



MONITORING MULTIMATRICIEL DU BASSIN DE LA BIENNE (2021-2025)

Janvier 2026

Cette étude traite des contaminations du bassin de la Bienne, principal cours d'eau du Haut-Jura. Ces travaux de recherches ont été réalisés par la SAS AnthroPosed sur commande du Parc naturel régional du Haut-Jura. Plusieurs institutions départementales et régionales ont contribué aux financements et aux comités de pilotages

Elie Dhivert, PhD

SAS Anthroposed

Site : www.anthroposed.com

Adresse : 235 route de St Claude
39130 ETIVAL (FR)

Tel : +33 (0)6 88 58 20 30

E-mail : elie.dhivert@gmail.com

Maitre d'ouvrage :

Parc naturel régional du Haut-Jura

Adresse : 29 Le Village
39310 LAJOUX (FR)



Principaux résultats

- Analyse des Eléments Traces Métalliques (ETM), Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) et pharmaceutiques vétérinaires
- Concentrations environnementales ponctuellement supérieures aux seuils d'écotoxicités potentielles
- Présence d'un hot-spot de pollution centré sur Morez pour les ETM et HAPs, réparties de façon plus diffuses à l'échelle du bassin pour les pharmaceutiques vétérinaires
- Variabilité temporelle des niveaux de contamination en lien avec les conditions hydrologique
- Contribution de stocks historiques de contaminants mobilisés au gré des épisodes hydrologiques en complément des sources actuelles

Résumé

Cette étude traite des ETM, HAPs et substances pharmaceutiques vétérinaires dans différentes matrices environnementales du bassin de la Bienne. Ces nouvelles analyses réalisées sur la période 2021-2025 mettent en évidence des pressions écotoxicologiques associées aux contaminants étudiés. Les résultats montrent également disparité de la variabilité temporelle et spatiale des niveaux de contaminations associés aux contributions de sources actuelles et historiques. Un focus particulier est ici porté sur les déstockages de sédiments contaminés, les anciennes décharges, ainsi que les prairies amendées et/ou pâturées pour l'élevage des bovins. Après des décennies d'utilisation, une partie des substances émises dans l'environnement a été stocké dans différents compartiments. Le réservoir sédimentaire et les anciennes décharges ont été étudiés, d'autres stocks restent encore à mieux caractériser comme les sols agricoles ou l'endokarst. Le relargage de ces stocks contribue à la contamination chronique de l'hydrosystème. Dans le contexte karstique du bassin de la Bienne, d'intenses circulations souterraines s'établissent sur de vastes réseaux connectant les zones d'infiltrations à la rivière. Ce contexte hydrogéologique favorise l'apport des contaminants depuis les zones sources jusqu'aux cours d'eau. Les résultats de cette étude montrent également le contrôle exercé par les conditions hydrologiques sur la mobilité des contaminants à l'échelle du bassin. Ces enseignements pourront être réinvesti pour améliorer la gestion des contaminants dans le bassin. Dans un contexte de changement climatique, la disponibilité et qualité de la ressource en eau constituent des enjeux particulièrement importants à se saisir collectivement, à la fois pour les écosystèmes et les populations humaines.

Mots clés

Bienne, bassin karstique, matrice environnementales, éléments traces métalliques, HAPs, substances pharmaceutiques vétérinaires

TABLE DES MATIERES

Introduction.....	3
Partie 1. Monitoring multimatriciel des ETM et HAPs dans le bassin de la Bienne.....	4
1.1. Suivi des ETM sur capteurs passifs DGT	4
1.2. Etat de contamination du biofilm organo-minéral	10
1.3. ETM et HAPs dans les matières en suspension.....	17
1.4. Caractérisation des sources diffuses des ETM.....	22
Partie 2. Taux de dégradation des litières végétales comme indicateur fonctionnel dans la Bienne	31
Partie 3. Monitoring des substances pharmaceutiques vétérinaires dans le bassin de la Bienne	36
3.1. Suivi des substances pharmaceutiques vétérinaires sur 18 mois	36
3.2. Caractérisation des zones sources et transferts des substances médicamenteuses	48
Synthèse des résultats et conclusion	58
Références	61
Annexes.....	67

