGUES ET PHYTOPLANCTON

La composante algues est formée de la somme des concentrations en Ethylmethylmaleimide, Methylvinylmaleimide (produits de dégradation de la chlorophylle) et en Brassicosterol (Biomarker du phytoplancton). Le développement algal/phytoplancton étant corrélé avec les intrants en nutriments ainsi que la morphologie du cours d'eau (vitesses lentes, retenues, biodégradation, etc.)

Pour pousser plus loin la réflexion au moyen des stéroïdes, le graphique suivant montre une comparaison de plusieurs d'entre eux:

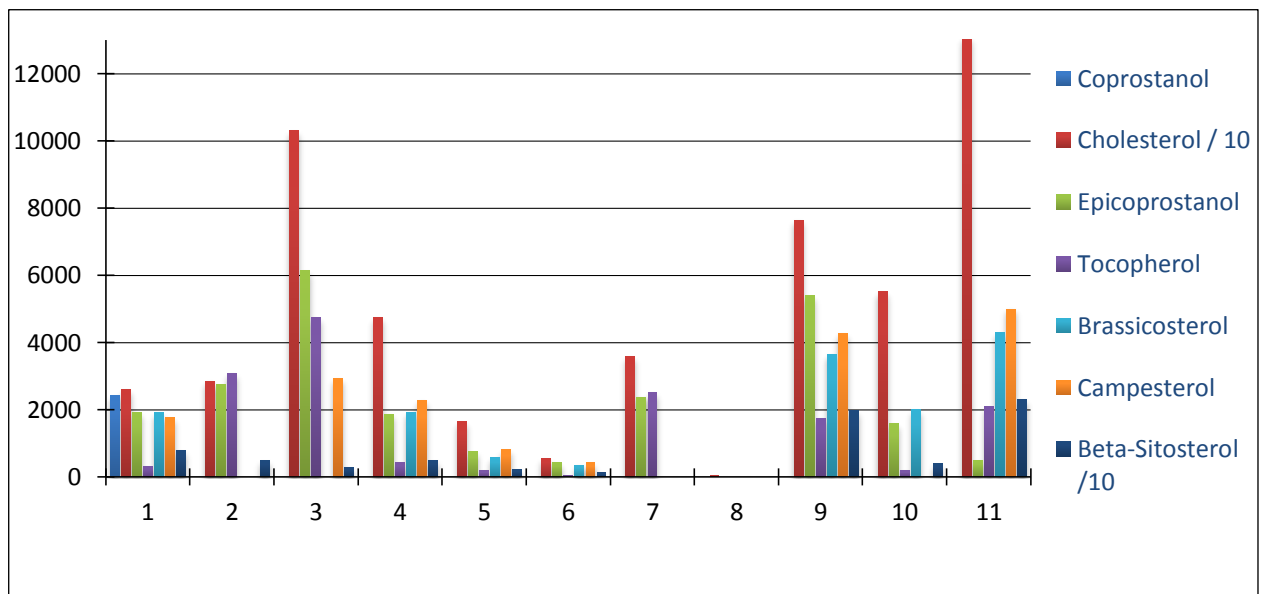


FIGURE 34: COMPARAISON DE STÉROÏDES CARACTÉRISTIQUES



Du point de vue général, l'observation de l'étude d' ELKE S. REICHWALDT et al⁶⁴ selon laquelle à travers une STEP naturelle on ne peut plus observer d'indicateurs fécaux (stérols) dans les 3^{ème} et 4^{ème} étangs, corrobore bien ce qu'on remarque sur le Doubs jusqu'à l'aval de Goumois (point 8), l'autoépuration parvient jusqu'à la quasi élimination de ces paramètres. En effet, de Biaufond à la chute de Theusseret aucun véritable apport d'eaux usées direct n'est à comptabiliser. La situation change complètement avec les apports de la source du Theusseret et des agglomérations de Goumois et Soubey, venant nettement détériorer le bilan acquis sur le tronçon amont. Cela est encore soutenu par les rejets de Saint-Ursanne.

Le tocopherol (vitamine E) est bien connu des eaux usées, et ses variations en 2, 3, 9 et 11 ne sont pas une surprise, en regard des constats d'apports d'eaux usées à l'aval de ces points.

Le campesterol est un phytosterol typique des eaux usées, il suit la même loi d'autoépuration que constatée ci-avant, entre Soubey et Tariche il a même disparu, or c'est bien sur ce tronçon un peu à l'amont de Tariche jusqu'à Saint-Ursanne, en amont de la STEP, que l'Apron se maintient tant bien que mal dans son habitat. Est-ce que la qualité de l'eau au point 9 agirait comme un barrage "chimique" vis-à-vis de la colonisation de l'Apron vers toute une série d'habitats potentiel pour cette espèce, dont la présence est démontrée par le premier rapport de Maxime Boismartel ? D'ailleurs une telle tentative a été observée par Florian Bonnaire, avec un Apron à Soubey, et par les observations antérieures.

L'évolution du β - Sitosterol qui retrace tant les eaux usées que l'évolution du phytoplancton montre une forte réaction positive, avec le brassicosterol également marqueur du phytoplancton, indiquant la puissance de transformation du milieu aquatique par l'apport d'eaux usées ménagères épurées qui provoque à la fois une action paradoxale de "barrage" et de développement de nutriments pour la faune aquatique. Trop, ni trop peu, gâte tous les jeux, comme dit le vieil adage. En quoi constitue le vrai "barrage" au point 9, les antibiotiques de la pisciculture des Moulins, les apports en micropolluants des rejets d'eaux usées (Soubey, Goumois, Indevillers, apports karstiques des STEPs principales des Franches-Montagnes ou par la source Bonne Fontaine qui alimente le Plateau de Maîche et dont on a dû installer un traitement au charbon actif), et les apports de pyrroliinoïdes par le Bief de Fuesse ? Il faut bien reconnaître que précisément sur ce tronçon un cortège important de facteurs de répulsion viennent se présenter aux Aprons qui voudraient regagner du terrain.

Du point 1 au point 11, le cholestérol, comme ses autres compères, illustre le profil en montagnes russes des essais d'autoépuration du Doubs.

⁶⁴ Sterols indicate water quality and wastewater treatment efficiency, ELKE S. REICHWALDT et al., Water Research 108 (2017) p. 401 to 411



6.4.1.3 INDUSTRIE (BENZOTRIAZOLES)

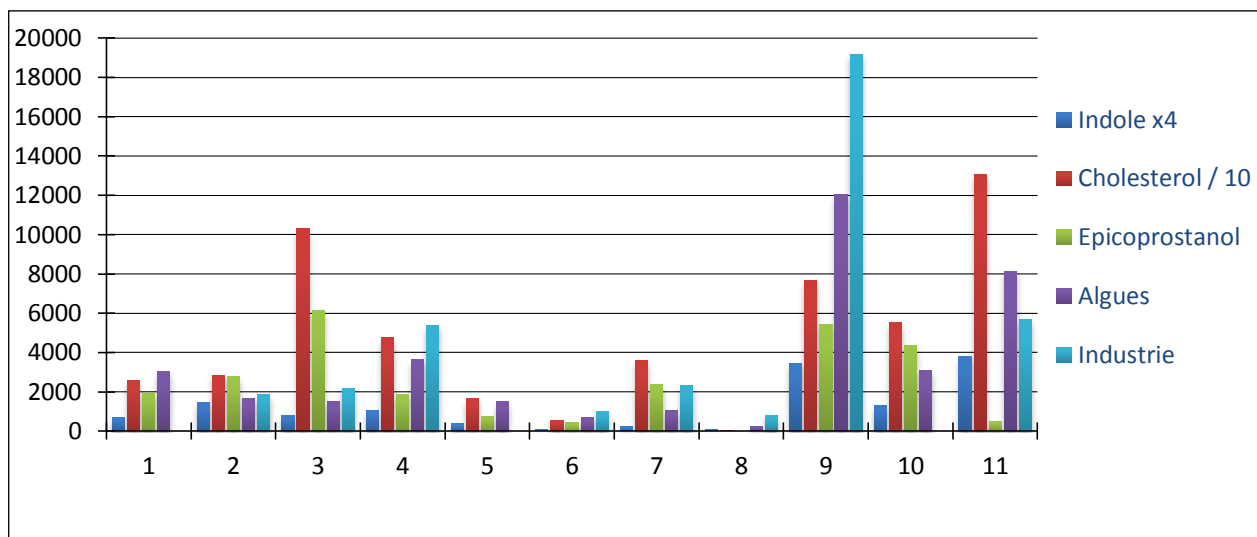


FIGURE 35: PRÉSENCE DE BENZOTRIAZOLES

Il est d'habitude de considérer le benzotriazoles comme étant la marque de produits de lave-vaisselle ou d'une pollution industrielle, en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Ici de nouveau leur profil général retrace les influences déjà décrites au sujet des marqueurs d'eaux usées.

Mais l'explosion de ce paramètre au point 9, demande à ce qu'on poursuive les investigations pour savoir quelle en est l'origine exacte ? Serait-ce les fromageries locales, avec leurs cuves en cuivre ? A voir dans une prochaine étape.

6.4.1.4 MÉDICAMENTS

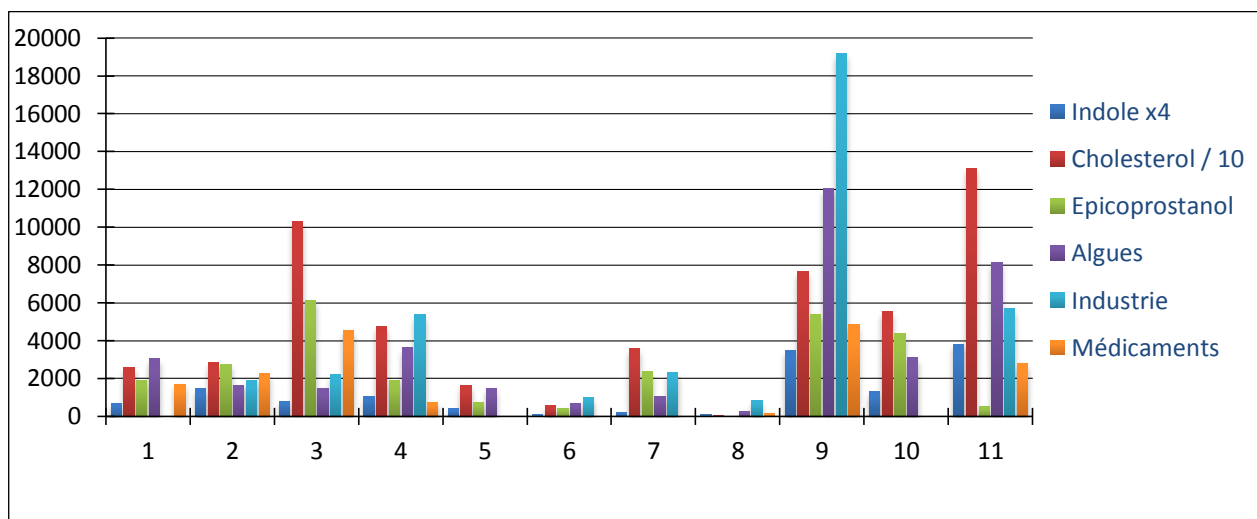


FIGURE 36: PRÉSENCE DE RÉSIDUS DE MÉDICAMENTS

La recrudescence de la présence de médicaments au point 3 postule une fois encore, avec les autres marqueurs pour un apport substantiel en eaux usées à cet endroit. Ici aussi une situation améliorée le long du cours d'eau vient à être péjorée à partir du point 9. On a vu plus haut qu'à Saint-Ursanne, certains médicament du home pour personnes âgées, jouent un rôle important dans le contenu médicamenteux après la STEP de cette ville.



6.4.1.5 LESSIVES

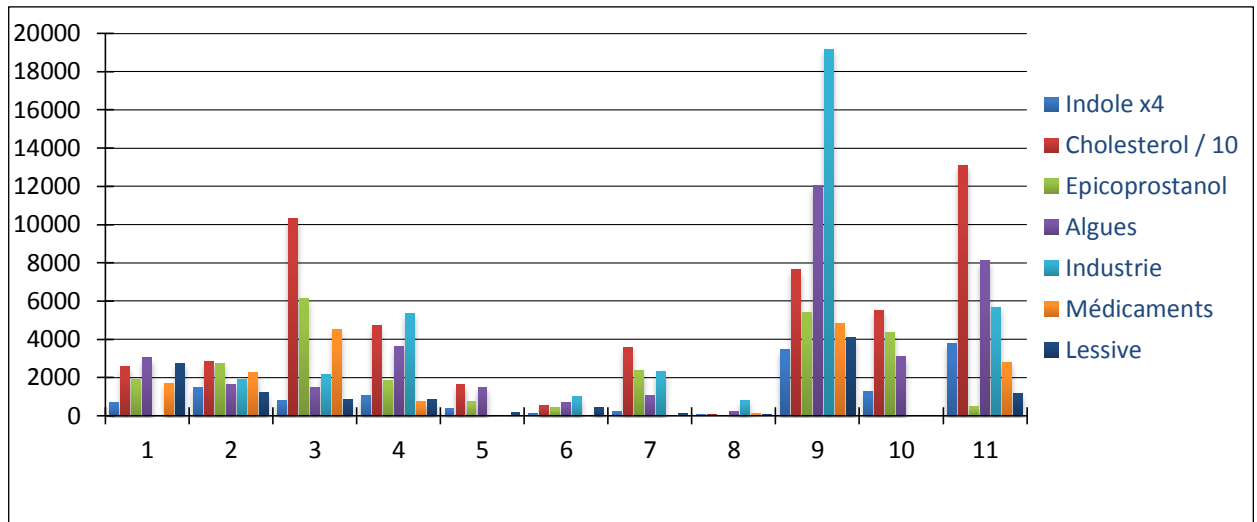


FIGURE 37: PRÉSENCE DE PRODUITS DE LESSIVE

Les lessives sont caractérisées ici par la somme de ses composants les plus apparents (TAED, Galaxolide et Tonalide). Galaxolide et Tonalide sont des musks (parfums), très stables, alors le TAED est un agent de blanchiment, d'ordinaire très réactif, mais qui se retrouve pour une petite part à la sortie des stations dépuraton. On le retrouve dans les eaux de surface et même à la sortie de parcours karstiques, c'est dire sa persistance sous forme de traces.

Pour y voir plus clair nous avons comparé ces éléments avec les benzotriazoles, eux aussi très stables.

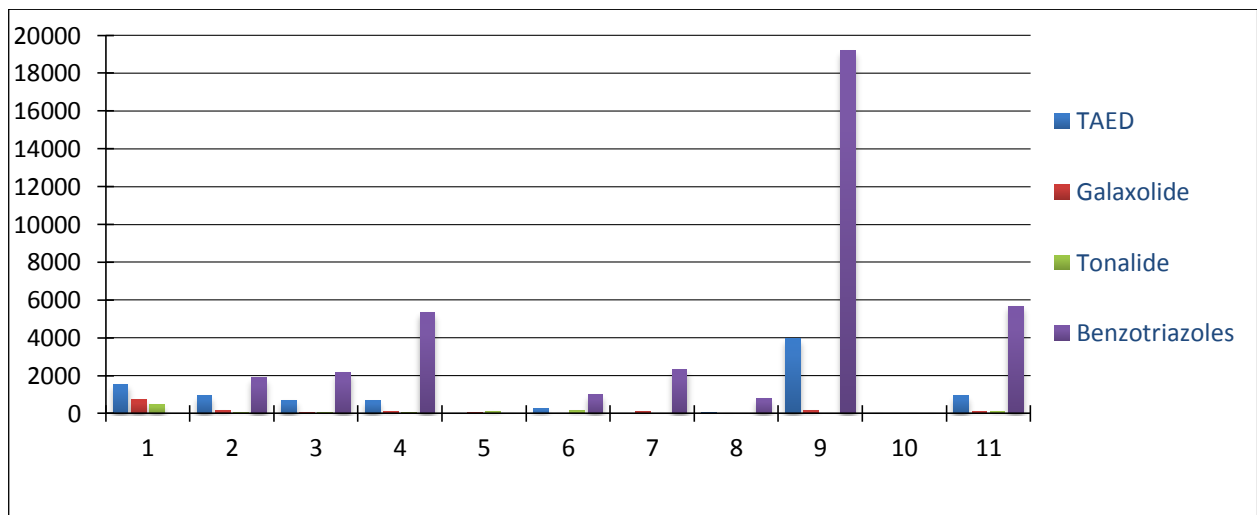


FIGURE 38: BENZOTRIAZOLES, PRODUITS DE LESSIVE MÉNAGÈRE ?

Les benzotriazoles en tant qu'inhibiteurs de corrosion (argent, cuivre) peuvent être utilisés aussi bien dans l'industrie que dans les produits de lave-vaisselle ordinaires. On peut se demander si les grands peaks de benzotriazoles en 9 et 11 proviendraient de l'un ou de l'autre de ces domaines.

L'absence de benzotriazoles à l'aval de Morteau (point 1) fait penser que ces composés ne sont pas ou peu utilisés en France, est-ce exact ? Le rapport quasi constant entre TAED et Benzotriazoles aux points 2, 3, 4, 6, 9 et 11, fait



penser que ces deux paramètres sont utilisés essentiellement dans les ménages (TAED comme agent de blanchiment; benzotriazoles comme agent anti-corrosion dans les laves-vaisselle⁶⁵).

Le TAED (tetracethylenediamine) et son métabolite, le DAED (diacethylenediamine), sont considéré par les autorités américaines comme des pesticides (fongicides et bactéricides)⁶⁶. Le long du Doubs Franco-Suisse, seule la station 10 (Tariche) ne détecte pas de TAED. Cette substance, selon notre expérience avec des screenings GC-MS est quasi toujours présente dans les rivières influencées par des effluents urbains.

6.4.1.6 DÉFICIENCES IMMUNITAIRES DES POISSONS

Maxime Boismartel, dans son analyse spatiale agricole du bassin versant du Doubs jurassien et dans celle sur l'Habitat de l'Apron⁶⁷, relève la problématique des déficiences immunitaires des poissons en rapport avec des pathologies comme la saprolégniose. La mise en évidence d'un fonds de contamination de base de plus d'une trentaine de pesticides dans le Doubs suggère la nécessité de garder un œil sur le cocktail permanent de ces substances vis-à-vis de leur potentiel toxique et peut-être immunodépresseur ; des tests toxicologiques sur ce cocktail seraient probablement pertinents.

Une autre substance, un retardateur de flamme quasi ubiquitaire dans le Doubs, le 2,4,6-tribromophenol (TBP), a fait partie de diverses études toxicologiques.⁶⁸ Cette substance est utilisée dans le traitement du bois mais aussi dans les composants plastiques et électroniques. La source de contamination pour le Doubs est encore à identifier. Selon la littérature, le 2,4,6-tribromophenol peut également être un métabolite du retardateur de flamme tetrabromobisphenol A (TBBPA)⁶⁹. On remarquera que parmi les toxicités prouvées (perturbation endocrinienne, neurotoxicité, fetotoxicité, embryotoxicité) ou suspectées pour ces substances se trouve celle qui concerne l'immunodéficience (suspectée), une caractéristique toxique partagée avec les PCBs. À noter que les screenings de substances dans les rivières suisses, y-compris le Doubs, pratiqués par l'EAWAG, ne comportent pas ces molécules

⁶⁵ Il est intéressant de remarquer que dans les grandes surfaces suisses, la Migros vend un produit lave-vaisselle "Handy matic" qui ne contient pas d'anticorrosion (du moins pas déclaré) mais du TAED, alors que le produit correspondant "Prix Garantie" à la COOP contient un anti-corrosif pour les objets argentés (probablement du benzotriazole) et du TAED.

⁶⁶ Voir https://www.customsmobile.com/regulations/title40_chapterI_part180_subpartD_section180.1327

⁶⁷ BOISMARTEL MAXIME, Analyse spatiale agricole du bassin versant du Doubs jurassien, Étude du Projet Doubs Pro Natura Suisse, 2015, p.36; et BOISMARTEL MAXIME, La Population d'Apron dans le Doubs, Situation de la Population ; Diagnostic qualitatif de l'Habitat de l'Apron ; Plan de Sauvegarde de l'espèce , Étude du Projet Doubs Pro Natura Suisse, 2016, p. 6, 12, 39-41, 43, 46, 49 et 52

⁶⁸ P.S. ROSS, Contaminant-induced immunotoxicity in harbor seals, *Toxicology* (1996), 112 p.157-169 ; JENNIFER M. KELLER, Investigating the Potential Role of Persistent Organic Pollutants in Hawaiian Green Sea Turtle Fibropapillomatosis, *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, 7807–7816; NORMAN HALDEN, Oral exposure of adult zebrafish (*Danio rerio*) to 2,4,6-tribromophenol affects reproduction, *Aquatic Toxicology*, Amsterdam, 2010

⁶⁹ RONEN ZEEV, Anaerobic-aerobic process for microbial degradation of tetrabromobisphenol A, in *Applied and Environmental Microbiology*, Volume66, Issue6, Pages2372-2377, Journal 2000; LEI ZU, Kinetic optimization of biodegradation and debromination of 2,4,6-tribromophenol using response surface methodology, in *International Biodeterioration & Biodegradation*, Elsevier, 2012



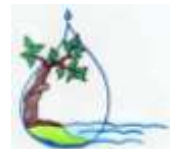
bromées.⁷⁰ Ici aussi il est conseillé de jeter un œil plus approfondi sur ces molécules et leurs dérivés. Un autre métabolite du TBBPA se trouve être le BPA, le bisphenol A, perturbateur endocrinien bien connu.

⁷⁰ Voir annexe 3 du rapport de ENVI'LAB & HOLINGER, « APPORTS VERS LE DOUBS DE POLLUANTS ET NUTRIMENTS À PARTIR DU BASSIN VERSANT SUISSE », Bilan des flux, rapport final, 2016



6.5 SCREENINGS GC-MS RÉSULTATS CHEMCATCHERS

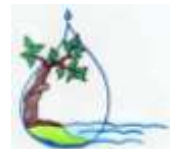
Position 1 Pont_Morteau	Ret. index nonpolar	ng (Area)	% ID Fit	MW	Formula	Name	n°CAS Descriptor	Comment
						Identified Compound	ID	
						Tentatively Identified Compound	TIC	
					Unknown		Std area	858 225
555	949	503	45	119	C7H5N1O1	BENZONITRILE, 2-HYDROXY-	611-20-1	
674	990	422	79	116	C6H12O2	HEXANOIC ACID	142-62-1	
687	994	35				UNKNOWN BP 114		
752	1017	11	49	120	C9H12	BENZENE, 1,2,3-TRIMETHYL-	526-73-8	
791	1030	86				UNKNOWN BP 109		m/z 124
818	1039	78	61	138	C9H14O1	3-CYCLOHEXEN-1-ON, 3,5,5-TRIMETHYL-		or isomer
877	1059	240				UNKNOWN BP 99		
961	1088	10	57	130	C7H14O2	HEPTANOIC ACID	111-14-8	
989	1097	125	58	154	C8H10O3	2,5-FURANDIONE, 3-(1,1-DIMETHYLETHYL)-	18261-07-9	or isomer
1015	1105	478	81	142	C9H18O1	NONANAL		
1034	1111	54				UNKNOWN BP 99		
1072	1122	23				UNKNOWN BP 82		
1112	1135	485	86	144	C8H16O2	HEXANOIC ACID, 2-ETHYL-	149-57-5	or isomer
1144	1145	739	93	152	C9H12O2	2,6,6-TRIMETHYL-2-CYCLOHEXENE-1,4-DIONE	1125-21-9	4-Oxoisophorone
1201	1162	46	68	134	C9H10O1	BENZALDEHYDE, 2,5-DIMETHYL-	5779-94-2	or isomer
1223	1169	119	45	154	C10H18O1	ROSE OXIDE	16409-43-1	Fragrance
1369	1219	140	44	202	C12H26O2	BUTANE, 1,1'-[ETHYLIDENEBIS(OXY)]BIS[2-METHYL-	13535-43-8	Coelution with BP 69
1425	1239	288	81	139	C7H9N1O2	1H-PYRROLE-2,5-DIONE, 3-ETHYL-4-METHYL-	20189-42-8	Ethylmethylmaleimide
1440	1244	6	58	129	C9H7N1	QUINOLINE	91-22-5	or isomer
1502	1265	469	85	148	C10H12O1	ETHANONE, 1-(4-ETHYLPHENYL)-	937-30-4	or isomer
1509	1266	100	60	137	C7H7N1O2	1H-PYRROLE-2,5-DIONE, 3-ETHENYL-4-METHYL-	21494-57-5	Methylvinylmaleimide
1539	1278	309	66	214	C14H30O1	1-TETRADECANOL		or homolog
1578	1290	185	91	158	C9H18O2	NONANOIC ACID		
1606	1301	57	43	117	C8H7N1	INDOLE	120-72-9	
1650	1316	668	66	148	C8H4O3	PHTHALIC ANHYDRIDE	85-44-9	Retarder (Araldite HT 901)
1695	1331	243				UNKNOWN BP 126		m/z 98
1717	1338	88	42	137	C8H11N1O1	BENZENAMINE, 4-METHOXY-2-METHYL-	102-50-1	or isomer; Cresidine, intermediate for dyes or pigments
1743	1347	52	46	144	C9H8N2	QUINAZOLINE, 4-METHYL-	700-46-9	or isomer ; BP 144 Pharma (pubchem.ncbi.nlm.nih.gov search for 4-methylquinazoline)
1745	1348	19	26	143	C10H9N1	2-NAPHTHALENAMINE	91-59-8	
1755	1352	24	49	143	C10H9N1	1-NAPHTHALENAMINE	134-32-7	
1767	1356	8				UNKNOWN BP 67		m/z 96 111 153
1776	1359	59	66	172	C13H16	NAPHTHALENE, 1,2-DIHYDRO-1,1,6-TRIMETHYL-	30364-38-6	or isomer
1797	1366	158				UNKNOWN BP 175		m/z 190



1829	1377	1 274	70	150	C9H10O2	4-ETHYLBENZOIC ACID	619-64-7	or isomer
1851	1385	389	78	172	C10H20O2	N-DECANOIC ACID	334-48-5	
1866	1390	1 415	86	150	C9H10O2	BENZOIC ACID, 4-ETHYL-	619-64-7	or isomer
1883	1396	178	60	214	C14H30O1	1-TETRADECANOL		
1892	1399	184	38	138	C10H18	CYCLOPENTANE, (3-METHYLBUTYLIDENE)-	53366-51-1	or isomer
1930	1411	1 492	73	136	C8H8O2	ETHANONE, 1-(3-HYDROXYPHENYL)-	121-71-1	or isomer
1934	1413	1 492	74	184	C12H24O1	DODECANAL	112-54-9	
1985	1430	19	49	164	C10H12O2	BENZOIC ACID, 2,4,6-TRIMETHYL-	480-63-7	or isomer
1993	1434	905	92	162	C10H10O2	ETHANONE, 1,1'-(1,3-PHENYLENE)BIS-	6781-42-6	or isomer
2008	1439	223				UNKNOWN BP 133		m/z 105 79 57
2059	1457	45	71	136	C8H8O2	ACETOPHENONE, 4'-HYDROXY-	99-93-4	or isomer; Piceol : chemicalland21.com Hydroxyacetophenone is used as building block for the synthesis of rubbers, plastics
2118	1478	8 963	95	186	C12H26O1	DODECAN-1-OL		
2182	1505	92	75	178	C11H14O2	BENZOIC ACID, P-TERT-BUTYL-	98-73-7	or isomer
2221	1522	77				UNKNOWN BP 99		
2258	1538	164	57	180	C11H16O2	2(4H)-BENZOFURANONE, 5,6,7,7A-TETRAHYDRO- 4,4,7A-TRIMETHYL-	15356-74-8	Dihydroactinidiolide Flavour substance; see also wikipedia english
2273	1544	727	67	200	C12H24O2	DODECANOIC ACID	143-07-7	
2300	1555	145	43	208	C12H16O3	BENZENE, 1,2,3-TRIMETHOXY-5-(2-PROPENYL)-	487-11-6	or isomer; Elemicin (psycho trope)
2378	1589	2 304	91	191	C12H17N1O1	DIETHYLTOLUAMIDE	134-62-3	DEET
2416	1605	643	41	172	C10H20O2	4-METHYLNONANOIC ACID	45019-28-1	
2437	1614	297	52	171	C9H17N1O2	GABAPENTINE	60142-96-3	BP 161
2503	1642	561				UNKNOWN BP 73		Organic acid
2514	1647	83				UNKNOWN BP 189		m/z 232 147 119
2522	1650	523	35	228	C10H16N2O4	N,N,N',N'-TETRAACETYLETHYLENEDIA MINE	10543-57-4	TAED Peroxide bleach activator for household detergents
2531	1653	31	90	328	C6H3Br3O1	PHENOL, 2,4,6-TRIBROMO-	118-79-6	
2546	1661	1 289	58	282	C18H34O2	9-OCTADECENOIC ACID (Z)-	112-8-0--1	Oleic acid
2557	1666	89				UNKNOWN BP 152		
2660	1710	106				UNKNOWN BP 123		
2779	1760	8 140	73	228	C14H28O2	TETRADECANOIC ACID	544-63-8	
2884	1805	8 689	91	228	C14H28O2	TETRADECANOIC ACID	544-63-8	
2912	1816	801	85	326	C9H18Cl3O4P1	2-PROPANOL, 1-CHLORO-, PHOSPHATE (3:1)	13674-84-5	
2946	1832	201	53	326	C9H18Cl3O4P1	BIS(3-CHLORO-1-PROPYL)(1- CHLORO-2- PROPYL)PHOSPHATE	137888-35-8	
3004	1857	2 932	71	278	C20H38	NEOPHYTADIENE		Extract from tobacco leaves; Coelution with Pentadecanoic acid
3013	1860	360	75	242	C15H14O3	DIPHENYLMETHOXY ACETIC ACID	21409-25-6	Coelution with Galaxolide
3015	1861	245	76	258	C18H26O1	CYCLOPENTA[G]-2- BENZOPYRAN, 1,3,4,6,7,8- HEXAHYDRO-4,6,6,7,8,8-		
3027	1866	714	26	194	C8H10N4O2	HEXAMETHYL- CAFFEINE	1222-05-5 58-08-2	Galaxolide



3036	1869	160	29	258	C18H26O1	7-ACETYL-6-ETHYL-1,1,4,4-TETRAMETHYLTETRALIN	88-29-9	Tonalide
3042	1872	60		167	C12H9N1	CARBAZOLE	86-74-8	
								Also see Wikipedia Benzyl Cyanide, Uses as starting material for fungicides, fragrances, antibiotics and other Pharmaceutica
3069	1883	577	80	205	C15H11N1	2-PROPENENITRILE, 3,3-DIPHENYL-	3531-24-6	
3096	1896	8 566	89	242	C15H30O2	PENTADECANOIC ACID	1002-84-2	
3131	1910	887				UNKNOWN BP 209		MW 238
3491	2065	196	46	202	C16H10	FLUORANTHENE	206-44-0	
3505	2069	3 167	39	270	C17H34O2	HEPTADECANOIC ACID	506-12-7	
3599	2110	229	56	202	C16H10	PYRENE	129-00-0	
3742	2171	648	59	283	C18H37N1O1	OCTADECANAMIDE	124-26-5	or homolog
3829	2208	1 690	53	240	C14H12N2S1	5-METHYL-4-(1-NAPHTHYL)-2-THIAZOLAMINE	107411-05-2	
3949	2260	7 139	66	354	C24H50O1	N-TETRACOSANOL-1	506-51-4	or homolog
3958	2263	3 988	83	662	C36H65F7O2	DOTRIACONTYL HEPTAFLUOROBUTYRATE		or similar
3985	2274	1 600	48	428	C9H15Cl6O4P1	1-PROPANOL, 2,3-DICHLORO-, PHOSPHATE (3:1)	78-43-3	
4059	2307	273	54	236	C15H12N2O1	CARBAMAZEPINE	298-46-4	
4144	2343	1 005	63	398	C18H39O7P1	ETHANOL, 2-BUTOXY-, PHOSPHATE (3:1)	78-51-3	
4276	2399	360	38	322	C23H46	9-TRICOSENE, (Z)-	27519-02-4	or homolog
4919	2674	2 427				UNKNOWN BP 267		m/z 283
5198	2793	1 432	21	388	C27H48O1	CHOLESTANOL	80-97-7	Coprostanol
5251	2815	8 810	79	386	C27H46O1	CHOLESTEROL	57-88-5	
5266	2821	645	30	388	C27H48O1	EPICHOLESTANOL	516-95-0	Epicoprostanol
5269	2823	103	36	430	C29H50O2	dl-.alpha.-Tocopherol	10191-41-0	Vitamine E
5307	2840	648	26	398	C28H46O1	ERGOSTA-5,7-DIEN-3-OL, (3.BETA.)-	516-79-0	Brassicosterol
5331	2849	304	35	472	C31H52O3	(+)-.ALPHA.-TOCOPHEROL ACETATE	7695-91-2	Vitamine E acetate
5398	2879	598	35	400	C28H48O1	CAMPESTEROL	474-62-4	
ID limit:80% Int.Ratio:0.70(1.43) 1.0% max.RIC Sens>manual Width:normal								
Values in bold : quantification with a Standard-compound								
Values in <i>italic</i> : semi-quantification (areas ratio with ISTD; Response factor = 1)								



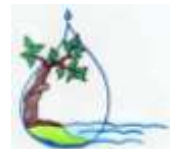
3311	1988	674 303	90	256	C16H32O2	N-HEXADECANOIC ACID	57-10-3	
3344	2002	111 518	88	278	C17H26O3	3,5-DI-TERT-BUTYL-4-HYDROXYPHENYLPROPIONIC	20170-32-5	
3480	2061	15 414	76	282	C12H26O7	HEXAGOL	2615-15-8	or homolog
3684	2150	5 850	49	234	C17H14O1	NAPHTHALENE, 1-	607-58-9	
3702	2158	119 669	79	284	C18H36O2	OCTADECANOIC ACID	57-11-4	
3727	2169	18 099	62	255	C16H33N1O1	HEXADECANAMIDE	629-54-9	or homolog
3745	2177	1 892				UNKNOWN BP 226		N-compound Pesticide ?
3866	2230	2 068	45	226	C12H22N2O2	1,8-	5776-79-4	
3978	2277	6 901	35	428	C9H15Cl6O4P1	1-PROPANOL, 2,3-DICHLORO-		
4042	2306	317	55	236	C15H12N2O1	PHOSPHATE (3:1)	78-43-3	
						CARBAMAZEPINE	298-46-4	
4060	2314	19 567	71	281	C18H35N1O1	9-OCTADECENAMIDE, (Z)-	301-02-0	
4455	2486	12 849				UNKNOWN BP 258		
4594	2546	12 522				UNKNOWN BP 272		
4788	2631	2 817	32	426	C26H50O4	DECANEDIOIC ACID, BIS(2-ETHYLHEXYL) ESTER	122-62-3	Bisoflex
4949	2701	279 477	31	506	C35H70O1	18-PENTATRIACONTANONE	504-53-0	
5251	2831	10 851	77	386	C27H46O1	CHOLESTEROL	57-88-5	
5266	2838	1 049	45	388	C27H48O1	EPICHOLESTANOL	516-95-0	Epicoprostanol
5269	2839	69	42	430	C29H50O2	dl-.alpha.-Tocopherol	10191-41-0	Vitamine E
5333	2868	1 168	70	472	C31H52O3	(+)-.ALPHA.-TOCOPHEROL ACETATE	7695-91-2	Vitamine E acetate
5524	2951	1 800	37	414	C29H50O1	STIGMAST-5-EN-3-OL, (3.BETA.)-		Beta-Sitosterol
ID limit:80% Int.Ratio:0.70(1.43) 1.0% max.RIC Sens>manual Width:normal								
Values in bold : quantification with a Standard-compound								
Values in <i>italic</i> : semi-quantification (areas ratio with ISTD; Response factor = 1)								



2520	1644	140	34	228	C10H16N2O4	N,N,N',N'-TETRAACETYLETHYLENEDIA MINE	10543-57-4	TAED
2520	1641	331	62	228	C10H16N2O4	N,N,N',N'-TETRAACETYLETHYLENEDIA MINE	10543-57-4	TAED Peroxide bleach activator for household detergents
2531	1646	185	50	328	C6H3Br3O1	PHENOL, 2,4,6-TRIBROMO-	118-79-6	
2656	1703	550				UNKNOWN BP 123		Polyoxygenated compound
2668	1708	230				UNKNOWN BP 164		m/z 136 108
2716	1728	490	55	242	C15H18O1Si1	1-DIMETHYLPHENYLSILOXY-3-METHYLBENZENE		
2742	1739	1 290				UNKNOWN BP 174		
2860	1792	10 800	93	228	C14H28O2	TETRADECANOIC ACID	544-63-8	
2905	1811	20	63	326	C9H18Cl3O4P1	2-PROPANOL, 1-CHLORO-, PHOSPHATE (3:1)	13674-84-5	
3012	1853	34	64	258	C18H26O1	CYCLOPENTA[G]-2-BENZOPYRAN, 1,3,4,6,7,8-HEXAHYDRO-4,6,6,7,8-HEXAMETHYL-	1222-05-5	Galaxolide
3021	1862	170	73	194	C8H10N4O2	CAFFEINE	58-08-2	
3021	1856	689	73	194	C8H10N4O2	CAFFEINE	58-08-2	
3025	1858	94	25	167	C12H9N1	CARBAZOLE	86-74-8	
3027	1859	29	33	258	C18H26O1	7-ACETYL-6-ETHYL-1,1,4,4-TETRAMETHYLTETRALIN	88-29-9	Tonalide
3077	1886	6 650	86	242	C15H30O2	PENTADECANOIC ACID	1002-84-2	
3342	2000	5 070	86	278	C17H26O3	3,5-DI-TERT-BUTYL-4-HYDROXYPHENYLPROPIONIC ACID	20170-32-5	
3503	2070	12				UNKNOWN BP 116		
3627	2125	880				UNKNOWN BP 174		
3730	2169	1 470	63	255	C16H33N1O1	HEXADECANAMIDE	629-54-9	
3856	2225	8 090	47	226	C12H22N2O2	1,8-DIAZACYCLOTETRADECANE-2,7-DIONE	4266-66-4	
3980	2277	790	24	428	C9H15Cl6O4P1	1-PROPANOL, 2,3-DICHLORO-, PHOSPHATE (3:1)	78-43-3	Celluflex fr-2
4051	2309	270	46	236	C15H12N2O1	CARBAMAZEPINE	298-46-4	
4051	2296	319	46	236	C15H12N2O1	CARBAMAZEPINE	298-46-4	
4250	2395	180				UNKNOWN BP 308		m/z 323
4458	2486	2 910				UNKNOWN BP 258		m/z 349 188 91
4597	2546	1 470				UNKNOWN BP 272		m/z 363 188 91
4922	2688	3 620				UNKNOWN BP 267		m/z 283
5194	2806	2 550	59	384	C27H44O1	CHOLESTA-5,22-DIEN-3-OL, (3.BETA.)-	34347-28-9	
5256	2833	47 955	80	386	C27H46O1	CHOLESTEROL	57-88-5	
5256	2814	48 727	80	386	C27H46O1	CHOLESTEROL	57-88-5	
5269	2838	2 370	16	388	C27H48O1	CHOLESTAN-3-OL, (3.ALPHA.,5.ALPHA.)-		Epicholestanol
5269	2818	755	51	430	C29H50O2	DL-.ALPHA.-TOCOPHEROL	10191-41-0	Vitamine E
5270	2839	2 240	57	430	C29H50O2	DL-.ALPHA.-TOCOPHEROL	10191-41-0	Vitamine E
5400	2895	700	7	400	C28H48O1	CAMPESTEROL		
5400	2875	1 378	7	400	C28H48O1	CAMPESTEROL	474-62-4	
5525	2928	1 359	45	414	C29H50O1	STIGMAST-5-EN-3-OL, (3.BETA.)-		Beta-Sitosterol
ID limit:80% Int.Ratio:0.70(1.43) 1.0% max.RIC Sens>manual Width:normal								
Values in bold : quantification with a Standard-compound								
Values in <i>italic</i> : semi-quantification (areas ratio with ISTD; Response factor = 1)								



2428	1602	62	33	179	C9H9N1O1S1	1,2-BENZISOTHIAZOLE, 3-ETHOXY-	34263-64-4	
2428	1602	82	84	171	C9H17N1O2	GABAPENTINE	60142-96-3	
2487	1627	901	23	232	C14H20N2O1	5-(3,3-DIMETHYL-5-OXO-PYRROLIDIN-2-YLIDENEMETHYL)-3,3-DIMETHYL-3,4-DIHYDRO-PYRROL-2-ONE		
2520	1641	316	62	228	C10H16N2O4	N,N,N',N'-TETRAACETYLETHYLENEDIA	10543-57-4	TAED Peroxide bleach activator for household detergents
2533	1648	37	50	328	C6H3Br3O1	PHENOL, 2,4,6-TRIBROMO-	118-79-6	
2556	1657	505				UNKNOWN BP 152		
2656	1699	739				UNKNOWN BP 123		
2668	1706	166				UNKNOWN BP 164		
2679	1710	256	7	220	C15H24O1	CYCLOPENTA[C]PENTALEN-3(3AH)-ONE, OCTAHYDRO-1,2,3A,6-TETRAMETHYL-	120052-69-9	
2740	1735	756				UNKNOWN BP 174		MW 258
2752	1742	2 531				UNKNOWN BP 128		
2858	1787	27 869	90	228	C14H28O2	TETRADECANOIC ACID	544-63-8	
2892	1801	9 974	95	213	C10H15N1O2S1	BENZENESULFONAMIDE, N-BUTYL-	3622-84-2	
2902	1806	699	67	326	C9H18Cl3O4P1	2-PROPANOL, 1-CHLORO-, PHOSPHATE (3:1)	13674-84-5	
3014	1853	125				UNKNOWN BP 243		Musk
3014	1853	59	64	258	C18H26O1	CYCLOPENTA[G]-2-BENZOPYRAN, 1,3,4,6,7,8-HEXAHYDRO-4,6,6,7,8,8-HEXAMETHYL-	1222-05-5	Galaxolide
3018	1854	234	54	194	C8H10N4O2	1H-PURINE-2,6-DIONE, 3,7-DIHYDRO-1,3,7-TRIMETHYL-	58-08-2	
3018	1854	263	51	194	C8H10N4O2	CAFFEINE	58-08-2	
3025	1858	98	34	167	C12H9N1	CARBAZOLE	86-74-8	
3036	1862	20	33	258	C18H26O1	7-ACETYL-6-ETHYL-1,1,4,4-TETRAMETHYLTETRALIN	88-29-9	Tonalide
3075	1880	8 732	87	242	C15H30O2	PENTADECANOIC ACID	1002-84-2	
3190	1928	2 162	63	234	C16H26O1	PHENOL, 2,4-BIS(1,1-DIMETHYLPROPYL)-	120-95-6	
3304	1977	44 054	90	256	C16H32O2	N-HEXADECANOIC ACID	57-10-3	
3335	1991	1 490	84	278	C17H26O3	3,5-DI-TERT-BUTYL-4-HYDROXYPHENYLPROPIONIC ACID	20170-32-5	
3479	2052	5 838	89	282	C12H26O7	HEXAGOL	2615-15-8	Anti cancer, Intim lubricant, additif alimentaire, etc.
3699	2146	8 549	75	284	C18H36O2	OCTADECANOIC ACID	57-11-4	
3725	2157	1 736	59	255	C16H33N1O1	HEXADECANAMIDE	629-5-4-9	
4041	2293	254	39	236	C15H12N2O1	CARBAMAZEPINE	298-46-4	
4250	2383	28				UNKNOWN BP 308		m/z 323
4950	2682	1 822				UNKNOWN BP 267		m/z 283
5194	2786	858	36	384	C27H44O1	CHOLESTA-5,22-DIEN-3-OL, (3.BETA.)-		
5252	2811	22 190	78	386	C27H46O1	CHOLESTEROL	57-88-5	
5268	2818	195	45	430	C29H50O2	DL-ALPHA.-TOCOPHEROL	10191-41-0	Vitamine E
5401	2875	1 069	23	400	C28H48O1	CAMPESTEROL	474-62-4	
5526	2928	2 288	42	414	C29H50O1	STIGMAST-5-EN-3-OL, (3.BETA.)-		Beta-Sitosterol



Position 6								
Combe Sarrasins	Ret. index	ng	% ID	MW	Formula	Name	n°CAS	Comment
Scan #	nonpolar	(Area)	Fit				Descriptor	
					Identified Compound	ID		
					Tentatively Identified Compound	TIC		
					Unknown		Std area	979 039
1112	1134	108	85	144	C8H16O2	HEXANOIC ACID, 2-ETHYL-	149-57-5	
1144	1145	75	89	152	C9H12O2	2,6,6-TRIMETHYL-2-CYCLOHEXENE-1,4-DIONE	1125-21-9	4-oxoisophorone
1224	1170	11				UNKNOWN BP 139		
1427	1232	48	82	139	C7H9N1O2	1H-PYRROLE-2,5-DIONE, 3-	20189-42-8	Ethylmethylmaleimide
1440	1244	5	69	129	C9H7N1	ISOQUINOLINE	119-65-3	or isomer
1512	1261	9	34	137	C7H7N1O2	1H-PYRROLE-2,5-DIONE, 3-	21494-57-5	Methylvinylmaleimide
1579	1291	20	91	158	C9H18O2	NONANOIC ACID	112-05-0	
1606	1294	4	41	117	C8H7N1	1H-INDOLE	120-72-9	
1608	1301	5	53	150	C10H14O1	PHENOL, 2-(1,1-	88-1-8--6	
1864	1389	108	63	198	C10H14O4	FUMARIC ACID, ETHYL 2-METHYLALLYL ESTER		or isomer
1985	1431	3	58	164	C10H12O2	BENZOIC ACID, 2,4,6-	480-63-7	or isomer
2061	1457	35	72	136	C8H8O2	ACETOPHENONE, 4'-HYDROXY-	99-93-4	or isomer; Piceol :
2137	1478	123	75	119	C6H5N3	1H-BENZOTRIAZOLE	95-14-7	
2180	1503	37	76	178	C11H14O2	BENZOIC ACID, P-TERT-BUTYL-	98-73-7	or isomer
2260	1538	22	65	180	C11H16O2	2(4H)-BENZOFURANONE,	15356-74-8	Dihydroactinidiolide Flavour
2302	1549	50	65	133	C7H7N3	1H-BENZOTRIAZOLE, 5-METHYL-	136-85-6	
2310	1560	2	38	133	C8H7N1O1	1H-INDOL-4-OL	2380-94-1	or isomer
2324	1564	25	42	165	C10H15N1O1	BENZENAMINE, 3-METHOXY-	34874-88-9	or isomer
2331	1568	81		332	C8H17Br1	1-BROMOOCTADECANE	112-89-0	or homolog; Stearyl Bromide; http://nipponseika.co.jp/eng/f
2379	1582	301	91	191	C12H17N1O1	DIETHYLTOLUAMIDE	134-62-3	DEET
2409	1602	5				UNKNOWN BP 245		Diacetone Fructose
2431	1612	90	45	194	C11H14O3	3,4-	776-99-8	
2523	1651	81	57	214	C13H26O2	TRIDECANOIC ACID	638-53-9	
2531	1646	4	78	328	C6H3Br3O1	PHENOL, 2,4,6-TRIBROMO-	118-79-6	
2557	1665	4				UNKNOWN BP 152		108
2617	1690	126	84	214	C13H26O2	TRIDECANOIC ACID	638-53-9	isomer
2659	1709	11				UNKNOWN BP 123		
2684	1720	35				UNKNOWN BP 136		220
2717	1734	25				UNKNOWN BP 227		
2780	1760	621	71	228	C14H28O2	TETRADECANOIC ACID	544-63-8	
2961	1837	185				UNKNOWN BP 180		
3015	1854	3	32	258	C18H26O1	CYCLOPENTA[G]-2-BENZOPYRAN, 1,3,4,6,7,8-	1222-05-5	Galaxolide
3027	1859	45	81	194	C8H10N4O2	CAFFEINE	58-08-2	



3030	1861	25	34	258	C18H26O1	7-ACETYL-6-ETHYL-1,1,4,4-	88-29-9	Tonalide
3098	1897	<i>1 852</i>	91	242	C15H30O2	PENTADECANOIC ACID	1002-84-2	
3288	1978	<i>10</i>				UNKNOWN BP 202		159; 161
3337	1999	<i>7 388</i>	91	256	C16H32O2	N-HEXADECANOIC ACID	57-10-3	
3830	2202	<i>1 000</i>				UNKNOWN BP 240		
3830	2210	<i>162</i>				UNKNOWN BP 240		165; 209
4060	2301	<i>15</i>	39	236	C15H12N2O1	CARBAMAZEPINE	298-46-4	
4071	2312	<i>581</i>	87	281	C18H35N1O1	9-OCTADECENAMIDE, (Z)-	301-02-0	
4741	2599	<i>7</i>				UNKNOWN BP 224		322
4947	2688	<i>171</i>				UNKNOWN BP 267		283
5251	2811	<i>890</i>	77	386	C27H46O1	CHOLESTEROL	57-88-5	
5265	2817	<i>73</i>	72	388	C27H48O1	EPICHOLESTANOL	516-95-0	Epicoprostanol
5268	2818	<i>6</i>	48	430	C29H50O2	DL-.ALPHA.-TOCOPHEROL	10191-41-0	Vitamine E
5307	2836	<i>61</i>	57	398	C28H46O1	ERGOSTA-5,7-DIEN-3-OL,	516-79-0	Brassicosterol
5332	2845	<i>22</i>	15	472	C31H52O3	(+)-.ALPHA.-TOCOPHEROL	7695-91-2	Vitamine E acetate
5399	2875	<i>72</i>	25	400	C28H48O1	CAMPESTEROL	474-62-4	
5523	2928	<i>196</i>	49	414	C29H50O1	STIGMAST-5-EN-3-OL,		Beta-Sitosterol
ID limit:80% Int.Ratio:0.70(1.43) 1.0% max.RIC Sens>manual Width:normal								
Values in bold : quantification with a Standard-compound								
Values in <i>italic</i> : semi-quantification (areas ratio with ISTD; Response factor = 1)								



Position 7 Source	Ret. index	ng	% ID	MW	Formula	Name	n°CAS	Comment
Theusseret	nonpolar	(Area)	Fit				Descriptor	
Scan #a								
	Identified Compound			ID				
	Tentatively Identified Compound			TIC				
				Unknown			Std area	404 055
695	995	8 128	88	116	C6H12O2	HEXANOIC ACID	142-62-1	
712	1001	7 745	90	190	C8H14O5	ETHANOL, 2,2'-OXYBIS-, DIACETATE	628-68-2	
971	1085	3 975	79	130	C7H14O2	HEPTANOIC ACID	111-14-8	
1123	1133	11 307	93	144	C8H16O2	HEXANOIC ACID, 2-ETHYL-	149-57-5	
1429	1234	826	69	139	C7H9N1O2	1H-PYRROLE-2,5-DIONE, 3-ETHYL-4-METHYL-	20189-42-8	Ethylmethylmaleimide
1515	1263	195	9	137	C7H7N1O2	1H-PYRROLE-2,5-DIONE, 3-ETHENYL-4-METHYL-	21494-57-5	Methylvinylmaleimide
1597	1290	49 733	92	158	C9H18O2	NONANOIC ACID	112-05-0	
1609	1295	50		117	C8H7N1	INDOLE	120-72-9	
1647	1308	219	44	188	C10H20O3	ETHYL 3-HYDROXYOCTANOATE		
2131	1475	1 798	56	119	C6H5N3	1H-BENZOTRIAZOLE	95-14-7	
1850	1377	15 332	90	172	C10H20O2	N-DECANOIC ACID	334-48-5	
1902	1396	426	51	152	C8H8O3	BENZALDEHYDE, 2-HYDROXY-4-METHOXY-	673-22-3	
1931	1406	3 227				UNKNOWN BP 121		
1977	1422	750				UNKNOWN BP 378		brominated compound MW 376
2058	1449	170	47	136	C8H8O2	ETHANONE, 1-(4-HYDROXYPHENYL)-	99-93-4	
2102	1464	2 849	63	186	C11H22O2	UNDECANOIC ACID		
2131	1475	1 798	53	119	C6H5N3	1H-BENZOTRIAZOLE	95-14-7	
2174	1494	36	62	178	C11H14O2	BENZOIC ACID, P-TERT-BUTYL-	98-73-7	or isomer
2187	1499	604	63	220	C15H24O1	BUTYLATED HYDROXYTOLUENE	128-37-0	
2205	1506	881	86	206	C14H22O1	PHENOL, 2,5-BIS(1,1-DIMETHYLETHYL)-	5875-45-6	or isomer
2295	1546	426	45	133	C7H7N3	1H-BENZOTRIAZOLE, 5-METHYL-	136-85-6	Methylbenzotriazole
2371	1579	38 633	81	200	C12H24O2	DODECANOIC ACID	143-07-7	
2376	1580	3 443	85	191	C12H17N1O1	DIETHYLTOLUAMIDE	134-62-3	DEET
2532	1648	15	34	328	C6H3Br3O1	PHENOL, 2,4,6-TRIBROMO-	118-79-6	
2557	1657	1 358				UNKNOWN BP 116		
2586	1669	360	45	170	C8H10O2S1	2,4-DIMETHOXYTHIOPHENOL	18906-37-1	
2742	1737	2 445				UNKNOWN BP 174		
2864	1789	71 005	90	228	C14H28O2	TETRADECANOIC ACID	544-63-8	
2898	1804	54 077	97	213	C10H15N1O2S1	BENZENESULFONAMIDE, N-BUTYL-	3622-84-2	
2991	1843	5 185	71	242	C15H30O2	PENTADECANOIC ACID	1002-84-2	
3013	1853	89						Galaxolide
3019	1856	1 082	48	194	C8H10N4O2	CAFFEINE	58-08-2	
3747	2166	724	46	311	C21H45N1	1-HEPTANAMINE, N,N-DIHEPTYL-	2411-36-1	BP 226
3785	2184	213	30	276	C17H24O3	PROPENOIC ACID, 3-[3,5-DI-T-BUTYL-4-HYDROXYPHENYL]-		



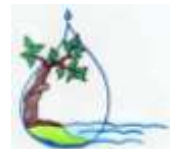
3948	2253	<i>401</i>	39	284	C20H28O1	ABIETA-8,11,13-TRIEN-7-ONE		Juniperus leave compound
4043	2293	<i>677</i>	54	236	C15H12N2O1	CARBAMAZEPINE	298-46-4	
4153	2340	<i>1 752</i>	40	374	C25H42O2	BENZOIC ACID, OCTADECYL ESTER		Coelution with BP 71
4250	2383	<i>1 057</i>				UNKNOWN BP 308		
4789	2613	<i>1 555</i>	59	426	C26H50O4	DECANEDIOIC ACID, BIS(2-ETHYLHEXYL) ESTER	122-62-3	Bisoflex Plasticizer
4914	2666	<i>35 277</i>	42	506	C35H70O1	18-PENTATRIACONTANONE		
5253	2812	<i>34 534</i>	79	386	C27H46O1	CHOLESTEROL	57-88-5	
5270	2818	<i>2 286</i>	46	388	C27H48O1	EPICHOLESTANOL	516-95-0	Epicoprostanol
5333	2845	<i>2 417</i>	66	472	C31H52O3	ALPHA-TOCOPHEROL-ACETAT (VITAMIN E ACETAT)		
ID limit:80% Int.Ratio:0.70(1.43) 1.0% max.RIC Sens>manual Width:normal								
Values in bold : quantification with a Standard-compound								
Values in <i>italic</i> : semi-quantification (areas ratio with ISTD; Response factor = 1)								



2521	1643	15	57	228	C10H16N2O4	N,N,N',N'- TETRAACETYLETHYLENEDIA MINE	10543-57-4	TAED Peroxide bleach activator for household detergents
2531	1646	7	71	328	C6H3Br3O1	PHENOL, 2,4,6-TRIBROMO-	118-79-6	
2627	1696	58	68	171	C7H9N1O2S1	4-TOLUENESULFONAMIDE	70-5-5-3	
2654	1707	313				UNKNOWN BP 123		
2668	1713	112				UNKNOWN BP 164		
2678	1718	206				UNKNOWN BP 136		
2835	1785	3	3	284	C6H12Cl3O4P1	TRI(2-CHLOROETHYL) PHOSPHATE	115-96-8	
2857	1795	9 601	88	228	C14H28O2	TETRADECANOIC ACID	544-63-8	
2902	1814	7	65	326	C9H18Cl3O4P1	2-PROPANOL, 1-CHLORO-, PHOSPHATE (3:1)	13674-84-5	
2938	1829	15	27	326	C9H18Cl3O4P1	BIS(1-CHLORO-2-PROPYL)(3- CHLORO-1- PROPYL)PHOSPHATE	137909-40-1	
3012	1853	6		258	C18H26O1	CYCLOPENTA[G]-2- BENZOPYRAN, 1,3,4,6,7,8- HEXAHYDRO-4,6,6,7,8,8- HEXAMETHYL-	1222-05-5	Galaxolide
3018	1854	49		194	C8H10N4O2	CAFFEINE	58-08-2	
3023	1858	114		167	C12H9N1	CARBAZOLE	86-74-8	
3068	1884	2 945	76	242	C15H30O2	PENTADECANOIC ACID	1002-84-2	
3189	1936	75	63	234	C16H26O1	PHENOL, 2,4-BIS(1,1- DIMETHYLPROPYL)-	120-95-6	
3204	1944	335				UNKNOWN BP 174		
3766	2184	4 699	32	318	C21H34O2	BENZOIC ACID, TETRADECYL ESTER		or homolog
3963	2268	674	64	304	C20H32O2	BENZOIC ACID, TRIDECYL ESTER		or homolog
4046	2295	9	46	236	C15H12N2O1	CARBAMAZEPINE	298-46-4	
4152	2348	119	58	346	C23H38O2	BENZOIC ACID, HEXADECYL ESTER		or homolog
4333	2427	470	58	346	C23H38O2	BENZOIC ACID, HEXADECYL ESTER		or homolog
4547	2517	2 542	44	361	C24H27N1O2	1,1-DIPHENYL-2-CYANO-2- CARBO-OCTOXY-ACETYLENE		
4949	2690	15 943	49	310	C20H38O2	OCTADECANOIC ACID, ETHENYL ESTER	111-63-7	
5249	2811	125	45	386	C27H46O1	CHOLESTEROL	57-88-5	
ID limit:80% Int.Ratio:0.70(1.43) 1.0% max.RIC Sens>manual Width:normal								
Values in bold : quantification with a Standard-compound								
Values in <i>italic</i> : semi-quantification (areas ratio with ISTD; Response factor = 1)								



Position 9 Soubey								
Aval Moulins	Ret. index	ng	% ID	MW	Formula	Name	n°CAS	Comment
Scan #a	nonpolar	(Area)	Fit				Descriptor	
						Identified Compound	ID	
						Tentatively Identified Compound	TIC	
					Unknown		Std area	225 366
697	997	8 985	85	116	C6H12O2	HEXANOIC ACID	142-62-1	
818	1036	424	68	138	C9H14O1	3-CYCLOHEXEN-1-ONE, 3,5,5-TRIMETHYL-	471-01-2	Menthomenthene
830	1039	1 260				UNKNOWN BP 43		m/z 99
974	1085	6 856	73	130	C7H14O2	HEPTANOIC ACID		
1035	1105	803				UNKNOWN BP 71		m/z 95 110 128 MW 128
1079	1119	238	62	182	C6H15O4P1	TRIETHYL PHOSPHATE	78-40-0	
1116	1130	12 424	84	144	C8H16O2	HEXANOIC ACID, 2-ETHYL-2,6,6-TRIMETHYL-2-CYCLOHEXENE-1,4-DIONE	149-57-5	
1146	1139	11 497	94	152	C9H12O2	UNKNOWN BP 139		4-Oxoisophorone
1224	1165	2 617				UNKNOWN BP 139		m/z 56, 42, 69, 154
1299	1188	79 870				UNKNOWN BP 59		m/z 43 83 101 101 116 141 159
1520	1235	6 113	87	139	C7H9N1O2	1H-PYRROLE-2,5-DIONE, 3-ETHYL-4-METHYL-	20189-42-8	Ethylmethylmaleimide
1486	1253	1 520	57	166	C11H18O1	1-CYCLOHEXENE-1-ACETALDEHYDE, 2,6,6-TRIMETHYL-	472-66-2	
1516	1263	1 985	74	137	C7H7N1O2	1H-PYRROLE-2,5-DIONE, 3-ETHENYL-4-METHYL-	21494-57-5	Methylvinylmaleimide
1611	1295	833	62	117	C8H7N1	1H-INDOLE	120-7-2--9	
1638	1306	232				UNKNOWN BP 166		
1645	1308	64	34	139	C5H5N3O2	2-CARBOXAMIDOPYRAZINE 4-N-OXIDE	768-36-5	
1683	1321	168	31	136	C9H12O1	PHENOL, 2,3,5-TRIMETHYL-	697-8-2--5	or isomer
1717	1332	283				UNKNOWN BP 125		
1727	1336	2 313	44	137	C8H11N1O1	BENZENAMINE, 4-METHOXY-N-METHYL-	5961-59-1	
1742	1341	2 539				UNKNOWN BP 153		m/z 43 125
1775	1352	1 366				UNKNOWN BP 96		m/z 67 68
1853	1379	16 768	84	172	C10H20O2	N-DECANOIC ACID	334-48-5	
1869	1385	3 373	70	198	C10H14O4	FUMARIC ACID, ETHYL 2-METHYLALLYL ESTER		
2015	1435	519	45	192	C7H6Cl2O2	PHENOL, 4,5-DICHLORO-2-METHOXY-	2460-49-3	isomer; Pesticide residue ?
2146	1481	13 467	76	119	C6H5N3	1H-BENZOTRIAZOLE	95-14-7	
2158	1488	850	76	180	C11H16O2	3-TERT-BUTYL-4-HYDROXYANISOLE	121-00-6	
2183	1497	6 021	67	178	C11H14O2	BENZOIC ACID, 4-(1,1-DIMETHYLETHYL)-	98-7-3--7	
2200	1505	40	39	180	C12H8N2	PHENAZINE	92-82-0	Wikipedia Phenazin: Ausgangstoff für Farbstoffe, Pestizide, Riechstoffen, Arzneistoffen
2234	1519	5 143				UNKNOWN BP 161		
2261	1532	1 916	56	180	C11H16O2	2(4H)-BENZOFURANONE, 5,6,7,7A-TETRAHYDRO-4,4,7A-TRIMETHYL-	15356-74-8	
2308	1552	5 029	72	133	C7H7N3	1H-BENZOTRIAZOLE, 5-METHYL-	136-85-6	
2328	1560	1 490				UNKNOWN BP 165		N-compound



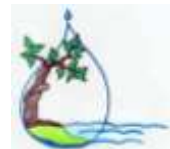
2378	1582	8 039	81	191	C12H17N1O1	DIETHYLTOLUAMIDE	134-62-3	DEET
2411	1596	2 694	55	260	C12H20O6	.BETA.-D-FRUCTOPYRANOSE, 2,3:4,5-BIS-O-(1-METHYLETHYLIDENE)-	20880-92-6	
2434	1605	2 742	52	171	C9H17N1O2	GABAPENTINE	60142-96-3	
2473	1622	1 230	59	184	C9H12O4	PHENOL, 3,4,5-TRIMETHOXY-	642-71-7	Antiarol
2525	1644	3 806	38	228	C10H16N2O4	N,N,N',N'-TETRAACETYLETHYLENEDIA MINE	10543-57-4	TAED Peroxide bleach activator for household detergents
2535	1649	786	45	328	C6H3Br3O1	PHENOL, 2,4,6-TRIBROMO-	118-79-6	
2559	1659	293				UNKNOWN BP 152		
2564	1660	6 793				UNKNOWN BP 122		m/z 164, Coelution with BP 116
2581	1668	1 439	54	206	C12H18N2O1	4'-DIETHYLAMINOACETANILIDE	5326-57-8	???
2644	1695	2 644	66	171	C7H9N1O2S1	BENZENESULFONAMIDE, 4-METHYL-	70-55-3	
2662	1702	2 900				UNKNOWN BP 123		m/z 193
2671	1707	1 813				UNKNOWN BP 164		
2683	1712	8 182				UNKNOWN BP 136		m/z 220
2842	1779	3 742				UNKNOWN BP 174		
3014	1853	143	53	258	C18H26O1	CYCLOPENTA[G]-2-BENZOPYRAN, 1,3,4,6,7,8-HEXAHYDRO-4,6,6,7,8,8-HEXAMETHYL-	1222-05-5	Galaxolide
3026	1859	1 851	49	194	C8H10N4O2	CAFFEINE	58-08-2	
3029	1859	2 239	51	167	C12H9N1	CARBAZOLE	86-74-8	
4058	2300	1 902	49	236	C15H12N2O1	CARBAMAZEPINE	298-46-4	
4107	2322	122				UNKNOWN BP 152		m/z 96 260
4461	2472	1 065				UNKNOWN BP 258		m/z 188 349
4923	2671	24 192	35	394	C27H54O1	14-HEPTACOSANONE	542-50-7	Coelution with BP 267
5254	2812	73 825	78	386	C27H46O1	CHOLESTEROL	57-88-5	
5270	2820	5 204	62	388	C27H48O1	EPICHOLESTANOL	516-95-0	Epicoprostanol
5272	2820	1 665	48	430	C29H50O2	DL-.ALPHA.-TOCOPHEROL	10191-41-0	Vitamine E
5310	2836	4 098	32	398	C28H46O1	ERGOSTA-5,7-DIEN-3-OL, (3.BETA.)-	516-79-0	Brassicosterol
5319	2840	11 692				UNKNOWN BP 183		
5402	2876	1 326	8	400	C28H48O1	CAMPESTEROL	474-62-4	
5526	2928	19 029	34	414	C29H50O1	STIGMAST-5-EN-3-OL, (3.BETA.)-		Beta-Sitosterol
ID limit:80% Int.Ratio:0.70(1.43) 1.0% max.RIC Sens>manual Width:normal								
Values in bold : quantification with a Standard-compound								
Values in <i>italic</i> : semi-quantification (areas ratio with ISTD; Response factor = 1)								



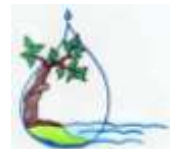
Position 10	Ret. index	ng	% ID	MW	Formula	Name	n°CAS	Comment
Tariche	nonpolar	(Area)	Fit				Descriptor	
Scan #a	Identified Compound			ID				
Tentatively Identified Compound				TIC				
				Unknown	Std area	225 366		
661	985	515	54	116	C6H12O2	HEXANOIC ACID	142-62-1	
818	1036	53	7	138	C10H18	CYCLOHEXENE, 4-METHYL-1-(1-METHYLETHYL)-	500-00-5	Menthomenthene
954	1079	283	48	130	C7H14O2	HEPTANOIC ACID	111-14-8	
1146	1139	1 368	78	152	C9H12O2	2,6,6-TRIMETHYL-2-CYCLOHEXENE-1,4-DIONE	1125-21-9	4-Oxoisophorone
1225	1165	313				UNKNOWN BP 139		m/z 154
1258	1175	1 690	72	144	C8H16O2	OCTANOIC ACID	124-07-2	
1275	1180	56	43	134	C10H14	BENZENE, (1,1-DIMETHYLETHYL)-	98-06-6	
1412	1227	379	37	140	C7H8O1S1	2-ACETYL-5-METHYLTHIOPHENE	13679-74-8	
1428	1232	346	60	139	C7H9N1O2	1H-PYRROLE-2,5-DIONE, 3-ETHYL-4-METHYL-	20189-42-8	Ethylmethylmaleimide, chlorophyll breakdown product
1513	1261	266	72	137	C7H7N1O2	1H-PYRROLE-2,5-DIONE, 3-ETHENYL-4-METHYL-	21494-57-5	Methylvinylmaleimide, chlorophyll breakdown product
1558	1278	7 184	91	158	C9H18O2	NONANOIC ACID	112-05-0	
1612	1295	64	84	117	C8H7N1	1H-INDOLE	120-72-9	
1667	1314	261				UNKNOWN BP 125		m/z 140
1831	1371	3 393	81	172	C10H20O2	N-DECANOIC ACID	334-48-5	
1864	1382	111				UNKNOWN BP 127		
1957	1415	328				UNKNOWN BP 86		
1998	1429	65	38	206	C14H22O1	PHENOL, 2,4-BIS(1,1-DIMETHYLETHYL)-	96-76-4	
2066	1452	103				UNKNOWN BP 152		
2130	1475	522	45	119	C6H5N3	1H-BENZOTRIAZOLE	95-14-7	
2187	1499	38	44	220	C15H24O1	BUTYLATED HYDROXYTOLUENE	128-37-0	
2258	1530	70	27	180	C11H16O2	2(4H)-BENZOFURANONE, 5,6,7,7A-TETRAHYDRO-4,4,7A-TRIMETHYL-	15356-74-8	
2360	1574	11 586	86	200	C12H24O2	DODECANOIC ACID	143-07-7	
2371	1579	317	60	191	C12H17N1O1	DIETHYLTOLUAMIDE	134-62-3	DEET
2408	1594	168				UNKNOWN BP 245		
2534	1648	27	46	328	C6H3Br3O1	PHENOL, 2,4,6-TRIBROMO-	118-79-6	
2657	1701	662				UNKNOWN BP 123		Polyoxygenated compound
2680	1710	339				UNKNOWN BP 136		m/z 220
2740	1735	1 505				UNKNOWN BP 174		
2851	1784	31 176	93	228	C14H28O2	TETRADECANOIC ACID	544-63-8	
2889	1800	17 389	96	213	C10H15N1O2S1	BENZENESULFONAMIDE, N-BUTYL-	3622-84-2	
3018	1854	200	35	194	C8H10N4O2	CAFFEINE	58-08-2	
3025	1858	354	51	167	C12H9N1	CARBAZOLE	86-74-8	
3072	1878	13 991	87	242	C15H30O2	PENTADECANOIC ACID	1002-84-2	
3189	1928	460				UNKNOWN BP 205		
3202	1933	3 058				UNKNOWN BP 174		Coelution with Hexanoate methyl ester
3298	1975	76 631	91	256	C16H32O2	N-HEXADECANOIC ACID	57-10-3	



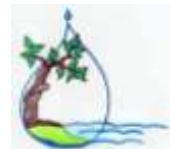
3333	1989	3 749	82	278	C17H26O3	3,5-DI-TERT-BUTYL-4-HYDROXYPHENYLPROPIONIC ACID	20170-32-5	
3361	2002	176	39	228	C11H16O5	FUMARIC ACID, ETHYL TETRAHYDROFURFURYL ESTER		BP 71
3626	2115	457				UNKNOWN BP 174		
3650	2126	28 336	91	282	C18H34O2	9-OCTADECENOIC ACID (Z)-		
3723	2157	6 913	43	255	C16H33N1O1	HEXADECANAMIDE	629-54-9	
3782	2182	549	35	276	C17H24O3	3,5-DI-TERT-BUTYL-4-HYDROXYCINNAMIC ACID	22014-01-3	
4035	2290	1 516	47	324	C21H40O2	4,8,12,16-TETRAMETHYLHEPTADECAN-4-OLIDE	96168-15-9	???
4039	2292	180	87	236	C15H12N2O1	CARBAMAZEPINE	298-46-4	
4251	2383	141				UNKNOWN BP 308		m/z 323
4947	2680	31 797	19	506	C35H70O1	18-PENTATRIACONTANONE	504-53-0	
5254	2812	11 030	75	386	C27H46O1	CHOLESTEROL	57-88-5	
5269	2817	101	54	430	C29H50O2	DL-.ALPHA.-TOCOPHEROL	10191-41-0	Vitamine E
5271	2818	875	71	388	C27H48O1	EPICHOLESTANOL	516-95-0	Episcoprostanol
5312	2836	1 104	67	398	C28H46O1	ERGOSTA-5,7-DIEN-3-OL, (3.BETA.)-	516-79-0	Brassicosterol
5526	2928	2 139	61	414	C29H50O1	STIGMAST-5-EN-3-OL, (3.BETA.)-		Beta-Sitosterol
5691	2999	1 425	81	638	C39H74O6	DODECANOIC ACID, 1,2,3-PROPANETRIYL ESTER	538-24-9	Dynasan 112 Glycerol trilaurate
5835	3060	5 111	56	638	C39H74O6	DODECANOIC ACID, 1,2,3-PROPANETRIYL ESTER	538-24-9	Dynasan 112 Glycerol trilaurate isomer (m/z 411)
ID limit:80% Int.Ratio:0.70(1.43) 1.0% max.RIC Sens>manual Width:normal								
Values in bold : quantification with a Standard-compound								
Values in <i>italic</i> : semi-quantification (areas ratio with ISTD; Response factor = 1)								



Position 11	Ret. index	ng	% ID	MW	Formula	Name	n°CAS	Comment
Ocourt	nonpolar	(Area)	Fit				Descriptor	
Scan #a								
						Identified Compound	ID	
						Tentatively Identified Compound	TIC	
						Unknown	Std area	2 188 000
798	1029	108	55	140	C9H16O1	CYCLOHEXANONE, 2,2,6-TRIMETHYL-	2408-37-9	
819	1036	294	79	138	C9H14O1	3-CYCLOHEXEN-1-ONE, 3,5,5-TRIMETHYL-	471-01-2	
874	1053	71	46	138	C9H14O1	2-CYCLOHEXEN-1-ONE, 3,5,5-TRIMETHYL-	78-59-1	Isophorone or isomer
922	1069	82				UNKNOWN BP 124		m/z 91
940	1075	13				UNKNOWN BP 124		
960	1082	12	59	124	C7H8O2	PHENOL, 2-METHOXY-		
982	1089	158	73	130	C7H14O2	HEPTANOIC ACID		
1036	1107	370				UNKNOWN BP 71		m/z 43 95 110 128
1074	1120	32	58	138	C9H14O1	2-CYCLOHEXEN-1-ONE, 3,5,5-TRIMETHYL-	78-59-1	Isophorone or isomer
1135	1140	1 871	88	144	C8H16O2	HEXANOIC ACID, 2-ETHYL-	149-57-5	
1147	1145	2 055	95	152	C9H12O2	2,6,6-TRIMETHYL-2-CYCLOHEXENE-1,4-DIONE	1125-21-9	4-Oxoisophorone
1226	1171	546				UNKNOWN BP 139		m/z 56, 42, 69, 154
1275	1188	267	87	134	C9H10O1	ETHANONE, 1-(4-METHYLPHENYL)-	122-00-9	See synonyms
1301	1197	9 225				UNKNOWN BP 59		acidic compound
1437	1244	980	87	139	C7H9N1O2	1H-PYRROLE-2,5-DIONE, 3-ETHYL-4-METHYL-	20189-42-8	Ethylmethylmaleimide, chlorophyll breakdown product
1453	1249	337				UNKNOWN BP 43		m/z 123 166
1487	1260	277	70	166	C11H18O1	1-CYCLOHEXENE-1-ACETALDEHYDE, 2,6,6-TRIMETHYL-	472-66-2	
1520	1272	246	71	137	C7H7N1O2	1H-PYRROLE-2,5-DIONE, 3-ETHENYL-4-METHYL-	21494-57-5	Methylvinylmaleimide
1608	1302	3 329	91	158	C9H18O2	NONANOIC ACID	112-05-0	
1613	1304	302	68	117	C8H7N1	1H-INDOLE	120-72-9	
1639	1313	115				UNKNOWN BP 166		m/z 123
1685	1330	8				UNKNOWN BP 121		MW 136
1726	1343	153				UNKNOWN BP 125		m/z 96
1735	1346	128	54	137	C8H11N1O1	PHENOL, 4-AMINO-2,5-DIMETHYL-	3096-71-7	
1769	1357	404	44	137	C8H11N1O1	2-METHOXY-6-METHYLANILINE	50868-73-0	
1783	1362	194				UNKNOWN BP 159		m/z 96 67 68 117 145
1813	1372	149	4	166	C10H14O2	2-CYCLOHEXEN-1-ONE, 3-ACETYL-5,5-DIMETHYL-	77822-65-2	
1863	1390	2 341	87	172	C10H20O2	N-DECANOIC ACID	334-48-5	
1879	1395	593				UNKNOWN BP 127		
1884	1398	18				UNKNOWN BP 110		Coelution with BP 127
1894	1401	59	39	206	C13H18O2	BENZENEACETIC ACID, 4-(1,1-DIMETHYLETHYL)-, METHYL ESTER	3549-23-3	Coelution with BP 137 and BP 95
1908	1405	318				UNKNOWN BP 122		
1943	1418	150	60	226	C14H26O2	2,4,7,9-TETRAMETHYL-5-DECYN-4,7-DIOL	126-86-3	Surfynol 104



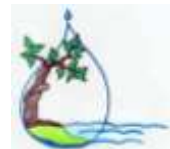
2069	1461	101				UNKNOWN BP 152		
2133	1486	111	69	208	C13H20O2	3-BUTEN-2-ONE, 4-(2,2,6-TRIMETHYL-7-OXABICYCLO[4.1.0]HEPT-1-YL)-	23267-57-4	
2155	1495	889	64	133	C9H11N1	1H-INDOLE, 2,3-DIHYDRO-4-METHYL-	62108-16-1	Coelution with Benzotriazole
2159	1497	1 153	70	119	C6H5N3	1H-BENZOTRIAZOLE	95-14-7	
2187	1510	182	46	220	C15H24O1	PHENOL, 4,6-DI(1,1-DIMETHYLETHYL)-2-METHYL-	616-55-7	BHT
2263	1541	503				UNKNOWN BP 111		m/z 109
2322	1566	659	73	133	C7H7N3	1H-BENZOTRIAZOLE, 4-METHYL-	29878-31-7	
2383	1592	2 876	88	191	C12H17N1O1	DIETHYLTOLUAMIDE	134-62-3	DEET
2385	1594	8 719	80	200	C12H24O2	DODECANOIC ACID	143-07-7	
2414	1606	620	65	260	C12H20O6	.BETA.-D-FRUCTOPYRANOSE, 2,3:4,5-BIS-O-(1-METHYLETHYLIDENE)-	20880-92-6	
2442	1617	377	62	171	C9H17N1O2	GABAPENTINE	60142-96-3	
2482	1635	80	68	184	C9H12O4	PHENOL, 3,4,5-TRIMETHOXY-	642-71-7	Antiarol
2502	1644	601				UNKNOWN BP 167		
2528	1655	307						TAED
2538	1658	131	56	328	C6H3Br3O1	PHENOL, 2,4,6-TRIBROMO-	118-79-6	See also synonyms and isomers; http://www.chm.bris.ac.uk/motm/tribromophenol/tbp.htm
2561	1669	84				UNKNOWN BP 152		BP 116 BP 108
2567	1671	1 387				UNKNOWN BP 122		m/z 164
2584	1678	232				UNKNOWN BP 191		m/z206
2653	1708	56				UNKNOWN BP 207		
2667	1714	333				UNKNOWN BP 123		
2675	1717	447				UNKNOWN BP 164		
2688	1722	1 739				UNKNOWN BP 136		m/z 220 205
2700	1728	45				UNKNOWN BP 164		
2719	1736	265	54	242	C15H18O1Si1	1-DIMETHYLPHENYLSILOXY-3-METHYLBENZENE		
2748	1749	632				UNKNOWN BP 174		Tailing
2781	1763	224				UNKNOWN BP 153		m/z 135
2847	1791	1 009				UNKNOWN BP 174		BP 135 BP 192
2878	1803	8 658	93	228	C14H28O2	TETRADECANOIC ACID	544-63-8	
2916	1821	13 586	92	213	C10H15N1O2S1	BENZENESULFONAMIDE, N-BUTYL-	3622-84-2	
2924	1824	124				UNKNOWN BP 185		N-compound, aromatic and 2 times chlorinated
2950	1835	74	54	326	C9H18Cl3O4P1	BIS(1-CHLORO-2-PROPYL)(3-CHLORO-1-PROPYL)PHOSPHATE	137909-40-1	
2980	1847	9 986	79	270	C17H34O2	I-PROPYL 12-METHYL-TRIDECANOATE		
3012	1851	34	71	258	C18H26O1	CYCLOPENTA[G]-2-BENZOPYRAN, 1,3,4,6,7,8-HEXAHYDRO-4,6,6,7,8,8-HEXAMETHYL-	1222-05-5	Galaxolide
3032	1869	1 321	45	194	C8H10N4O2	CAFFEINE	58-08-2	
3034	1871	9 327	70	167	C12H9N1	9H-CARBAZOLE		
3039	1872	37	42	258	C18H26O1	7-ACETYL-6-ETHYL-1,1,4,4-TETRAMETHYLTETRALIN	88-29-9	Tonalide



3074	1888	653	70	205	C15H11N1	2-PROPENENITRILE, 3,3-DIPHENYL-	3531-24-6	
3092	1896	5 091	87	242	C15H30O2	PENTADECANOIC ACID	1002-84-2	
3100	1899	614				UNKNOWN BP 82		m/z 95 278 aliphatic
3113	1904	2 441	70	256	C17H36O1	N-HEPTADECANOL-1	1454-85-9	or homolog
3132	1913	105	42	235	C15H25N1O1	2-DIETHYLAMINOMETHYL-1-PHENYL-BUTAN-1-OL		
3199	1941	3 661				UNKNOWN BP 205		
3215	1947	754				UNKNOWN BP 174		m/z 286
3333	1997	42 740	89	256	C16H32O2	N-HEXADECANOIC ACID	57-10-3	
3515	2075	8 562	24	270	C17H34O2	HEPTADECANOIC ACID	506-12-7	
3588	2107	5 871				UNKNOWN BP 174		m/z 127 105
3594	2110	1 023	73	296	C20H40O1	PHYTOL	150-86-7	or homolog MW 272
3611	2116	648	60	222	C10H10N2O4	6,7-DIMETHOXY-1,4-DIHYDRO-2,3-QUINOXALINEDIONE	05/02/4784	or similar.Drug intermediate : http://www.chemwill.com/Pharmalintermediate/4784-02-5.html
3635	2127	885				UNKNOWN BP 174		m/z 314
3678	2146	39 590	74	282	C18H34O2	CIS-13-OCTADECENOIC ACID	13126-39-1	
3707	2158	95	25	272	C18H24O2	1-PHENANTHRENECARBOXYLIC ACID, 1,2,3,4,4A,9,10,10A-OCTAHYDRO-1,4A-DIMETHYL-, METHYL ESTER, [1S-(1.ALPHA.,4A.ALPHA.,10A.B.ETA.	2651-34-5	
3726	2166	684				UNKNOWN BP 152		Coelution
3746	2174	1 246	67	255	C16H33N1O1	HEXADECANAMIDE	629-54-9	
3992	2279	539	36	428	C9H15Cl6O4P1	1-PROPANOL, 2,3-DICHLORO-, PHOSPHATE (3:1)	78-43-3	or isomer Celluflex fr-2 or Fyrol fr-2 (https://additives.ulprospector.com/datasheet/e270523/fyrol-fr-2)
4003	2283	1 242				UNKNOWN BP 274		
4072	2313	508	55	236	C15H12N2O1	CARBAMAZEPINE	298-46-4	Coelution Carbamazepine 45%
4255	2391	106				UNKNOWN BP 308		m/z 323
4469	2484	155				UNKNOWN BP 258		m/z 349 188 91
4606	2541	733				UNKNOWN BP 272		m/z 363 188 91
4923	2677	313				UNKNOWN BP 267		m/z 239
5263	2823	41 739	80	386	C27H46O1	CHOLESTEROL	57-88-5	
5274	2828	155	10	388	C27H48O1	CHOLESTAN-3-OL, (3.ALPHA.,5.ALPHA.)-		Epicholestanol
5275	2828	664	65	430	C29H50O2	VITAMIN E	59-02-9	
5314	2845	1 370	15	398	C28H46O1	ERGOSTA-5,22-DIEN-3-OL, (3.BETA.,22E)-		
5406	2884	1 594	44	400	C28H48O1	CAMPESTEROL	474-62-4	



5530	2937	7 383	62	414	C29H50O1	STIGMAST-5-EN-3-OL, (3.BETA.)-	Beta-Sitosterol, Rhamnol; against cholesterol or herat disease http://www.rxlist.com/beta-sitosterol/supplements.htm
5724	3020	13 243	23	638	C39H74O6	DODECANOIC ACID, 1,2,3- PROPANETRIYL ESTER	538-24-9 Very broad peak; Dynasan 112 Laurin Glyceril trilaurate http://www.google.com/patents/US4865851
ID limit:80% Int.Ratio:0.70(1.43) 1.0% max.RIC Sens>manual Width:normal							
Values in bold : quantification with a Standard-compound							
Values in <i>italic</i> : semi-quantification (areas ratio with ISTD; Response factor = 1)							



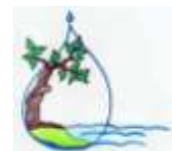
6.6 Screenings GC-MS Résultats PDMS

2_2B_150316_16	Ret. index	ng/L	% ID	MW	Formula	Name	n°CAS	Comment
Ruisseau des Moulins de Soubey	nonpolar	(Area)	Fit				Descriptor	
						Identified Compound	ID	
						Tentatively Identified Compound	TIC	
Scan #a						Unknown		
14	979	2 683				UNKNOWN BP 203		
56	1005	519	43	204	C15H24	BENZENE, 1,3-BIS(1,1-DIMETHYLETHYL)-5-METHYL-	15181-11-0	
103	1033	31	39	188	C12H9CL1	1,1'-BIPHENYL, 4-CHLORO-	2051-62-9	
121	1045	436				UNKNOWN BP 205		
134	1052	1 278	75	202	C14H18O1	1(2H)-NAPHTHALENONE, 3,4-DIHYDRO-3,3,6,8-TETRAMETHYL-	5409-55-2	
155	1065	281	48	222	C12H8CL2	1,1'-BIPHENYL, 2,6-DICHLORO-	33146-45-1	
222	1106	2 724				UNKNOWN BP 162		
228	1109	36	46	193	C6H7N7O1	PYRAZOLO[5,1-C]-AS-TRIAZINE-3-CARBOXYLIC ACID, 4-AMINO-, HYDRAZIDE	16111-78-7	Antibacterial activity https://www.researchgate.net/publication/244585035_Pyridazine_Derivatives_and_Related_Compounds_Part_17_The_Synthesis_of_Some_3-Substituted_Pyridazino3%27_4%273_4pyrazolo5_1-c-124-triazines_and_Their_Antimicrobial_Activity
293	1149	598	75	219	C14H21N1O1	6-ETHOXY-1,2,3,4-TETRAHYDRO-2,2,4-TRIMETHYLQUINOLINE	16489-90-0	Cancerogen ? https://ntp.niehs.nih.gov/results/pubs/longterm/reports/longterm/tr400499/abstracts/tr456/index.html
343	1179	650	51	222	C12H8CL2	1,1'-BIPHENYL, 2,6-DICHLORO-	33146-4-5-1	
344	1180	650	72	217	C14H19N1O1	QUINOLINE, 6-ETHOXY-1,2-DIHYDRO-2,2,4-TRIMETHYL-	91-53-2	
379	1202	625	62	217	C14H19N1O1	QUINOLINE, 6-ETHOXY-1,2-DIHYDRO-2,2,4-TRIMETHYL-	91-53-2	Ethoxyquine; Antioxidant EC; Dawe's nutrigard; Antioxidant for Rubber, but also for animal feed (see farmed fish) http://downloads.hindawi.com/journals/ijfs/2013/585931.pdf
392	1211	982	65	234	C15H22O2	3,5-DI-TERT-BUTYL-4-HYDROXYBENZALDEHYDE	1620-98-0	
402	1217	532				UNKNOWN BP 74		
529	1301	1 705	58	220	C15H24O1	BUTYLATED HYDROXYTOLUENE	128-37-0	
550	1314	394	60	302	C15H26O6	TRIBUTYRIN	60-01-5	Futtermittelzusatzstoff https://de.wikipedia.org/wiki/Tributters%C3%A4ureglycerinester
603	1350	24	32	290	C12H6Cl4	BIPHENYL, 2,4,4',5-TETRACHLORO-	32690-93-0	
685	1403	31 187	98	268	C17H32O2	METHYL HEXADEC-9-ENOATE	10030-74-7	



727	1430	12 994	93	270	C17H34O2	HEXADECANOIC ACID, METHYL ESTER	112-39-0	
747	1444	1 486	78	230	C13H26O3	METHYL ESTER OF 3-HYDROXY-DODECANOIC ACID		
793	1475	1 410	1	232	C15H20O2	EUDESMA-5,11(13)-DIEN-8,12-OLIDE		
810	1489	316	52	324	C12H5Cl5	2,3,3',5,6-PENTACHLORO-1,1'-BIPHENYL	74472-36-9	
974	1622	264	58	290	C12H6Cl4	BIPHENYL, 2,4,4',5-TETRACHLORO-	32690-93-0	
1058	1691	641	71	242	C16H34O1	1-HEXADECANOL	36653-82-4	
1070	1701	3 508	88	294	C19H34O2	9,12-OCTADECADIENOIC ACID, METHYL ESTER	2462-85-3	
1088	1715	11 304	94	296	C19H36O2	9-OCTADECENOIC ACID (Z)-, METHYL ESTER	112-62-9	
1100	1726	7 788	95	296	C19H36O2	11-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER	52380-33-3	
1133	1753	661	48	247	C13H17N3O2	5H-PYRROLO[1,2-A]AZEPINE-1-CARBOXYLIC ACID, 2-AMINO-3-CYANO-6,7,8,9-TETRAHYDRO-, ETHYL ESTER		Pharma
1166	1779	652	65	282	C18H34O2	9-OCTADECENOIC ACID (Z)-		
1185	1795	4 562						chlorinated compound
1207	1812	53	19	358	C12H4Cl6	2,3,3',4,5,5'-HEXACHLORO-1,1'-BIPHENYL	39635-35-3	
1239	1839	205	62	324	C12H5Cl5	1,1'-BIPHENYL, 2,3,3',4,4'-PENTACHLORO-	32598-14-4	
1310	1897	174				UNKNOWN BP 383		MW 383
1399	1969	538	59	262	C17H26O2	METHYL 6,9,12,15-HEXADECATETRAENOATE		
1411	1980	4 203	71	316	C21H32O2	CIS-5,8,11,14,17-EICOSAPENTAENOIC ACID, METHYL ESTER		
1677	2196	131				UNKNOWN BP 219		
1772	2275	1 607	65	342	C23H34O2	METHYL 4,7,10,13,16,19-DOCOSAHEXAENOATE		
1806	2301	184	3	426	C12H2Cl8	1,1'-BIPHENYL, 2,2',3,4,4',5,6,6'-OCTACHLORO-	74472-52-9	
1841	2331	245				UNKNOWN BP 287		MW 358
1947	2417	674	49	300	C20H28O2	2(1H)-PHENANTHRENONE, 3,4,4A,9,10,10A-HEXAHYDRO-6-HYDROXY-1,1,4A-TRIMETHYL-7-(1-METHYLETHYL)-, (4AS-TRANS)-	472-37-7	Hinokione Antibacterial and Antifungal http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-97072004000200010
2072	2519	3 147	41	328	C22H32O2	DOCONEXENT	6217-54-5	In fish oil; https://en.wikipedia.org/wiki/Docosahexaenoic_acid
2908	3202	54 596	58	386	C27H46O1	CHOLESTEROL	57-88-5	
3059	3325	3 191	35	400	C28H48O1	CAMPESTEROL	474-62-4	
2917	3209	640	12	388	C27H48O1	EPICHOLESTANOL	516-95-0	
ID limit:80% Int.Ratio:0.70(1.43) 1.0% max.RIC Sens>manual Width:normal								
Values in bold : quantification with a Standard-compound								
Values in <i>italic</i> : semi-quantification (areas ratio with ISTD; Response factor = 1)								

Parmi les substances détectées on trouve plusieurs composés antibactériens voir même antiviraux, qu'on ne retrouve nulle part ailleurs. Ils doivent être attribués à l'exploitation de la pisciculture, puisque certains font partie d'additifs fourragers pour les poissons.



On remarquera aussi la présence de PCBs sous forme de traces. Cela veut dire que les sédiments du karst alimentant le Ruisseau des Moulins est saturé de ces substances, ou qu'un site contaminé en émet encore. On peut penser qu'à chaque évènement de crue, une partie de ces sédiments sont transférés vers le Doubs.

6.7 Colonisation des capteurs

Stations	Nom de la station	colonisé	sangsue	non col.	org transp	Benthos	Stations	2 sem.	4 sem.	Pyrréth.
CHEMCATCHER							PDMS	colonisé	colonisé	pg/L
1	Pont de Morteau		x	x			1	(x)	x	3 764
2	Saut du Doubs			x						
3	La Roche Plate		x	x	x					
4	Pont de Biaufond (Douanne)	xx				x				
5	Source de Biaufond (La Ronde)		x	x						
6	Les Sarrasins	x			x					
	Doubs Theusseret (amont source)						2		xxx	5 187
7	Source du Theusseret			x			3		x	192
8	Doubs Theusseret (aval source)		x	(x)	x					
	Moulin du Plain						4	x	xxx	6 514
	Bief de Fuesse						5		(x)	89 630
	Soubey Ruisseau des moulins (aval pisciculture)						7	x	xx	460
9	Doubs Soubey (aval STEP et pisciculture)	xxx	x				6	x	xxx	5 373
10	Tariche			(x)						
11	Ocourt			(x)			8	x	xx	4 776

Légende:

- xxx très colonisé
- x peu colonisé
- (x) très peu colonisé

Il est très fréquent que les capteurs exposés sur une longue durée soient colonisés par divers organismes. L'investigation de ces organismes n'entraîne pas dans le cadre de notre étude. Cependant le tableau ci-dessus qui récapitule les observations faites sur les capteurs montre une diversité de colonisations très frappante.

Certaines stations ne sont pas colonisées, pourquoi ? Il faut aussi tenir compte du fait qu'au Saut du Doubs et à Tariche les capteurs n'ont eu une exposition que de 7 jours.

Est-ce que les stations très peu ou pas colonisées montrent une certaine toxicité ? Bief de Fuesse, clairement oui. Theusseret ? Morteau, oui (grande concentration de Cyperméthrine).

Bien des questions qui mériteraient réponse, de la part de spécialistes



7 RÉSUMÉ DES CONSTATATIONS ET COMPARAISON GÉNÉRALE AVEC ÉTUDES PRÉCÉDENTES

Quel rôle jouent les retenues d'eau vis-à-vis de la qualité de l'eau de la rivière ?

Les retenues du Lac de Bret, de Moron, de Biaufond (Refrain), vis-à-vis des micropolluants anthropogènes ont une action de réduction des concentrations, probablement en partie due à des phénomènes d'anoxie en période estivale.

Est-ce que la mesure de la micropollution peut-elle aider à apprécier les phénomènes d'eutrophisation dans le Doubs ?

Quelques micropolluants typique du métabolisme des algues donnent des indications sur le développement algal dans les retenues. La présence d'acides organiques montre une action intense de biodégradabilité dans le milieu aquatique observé, tout au long du profil.

Se trouvent-ils des tronçons dont la mauvaise qualité chimique pourrait constituer un effet de barrage pour la migration des poissons ?

Le profil des micropolluants caractéristiques tiré des analyses en Screening GC-MS, montre que la station de Soubey est particulièrement contaminée par des intrants d'effluents urbains et industriels, au point d'influencer la qualité du Doubs de manière forte. Bien que selon les études de Boismartel et Bonnaire, les habitats de cet endroit seraient morphologiquement adaptés, il est étonnant de constater que la présence de l'Apron, pourtant pas très loin à l'aval, ne s'y fait pas sentir. Les teneurs en résidus médicamenteux ou autres micropolluants n'expliquent pas à elles seules une action toxique sur la faune aquatique, en l'état des connaissances actuelles. Que l'Apeon essaie de remonter jusqu'à Soubey, la présence d'un Apron au pont de Soubey en 2012 et à Lobchez autrefois le démontre.

Quel est le niveau de contamination chronique de base dans le Doubs ?

Contrairement aux analyses officielles, la contamination mesurée est plus diversifiée, et permet de catégoriser les tronçons observés de manière différenciée : des arrivées d'effluents urbains sont importants à l'amont de la Roche Plate (La Chaux-de-Fonds ?), des effluents industriels et urbains sont plus important que la part agricole à l'aval de Soubey (Eaux usées de Goumois, STEP de Goumois, France, STEP d'Indevillers, STEP de Soubey, STEPs de Montfaucon et Les Enfers constituent la pression à cet endroit.

En ce qui concerne les **pesticides**: il semble que le bassin versant à l'amont de la Roche Plate et le sous bassin à l'amont du Theusseret soient plus impactants que le Clos du Doubs pour ce qui est de la pollution de base résiduelle que le Clos du Doubs jusqu'à Ocourt. Cet état de fait n'est peut-être pas représentatif d'autres périodes dans l'année (pluies).

Les intrants agricoles caractérisés par le cholestérol (engrais de ferme) sont prépondérants à la station d'Ocourt, ils prennent le dessus par rapport aux eaux usées, pourtant aussi présentes.

Pyrréthroïdes : dans le Bief de Fuesse la présence de ces micropolluants sont peut-être à cause de la disparition dans ce ruisseau des macroinvertébrés, la scierie d'Indevillers est suspectée. Une grosse pollution à la cyperméthrine est détectée à la station de Morteau (**1,5 x la norme**), juste à l'aval d'un gros dépôt de bois. La présence de propiconazole et de tébuconazole (Bief de Fuesse, Doubs et Source Theusseret, Doubs au Moulin du Plain, Ruisseau des Moulins de Soubey, Doubs aval Soubey, Ocourt), pesticides accompagnant la cyperméthrine dans le Xylophène, fait penser à la présence de cette dernière, étant donné que le seuil de détection pour celle-ci n'est pas encore



suffisant pour atteindre le seuil de toxicité chronique qui n'est que de 80 pg/L. L'ensemble des scieries recensées sur le Plateau de Maîche et des Franches-Montagnes pourraient concernées par ces micropolluants. De sûr pour l'instant seulement Morteau et Indevillers.

La présence de PCBs sous forme de traces est détectée presque partout !!! Rappelons que ces micropolluants ont une action immunotoxique.

Est-ce que les phénomènes d'autoépuration sont-ils suffisants pour parer aux contaminations dérangeantes ?

Les exemples de La Roche Plate, de Soubey et de Saint-Ursanne montrent que l'autoépuration est contrecarrée à ces endroits, du moins sur certains tronçons suffisamment significatifs en longueur pour qu'ils constituent un barrage chimique pour les Aprons (peut-être une des explications pour laquelle les colonies d'Aprons demeurent contingentées entre Soubey et Saint-Ursanne (à Tariche la situation des pesticides p.ex. est meilleure).

Qu'en est-il de la micropollution des petites STEPs et de pisciculture ?

Le cas de Soubey aval est la démonstration que plusieurs petites STEPs peuvent impacter ensembles de manière violente un tronçon important pour l'habitat potentiel de l'Apron (d'autre part l'état de fonctionnement de ces STEPs n'est pas optimal selon nos informations en ce qui concerne la pollution carbonée). Il faut sérieusement se poser la question dans notre cas si la grandeur de la STEP n'est que le critère déterminant pour l'élimination des micropolluants.

Est-il suffisant de ne mesurer la micropollution qu'aux endroits dédiés à la modélisation de l'OFEV ?

La diversité des tronçons étudiés quant à leur qualité en micropolluants d'une part, et la lutte pour améliorer la qualité tronçon par tronçon, militent en faveur d'une division encore plus fine, afin de mieux définir les sources de pollution et y remédier.

La méthode employée (capteurs passifs et élargissement du spectre analytique) est-elle pertinente pour la compréhension qualitative du profil du Doubs ? Qu'est-ce que cette méthodologie apporte ?

Oui, c'est la seule méthode pour embrasser une vue plus importante de la présence de micropolluants et en permettre l'interprétation. Elle permet aussi de prendre connaissance du bruit de fonds de la micropollution du Doubs, de son bassin versant karstique et alluvial, et d'en promouvoir un monitoring. En effet nous n'avons aucune idée de la progression de la contamination dans les sols et les systèmes karstiques qui impacte quotidiennement l'eau du Doubs. Il serait temps de commencer à l'investiguer systématiquement.

Quel est l'effet du projet de turbinage des eaux usées de La Chaux-de-Fonds ?

Il existe un **projet de turbinage** des eaux usées épurées de la STEP La Chaux-de-Fonds qui prévoit d'acheminer celle-ci par une conduite forcée directement au Doubs, sans plus passer par le karst. Il faut être conscient que pour les périodes d'étiage le karst contribue à une certaine autoépuration des micropolluants, que l'on constate dans cette étude. L'exécution d'un tel projet de turbinage viendrait à accélérer en période sèche le transfert rapide de ces micropolluants vers le milieu qu'on veut protéger. Ce projet est donc dépendant d'un traitement préalable efficace des micropolluants à la STEP de La Chaux-de-Fonds.

Nécessité d'investigations complémentaires

Monitoring de la qualité des eaux en d'autres périodes hydrologiques, monitoring Roche Plate - Biaufond pour mieux connaître l'impact réel de la STEP de la Chaux-de-Fonds, par exemple.



Notre étude s'est concentrée sur la qualité des eaux en période sèche. Elle a montré la présence de nombreux micropolluants, dont certains ne devraient plus être présents. Il est fort probable que cela soit dû en partie à un équilibre entre la partie contenue dans les sédiments de la rivière et son eau. Il est donc très important de poursuivre systématiquement l'étude des sédiments de manière approfondie. Rappelons que l'étude Fischnetz, avec les moyens de l'époque avait déjà mis en lumière plusieurs problèmes. Aujourd'hui les techniques analytiques ont évolué et permettront une meilleure détection dans son ensemble.

De même une étude hydrobiologique systématique et dans le détail devrait être entreprise, qui dépasserait le stade actuel des connaissances acquises au moyen d'IBGN, technique finalement pas assez fine pour apprécier correctement l'état biologique de la rivière, et fermement contestée par les spécialistes. Ces indices donnent de bonnes notes pour l'ensemble du parcours du Doubs, et ne reflètent ni les constatations de notre étude sur la qualité des eaux, ni celles des pêcheurs, qui ne trouvent plus les invertébrés nécessaires pour leur activité propre.

Sur le tronçon Theusseret – Aval Soubey, il est nécessaire de rechercher à mieux expliquer les causes de la détérioration de la qualité du Doubs, et de challenger une augmentation du domaine habité de l'Apron. Cela touchera des efforts dans les secteurs agricole, urbains (STEPS) et industriels (traitement du bois, pisciculture)

Il est surtout nécessaire d'empoigner le problème par les deux bouts, soit intrants / sortants, puisque la fonction transfert joue un rôle important : charges potentielles (modélisation) versus observations de la qualité réelle du Doubs. Les priorités d'action de suppression de sources polluantes ne sont à fixer qu'après avoir pris connaissance de ces deux aspects, car dans la fonction transfert dans un système karstique peuvent se présenter des conditions de stockage à longue comme à courte durée, avec un potentiel de restitution parfois très impactant pour le cours d'eau. Sur ce point de vue la modélisation MODIFUS proposée par l'OFEV, n'est pas suffisante.

L'évaluation et le monitoring de la qualité des eaux du Doubs devrait profiter d'un système pluridisciplinaire d'indices très efficaces: micropollution locale (tronçons caractéristiques), faune macrozoobenthique spécifique pour des tronçons, observations pertinentes des odonates selon le système RhoMéo⁷¹.

Les lacunes de connaissances dans le système karstique local et régional sont à combler. Le système de surveillance hydrologique actuel ne permet pas d'apprécier et de quantifier les apports des affluents ou des sources karstiques les plus importants, d'où une difficulté de quantifier les flux de pollution à leur juste valeur.

8 PROPOSITIONS D' ACTIONS ET DE MESURES (PNA)

Le Plan d'Actions National prévoit pour l'instant deux thèmes d'action :

- A) Amélioration de la qualité physico-chimique des eaux
- B) Amélioration de la qualité des milieux

Les travaux de Maxime Boismartel sous mandat de Pro Natura ont touché ces deux thèmes sous les angles, d'une part des macro-pollutions agricoles dans le Clos du Doubs (apports en nutriments), et d'autre part d'un effort de

⁷¹ Indicateurs RhoMéo: Intégrité du peuplement d'odonates. L'indicateur proposé s'appuie sur la comparaison, à l'échelle d'une zone humide, du peuplement odonatologique observé au peuplement attendu. Seules les espèces présentant un fort lien avec les habitats aquatiques présents sont intégrées dans la construction de l'indicateur. L'écart entre les états observés et attendus constitue une estimation du degré d'intégrité du peuplement. L'analyse de l'écologie des taxons manquants ou inattendus permet de formuler des hypothèses quant aux facteurs expliquant cette altération. <http://www.rhomeo-bao.fr/?q=indicateurs>



meilleure compréhension de l'habitat de l'Apron. Maxime Boismartel propose des actions spécifiques à prendre en compte dans le PNA, sous forme de fiches.

Nous soutenons sans restriction, les conclusions et demandes d'action exprimées dans ces fiches.

En particulier les constats de notre étude sur les pesticides supportent pleinement les fiches no 1 et 2⁷², concernant le développement d'une production agricole respectueuse de la ressource en eau dans le bassin versant du Doubs. Les efforts sont à faire de part et d'autre de la frontière Franco-Suisse. L'apparition soudaine d'un grand nombre de molécules à certains endroits comme à l'aval de la chute du Theusseret, par exemple, demande à ce que son origine soit élucidée soigneusement.

Si la fiche no 2 demande une réduction des pollutions agricoles diffuses dans le bassin versant du Doubs, on portera néanmoins aussi attention à de possibles apports assez ponctuels. En effet on peut se poser la question: comment expliquer l'absence d'Aprons entre le Got Griat et Saint-Ursanne par exemple ? N'y aurait-il pas un apport agricole intensif dans ce secteur ? De même à l'amont du Pont d'Ocourt. A vérifier soigneusement.

La dynamique des macro-pollutions n'est pas identique avec celle des micropolluants dont la composante rétention dans les sols et dans le **karst** lent assure un niveau constant de pollution chronique de base. C'est ce niveau qui a été mesuré dans la campagne ENVIReau. Il est nécessaire d'ouvrir un volet karst qui permette de faire le point sur son importance tout au long du linéaire compris dans notre étude.

La fiche no3 demande d'améliorer la qualité des rejets urbains et industriels, ce que nous ne pouvons que soutenir avec force. Dans ce domaine l'étude a mis cependant le doigt sur le fait que le tronçon entre le Theusseret et l'aval de Soubey est fortement impacté par de petites STEPs. Aussi cette proposition de la fiche no 3 devrait prendre en compte, que ce n'est pas seulement les grandes STEPs qu'il faut assainir.

A l'évidence l'Axe 6 du PNA ne tient pas compte de l'amélioration de la connaissance de la qualité des eaux, admettant qu'on en connaîtrait assez. Ce n'est pas notre avis. En effet une simple étude comme la nôtre a déjà montré des aspects très importants qui ne pouvaient pas être appréciés par un survol refusant d'entrer dans un certain découpage en tronçons plus caractéristiques des sources de pollutions en présence. L'Axe 6 du PNA doit donc être complété avec un monitoring de la qualité mieux adapté aux possibilités techniques de prélèvement et analytiques actuelles (capteurs passifs). Les connaissances hydrogéologiques locales, doivent impérativement être améliorées; il reste encore trop d'incertitudes sur des diffusions possibles d'effluents urbains, aussi bien suisses que français.

Enfin, on devrait mieux tirer parti de l'évolution des connaissances en matière d'écotoxicologie. Une collaboration intense avec les Centres d'écotoxicologie de l'EAWAG et de l'EPFL, voire de l'Université de Lausanne, permettraient

⁷² BOISMARTEL MAXIME, La Population d'Apron dans le Doubs, Situation de la Population ; Diagnostic qualitatif de l'Habitat de l'Apron ; Plan de Sauvegarde de l'espèce, Étude du Projet Doubs Pro Natura Suisse, 2016; et BOISMARTEL MAXIME, Analyse spatiale agricole du bassin versant du Doubs jurassien, Étude du Projet Doubs Pro Natura Suisse, 2015



d'apporter de manière sensible une composante scientifique de haut niveau qui manque crûment dans les dossiers actuels, sans oublier les instituts français correspondants (p.ex. Labo Chrono-Environnement à l'Université de Franche-Comté à Besançon et Montbéliard). Il est parfaitement clair que la dichotomie entre les constats catastrophique sur les poissons et les excellents indices IBGN, ne pourra pas être comblée avec des techniques analytiques conventionnelles en chimie comme en hydrobiologie, de manière satisfaisante. Dans un système complexe on ne peut pas progresser sans efforts d'observations fines et d'amélioration des pratiques de prélèvement et d'analyse. Les effets cocktails sont à étudier plus profondément, et leur impact sur l'Apron et les autres poissons; une collaboration dans ce domaine avec l'Aquarium de la Citadelle de Besançon, spécialisé dans l'élevage d'Apron devrait être envisagée.

9 CONCLUSIONS

La présente étude est limitée à une situation d'étiage, caractérisant ainsi le flux de base en micropolluants. Les épisodes de pluie viennent parfois diluer cet état, mais aussi le détériorer par des peaks temporaires de pollution, surtout en saison d'application des pesticides. Il est donc nécessaire de poursuivre es observations pour mieux définir ces impacts temporaires.

Un monitoring visant à suivre l'évolution dans le temps du niveau de base devrait être mis en place avec des moyens techniques modernes appropriés.

L'étude a accumulé un très grand nombre de données qui ont déjà permis de faire des observations pertinentes mais tout n'a pas été mis en valeur, il reste de nombreuses questions ouvertes, en particulier sur l'identification locale des sources réelles de pollution, ou sur la toxicité des cocktails de substances trouvées. L'utilisation des connaissances scientifiques (Centres d'Ecotoxicologie, polytechniques et universitaires à Zurich/Dübendorf et Lausanne, Laboratoire Chrono-Environnement à Besançon, Aquarium de la Citadelle de Besançon) est à mettre sur pied par une collaboration intense avec ces instituts.

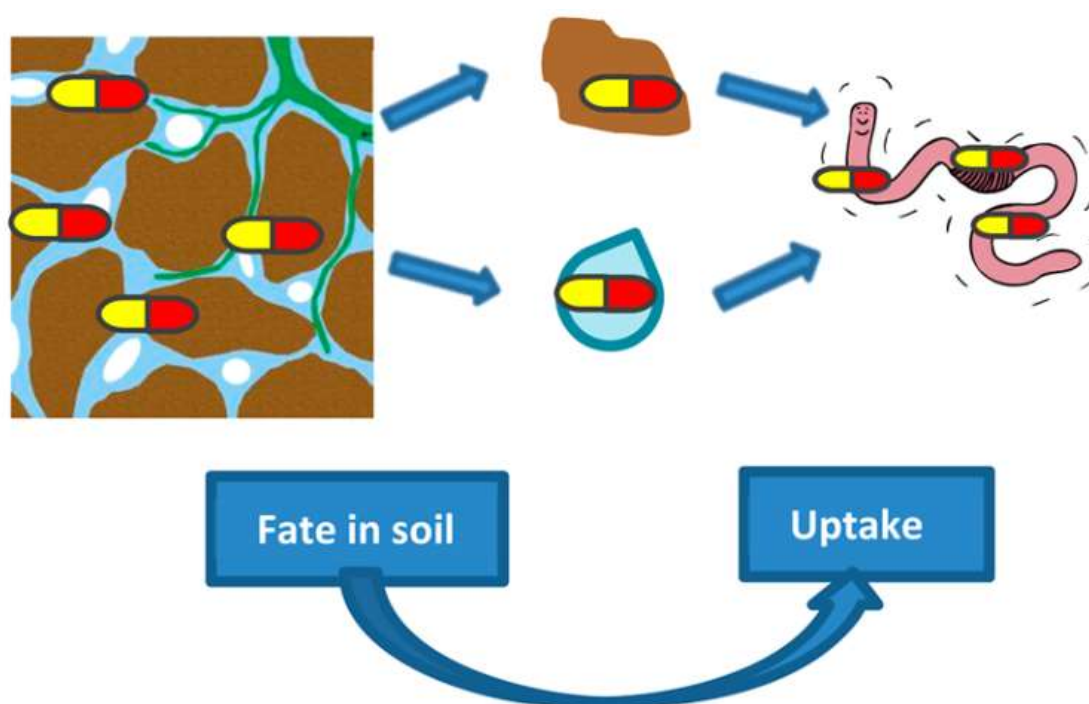
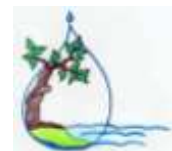


FIGURE 39 : FIGURE SCHÉMATIQUE ET EMBLÉMATIQUE DU STOCKAGE DES MICROPOLLUANTS DANS LE SOL⁷³

La présence constante de molécules qui ne sont plus utilisées ou interdites de longue date dans les eaux du Doubs et dans les sédiments résulte d'un relargage de celles-ci dans les eaux à partir du sol, des sédiments lacustres, karstiques et fluviaux. Ces compartiments n'ont pas été réellement investigués jusqu'à ce jour. Tant les études françaises que suisses mettent le doigt dessus⁷⁴.

On ne peut pas transposer sans autre le modèle de la dégradation du carbone dans les STEPs au processus de disparition des micropolluants dans les eaux de rivières ; alors qu'on peut assister à une minéralisation totale dans les STEPs de certains composés organiques par une biodégradation, une bonne part ne fait que disparaître par simple transformation et sortie de notre champ d'observation en raison d'une fenêtre analytique inadaptée à la détection des produits de transformation. Pour les micropolluants qui nous concernent, une diminution de ceux-ci dans les eaux tout au long du linéaire du cours d'eau est souvent interprétée comme étant le fait d'une autoépuration, sous-entendu que si l'on mesure en fin de parcours une quasi absence de ces micropolluants on pourrait en tirer les conclusions que le Doubs a une telle capacité d'autoépuration et que la qualité de l'eau est finalement bonne. La réalité est qu'un grand nombre de ces micropolluants se sont échappés de l'eau pour venir se fixer et stocker dans les sédiments, la flore aquatique végétale et animale, ainsi que dans le milieu piscicole où ils

⁷³ Fate and Uptake of Pharmaceuticals in Soil-Earthworm Systems, CARTER, LAURA J.; GARMAN, CATHERINE D.; RYAN, JAMES; DOWLE, ADAM; BERGSTROM, ED; THOMAS-OATES, JANE; BOXALL, ALISTAIR B. A., Environmental Science & Technology, Volume48, Issue10, Pages5955-5963, 2014. *Pharmaceuticals present a potential threat to soil organisms, yet our understanding of their fate and uptake in soil systems is limited.*

⁷⁴ Thèse Olivier Adam, Impact des produits de traitement du bois sur les amphipodes *Gammarus pulex* (L.) et *Gammarus fossarum* (K.) : approches chimique, hydro-écologique et écotoxicologique, Université de Franche-Comté, 2008, Besançon; ENVI'LAB & HOLINGER, « Apports vers le Doubs de polluants et nutriments à partir du bassin versant suisse », Bilan des flux, rapport final, 2016



sont transformés, consommés, accumulés, rejetés, etc. Le lieu où l'on constate la disparition des molécules originales dans l'eau ne signifie pas qu'à l'aval de ce point leurs produits transformés ont eux aussi disparu, en fait on n'en sait pas suffisamment pour apprécier l'importance de leur impact. Mais cela représente en tout cas la limite géographique de la totale absorption par l'environnement de leur forme initiale. L'étude que nous avons menée illustre ce processus dans les eaux du Doubs à l'étiage.

Si l'Apron était un organisme sensible à la micropollution⁷⁵, il semble bien qu'il se soit confiné dans des endroits ni trop pollués, ni trop dépollués, toutefois le seuil de Saint-Ursanne constitue une barrière physique absolument importante (le seul jeune Apron observé jusqu'ici se trouvait après la chute⁷⁶), des autres côtés, d'abord à l'aval, la STEP de Saint-Ursanne, dont les effets se font sentir jusqu'au-delà d'Ocourt, en concert avec les micropolluants agricoles, l'Apron soit ne s'y risque pas, soit ne le supporte pas, puis à l'amont du seuil de Saint-Ursanne, il semble bien aussi que la barrière chimique détectée au point 9 (Soubey) barre le passage vers des habitats potentiels autrefois occupés par l'Apron. En effet, il faut bien se représenter qu'entre le Theusseret et Soubey, tant l'agriculture que les effluents urbains locaux, à proximité immédiate du Doubs provoquent une forte pollution dont le point 9 se fait le vibrant témoignage par sa dominance dans les graphiques.

La forte entrée de matières organiques biodégradables favorise la création de zones anoxiques dans l'habitat potentiel de l'Apron vers le point 9⁷⁷.

La pisciculture de Soubey vient enrichir le milieu local de toute une série de molécules antibiotiques et/ou eutrophisante. Il n'est pas impossible qu'elles contribuent à l'effet barrage chimique local suspecté.

L'amélioration de la qualité de l'habitat de l'Apron passe par une lutte contre les éléments qui mettent en danger le système immunitaire de cette espèce. Selon Boismartel : "*La complexité de ce thème réside dans le lien et les enchainements d'effets entre la dégradation de la qualité d'eau provoquant la dégradation de la qualité d'habitat piscicole ayant elles-mêmes pour conséquences la baisse du système immunitaire des poissons ainsi que, parallèlement des conditions favorables au développement des organismes à l'origine des pathologies piscicoles. À la fin de cette succession de détériorations en chaîne, les mortalités massives de poissons des dernières années dues à*

⁷⁵ Il est connu que beaucoup de poissons délaissent volontiers les zones avales immédiates des rejets de STEP, alors pourquoi l'Apron ferait-il exception à ce comportement ? Selon Maxime Boismartel "*Concernant la qualité d'eau, selon GEORGET (2010), l'Apron est la première espèce à avoir disparu suite à des pollutions physico-chimiques de l'eau dans le Guier. L'Apron est sensible aux pollutions chimiques d'origine industrielle, domestique ou agricole. VERNEAUX (1981) attribue à l'espèce une note de polluosensibilité de 3,5 (gamme de 3 à 10), après *Salvelinus fontinalis* et *Thymallus thymallus**" dans BOISMARTEL MAXIME, La Population d'Apron dans le Doubs, SITUATION DE LA POPULATION ; DIAGNOSTIC QUALITATIF DE L'HABITAT DE L'APRON ; PLAN DE SAUVEGARDE DE L'ESPECE, Étude du Projet Doubs Pro Natura Suisse, 2016, p.12

⁷⁶ Actualisation des connaissances sur la population d'Aprons du Rhône (*Zingel Asper*) dans le Doubs franco-suisse, Rapport de stage pour l'obtention de la 2^{ème} année de Master, FLORIAN BONNAIRE, Université François Rabelais, Tours, 2012

⁷⁷ "*Les travaux de BEJEAN (2012) montrent que cette espèce semble sensible aux excès (même faibles) de matières organiques (supporte jusqu'à 0,5 mg/l de nitrites mesuré en bassin artificiel). Un surplus durable peut favoriser le développement de mycoses au niveau des branchies et meurt par asphyxie*" BOISMARTEL MAXIME, La Population d'Apron dans le Doubs, SITUATION DE LA POPULATION ; DIAGNOSTIC QUALITATIF DE L'HABITAT DE L'APRON ; PLAN DE SAUVEGARDE DE L'ESPECE, Étude du Projet Doubs Pro Natura Suisse, 2016, p.12



*la saprolégnirose en sont la résultante. Pour soutenir le système immunitaire des poissons et retrouver un bon état de santé du peuplement piscicole dans le Doubs, il faut, par conséquent, poursuivre en priorité les efforts de reconquête de la qualité d'eau sur l'ensemble du bassin versant.*⁷⁸

Il est impératif de poursuivre de manière systématique et profonde, les investigations sur tous les points suspectés dans ce sous-bassin du Doubs, tant il est clair qu'on ne sait pas encore suffisamment dans le détail quels sont les points à assainir en toute priorité dans ce secteur. L'élargissement de l'habitat de l'Apron en est à ce prix. Les technologies de monitoring de la qualité des eaux doivent être encore nettement améliorées pour faire apparaître, sur le linéaire, de manière claire le comportement de la micropollution transformée. Cet aspect n'a pas été encore suffisamment exploré dans les études de l'EAWAEG sur les cours d'eau suisses, bien que la tendance actuelle de la recherche scientifique y attache de plus en plus d'importance, et fait l'objet de plus en plus de publications.

Si les grandes STEPs de la Chaux-de-Fonds, le Locle, Les Brenets, Villers-le-Lac, doivent indéniablement être améliorées dans leurs rendements, l'étude a montré que les STEPs dans le bassin versant à l'aval de la Combe des Sarrasins participent pour une grande part à la situation inquiétante rencontrée au point 9, et qu'un assainissement seul des STEPs du haut ne sera largement pas suffisant pour régler le problème de l'Apron quant à la qualité des eaux de son habitat actuel et potentiel, en aval de la chute du Theusseret. Il est clair que seul un effort d'amélioration sur toutes les sources de pollutions, agricoles, comme industrielles et urbaines dans ce secteur sera à même de libérer du terrain viable à l'Apron de manière efficace. Le bilan toxique de la mémoire rémanente de l'Etude Fischnetz vient corroborer les constatations dans le linéaire Clos du Doubs⁷⁹.

La lutte contre la saprolégnirose doit être une des actions majoritaires pour la sauvegarde de la population restante de l'Apron.



FIGURE 40 : APRON AFFECTÉ DE LA SAPROLÉGNIOSE (PHOTO THIERRY ARNET, 23 AVRIL 2015, 18:44)⁸⁰

⁷⁸ Voir Fiche n°4 dans BOISMARTEL MAXIME, La Population d'Apron dans le Doubs, SITUATION DE LA POPULATION ; DIAGNOSTIC QUALITATIF DE L'HABITAT DE L'APRON ; PLAN DE SAUVEGARDE DE L'ESPECE, Étude du Projet Doubs Pro Natura Suisse, 2016, p.49

⁷⁹ Tableau 5 de Fischnetz Jura, Rapport Final, Décembre 2004, p. 31-35

⁸⁰ BOISMARTEL MAXIME, La Population d'Apron dans le Doubs, SITUATION DE LA POPULATION ; DIAGNOSTIC QUALITATIF DE L'HABITAT DE L'APRON ; PLAN DE SAUVEGARDE DE L'ESPECE, Étude du Projet Doubs 2016 Pro Natura Suisse, 2016, p.11



La présence dans le Doubs de substances pouvant affecter le système immunitaire des poissons a été montrée par la présente étude⁸¹.

Un tel effort d'actions demandera de renverser nombre de freins, d'abord physiques, puis institutionnels en vue de libérer les fonds nécessaires aux investissements à réaliser dans les plus brefs délais. On ne peut pas se limiter aux grandes infrastructures du bassin amont, **l'Apron est touché aux portes de sa maison actuelle.**

En clair, on se doit de reconsidérer totalement l'importance de la pression polluante du secteur des Franches-Montagnes, du Clos du Doubs, du Plateau de Maîche, sur la moitié supérieure de l'habitat physique de l'Apron qui s'est vu peu à peu forcé de quitter les lieux. Cela est certainement valable tant pour d'autres espèces piscicoles, que pour la faune benthique.

Les Plans d'Actions Nationaux doivent être adaptés à ces conditions environnementales impératives.

Nous insistons pour dire que la présente étude n'est qu'une prise de vue limitée tant en ce qui concerne la période d'observation que pour les nouvelles techniques employées qui n'ont pu être, pour des raisons budgétaires poussées jusqu'à leur potentiel de puissance actuel. La récolte d'informations est cependant déjà dans ce cadre limité, importante. Comme on l'a vu des compléments de connaissances du milieu hydrologique, karstique et écotoxicologique sont encore nécessaires.

ENVIReau

Jean-Louis Walther, ing. dipl. ETHZ, Expert

Courtedoux, le 1^{er} mars 2017

⁸¹ Voir plus haut tribromophenol sous chap. 6.4.1.6



10 BIBLIOGRAPHIE

10.1 ETUDES FÉDÉRALES, CANTONALES ET FRANÇAISES

10.1.1 Confédération Suisse

Confédération suisse, 2010 - « POLYCHLOROBIPHENYLES (PCB) DANS LES EAUX EN SUISSE », 144 P.

Confédération suisse, 2015- « PLAN NATIONAL EN FAVEUR DU DOUBS ET CATALOGUE DE MESURES », 59 + 30p.

ENVI'LAB & HOLINGER, « APPORTS VERS LE DOUBS DE POLLUANTS ET NUTRIMENTS À PARTIR DU BASSIN VERSANT SUISSE », Bilan des flux, rapport final, 2016

OFEV, 17/09, Micropolluants dans les eaux, Evaluation et réduction de la charge polluante des eaux usées urbaines, Berne 2009

OFEV, EAWAG, Micropolluants, Schéma d'évaluation de la qualité des eaux au vu des composés traces organiques issus de l'assainissement communal, 2014

OFEV, Micropolluants dans les cours d'eau provenant d'apports diffus, 2015

OFEV, Etat des Cours d'eau suisses, 2016

10.1.2 Canton de Neuchâtel

Bassin du Doubs Neuchâtelois, Diagnostic pluridisciplinaire des eaux de surfaces, Rapport principal, 17 août 2012, Neuchâtel

10.1.3 Canton du Jura

PÉRIAT, G., DEGIORGI F., LIÈVRE, A., 2003. Contamination en toxiques des cours d'eau jurassiens : Etat initial. Etude de la Fédération cantonale des pêcheurs jurassiens. DMS

Fischnetz Jura, Rapport Final, Décembre 2004, p. 31-35, Hypothèse V-4 : La pollution chimique des eaux est responsable de la dégradation de l'état des biocénoses aquatiques jurassiennes, GUY PÉRIAT, FRANÇOIS DEGIORGI & AMI LIÈVRE

Produits de traitement du bois, Campagne 2009, Olivier Adam et D. Tendall, Canton du Jura, Office de l'Environnement, Présentation en février 2010 au groupe de Travail Qualité des Eaux pour le Plan Sectoriel des Eaux du Canton du Jura

Plan Sectoriel des Eaux, République et Canton du Jura, 33 Cours d'eau, Rapport Phase 1: Etat actuel et déficits, 30 janvier 2012

10.1.4 France

Conseil Général du Doubs et Université de Franche-Comté, 2009 – « ACCUMULATION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES DANS LES SEDIMENTS DE LA RIVIERE DOUBS »

Projet Intégré Doubs Franco-Suisse, Etat des lieux / Diagnostic Bassin Versant, EPTB, Etablissement Public territorial du Bassin, Mai 2011



Le Bief de Fuesse et les produits phytosanitaires de traitement du bois, Thomas Groubatch, Fédération du Doubs pour la Pêche et la Protection du Milieu Aquatique, Beure, Avril 2012

Les micropolluants et pesticides dans les eaux comtoises : un enjeu grave en matière de biodiversité et de santé humaine, GILLES SENÉ, 2014, professeur agrégé, DEA Ecologie végétale, membre de la CPEPESC et du Collectif Loue et rivières comtoises (SOS-LRC)

10.2 ECOTOXICOLOGIE

EAWAG News 73, décembre 2012, Nouvelles méthodes et potentialités d'analyse environnementale

Ecotox Center: Proposals for Acute and chronic Quality Criteria

http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege/index_EN

P.S. Ross, Contaminant-induced immunotoxicity in harbor seals, *Toxicology* (1996), 112 p.157-169

JENNIFER M. KELLER, Investigating the Potential Role of Persistent Organic Pollutants in Hawaiian Green Sea Turtle Fibropapillomatosis, *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, 7807–7816

NORMAN HALDEN, Oral exposure of adult zebrafish (*Danio rerio*) to 2,4,6-tribromophenol affects reproduction, *Aquatic Toxicology*, Amsterdam, 2010

RONEN ZEEV, Anaerobic-aerobic process for microbial degradation of tetrabromobisphenol A, in *Applied and Environmental Microbiology*, Volume66, Issue6, Pages2372-2377, Journal 2000

LEI ZU, Kinetic optimization of biodegradation and debromination of 2,4,6-tribromophenol using response surface methodology, in *International Biodeterioration & Biodegradation*, Elsevier, 2012

10.3 TECHNIQUES D'ANALYSES

Faecal sterols as indicators of sewage contamination in estuarine sediments of the Tay Estuary, Scotland : an extended baseline survey, A. D. REEVES and D. PATTON, *Hydrology and Earth System Sciences*, 9, 81–94, 2005

Thèse Olivier Adam, Impact des produits de traitement du bois sur les amphipodes *Gammarus pulex* (L.) et *Gammarus fossarum* (K.) : approches chimique, hydro-écologique et écotoxicologique, Université de Franche-Comté, 2008, Besançon

L'attrait du prélèvement passif, ETIENNE VERMEIRSSERN, EAWAG News 73, Nouvelles méthodes et potentialités d'analyse environnementale, décembre2012; [http://library.eawag.ch/eawag-publications/EAWAGnews/73F\(2012\).pdf](http://library.eawag.ch/eawag-publications/EAWAGnews/73F(2012).pdf)

Qualitätssicherungskonzept:Analyse von organischen Einzelstoffen sowie von Verbindungs-Screenings in Oberflächen- und Grundwasser sowie Sickerwasser aus Böden, Prof. MICHAEL OEHME, Version 3.2014.

Fate and Uptake of Pharmaceuticals in Soil-Earthworm Systems, CARTER, LAURA J.; GARMAN, CATHERINE D.; RYAN, JAMES; DOWLE, ADAM; BERGSTROM, ED; THOMAS-OATES, JANE; BOXALL, ALISTAIR B. A., *Environmental Science & Technology*, Volume48, Issue10, Pages5955-5963, 2014.

Picogram per liter detections of pyrethroids and organophosphates in surface waters using passive sampling, CHRISTOPH MOSCHET ET AL., EAWAG, *Water Research* 66, 2014, p. 411-422



Low density polyethylene (LDPE) passive samplers for the investigation of polychlorinated biphenyl (PCB) point sources in rivers Estoppey N., Omlin J., Schopfer A., Esseiva P., Vermeirssen E.L.M., Delémont O., de Alencastro L.F., 2015-01. Chemosphere, 118 pp. 268-276.

Evaluation of in-situ calibration of Chemcatcher passive samplers for 322 micropollutants in agricultural and urban affected rivers, CHRISTOPH MOSCHET ET AL., EAWAG, Water Research, Volume 71, 15 March 2015, p. 306-317

Sterols indicate water quality and wastewater treatment efficiency, ELKE S. REICHWALDT et al., Water Research 108 (2017), p. 401-411

10.4 ETUDES SUR L'APRON ET SON HABITAT

VERNEAUX J., 1981. LES POISSONS ET LA QUALITÉ DES EAUX. ANN. SCIENT. UNIV. FRANCHE-COMTÉ. BESANÇON, BIOL. ANIM. 4ÈME SÉRIE 2 : 33-41P.

BOISMARTEL MAXIME, Centre nature les Cerlatez & Université François Rabelais de Tours, 2009 – « ACTUALISATION DES CONNAISSANCES SUR LA POPULATION D'APRONS DU RHÔNE (ZINGEL ASPER) DANS LE DOUBS FRANCO-SUISSE LINÉAIRE DU FUTUR PARC NATUREL RÉGIONAL TRANSFRONTALIER » Rapport de stage de Master

GEORGET M., 2010. CREN - RAPPORT FINAL TECHNIQUE DU PROGRAMME LIFE APRON II, 111 p.

PAUL C & BELBARHI L, 2012. CLONALITÉ DE SAPROLEGNIA PARASITICA, LE PARASITE DES POISSONS DU DOUBS, 12p+annexes

BONNAIRE FLORIAN, Centre nature les Cerlatez & Université François Rabelais de Tours, 2012 – « ACTUALISATION DES CONNAISSANCES SUR LA POPULATION D'APRONS DU RHÔNE (ZINGEL ASPER) DANS LE DOUBS FRANCO-SUISSE LINÉAIRE DU FUTUR PARC NATUREL RÉGIONAL TRANSFRONTALIER » Rapport de stage de Master 2

BOISMARTEL MAXIME, Analyse spatiale agricole du bassin versant du Doubs jurassien, Étude du Projet Doubs Pro Natura Suisse, 2015

BOISMARTEL MAXIME, La Population d'Apron dans le Doubs, Situation de la Population ; Diagnostic qualitatif de l'Habitat de l'Apron ; Plan de Sauvegarde de l'espèce , Étude du Projet Doubs Pro Natura Suisse, 2016

10.5 HYDROLOGIE ET HYDROGÉOLOGIE

Hydrographie et géomorphologie karstique, Doubs (France) et canton du Jura, JEAN-CLAUDE BOUVIER, Porrentruy, 2004

Données de l'Office fédéral de l'environnement, Division Hydrologie, CH-3003 Berne-Ittigen, pour la station de mesure Doubs – Sortie du Lac des Brenets, LH 2247

Données de l'Office fédéral de l'environnement, Division Hydrologie, CH-3003 Berne-Ittigen, pour la station de mesure Doubs – Sortie du La Combe des Sarrasins, LH 2270

Données de l'Office fédéral de l'environnement, Division Hydrologie, CH-3003 Berne-Ittigen, pour la station de mesure Doubs – Ocourt, LH 2210