INTRODUCTION

La Bienne est une rivière du Haut Jura qui souffre de profonds dysfonctionnements écosystémiques révélés par des peuplements de poissons et macroinvertébrés éloignés des références, voire des mortalités massives ponctuellement. **Les pollutions de l'eau et des sédiments** jouent un rôle important dans cette situation, en association avec d'autres pressions telles que la perte des habitats ou les modifications de l'hydrologie et de la thermie de l'eau. Une première étude menée sur la période 2018-2021 a permis de mettre en évidence **la présence de différentes substances polluantes** dont les concentrations sont en mesure d'altérer le fonctionnement des écosystèmes aquatiques (liste non exhaustive) :

- **Les substances pharmaceutiques vétérinaires dans l'eau**, en particulier les antiparasitaires et antibiotiques,
- **Les ETM présents sous forme dissoute**, notamment le cuivre et le zinc,
- **Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) en présence dans les sédiments des berges** accumulés au cours des dernières décennies.

Cette précédente étude fait état, pour certaines substances, d'un **lien existant entre les niveaux de contamination et l'hydrologie du cours d'eau, ainsi que de l'existence de différentes sources diffuses à l'échelle du bassin avec des mécanismes d'activation complexes**. Une seconde tranche de travaux de recherche a ainsi été programmée sur la période 2021-2025, avec trois objectifs venant compléter les connaissances obtenues :

- (i) **Dresser un état des lieux plus complet de la variabilité annuelle des niveaux de contamination**. Pour ce faire, un suivi de différentes matrices environnementales est mis en place.
- (ii) **Mieux cibler et mieux comprendre les mécanismes de contamination**, pour ce faire une caractérisation des principales sources de pollution diffuses est réalisée.
- (iii) **Compléter la surveillance à long terme de la qualité chimique du bassin** et contribuer à la mise en place d'un suivi de l'effet des actions visant à réduire les rejets en contaminants.

Ce rapport de synthèse présente les principaux résultats de cette seconde tranche de travaux de recherche 2021-2025. Il est subdivisé en 3 parties associées aux différents paramètres suivis. Ainsi, la première partie rassemble les résultats concernant les ETM et HAPs analysées dans différentes matrices. La seconde partie traite de l'analyse du taux de dégradation des litières végétales comme indicateur fonctionnel de l'écosystème. La dernière partie est focalisée sur les substances pharmaceutiques vétérinaires analysées dans la Bienne et quelques affluents. Les différentes analyses réalisées sont décrites à la suite dans trois parties distinctes traitant : (1) des ETM et HAPs, (2) d'une expérimentation sur l'évolution longitudinale du taux de dégradation des litières végétales, (3) des antiparasitaires utilisés dans l'élevage. A la fin, une synthèse permet de tirer **les principaux enseignements des recherches menées**.

Comme pour la première étude, le Parc naturel régional du Haut-Jura a assuré la maîtrise d'ouvrage. Ces travaux ont été menés en coopération avec différents acteurs départementaux et régionaux, impliqués dans des comités de pilotages et groupes techniques : Agence de l'eau RMC, Région Bourgogne Franche-Comté, Département du Jura, Fédération de pêche du Jura, AAPPMA, OFB, DDT, DREAL, Comité départemental de spéléologie, Chambre d'agriculture du Jura, Groupe technique vétérinaire, CIGC.

PARTIE 1. MONITORING MULTIMATRICIEL DES ETM ET HAPs DANS LE BASSIN DE LA BIENNE

1.1. SUIVI DES ETM SUR CAPTEURS PASSIFS DGT

Les capteurs passifs DGT (Diffusive Gradients in Thin-films ; www.dgtresearch.com) permettent d'échantillonner les ETM présents en solution sur des durées de plusieurs jours à plusieurs semaines. L'un des principaux avantages par rapport aux approches plus traditionnelles (échantillonnage ponctuel) est de retranscrire les concentrations moyennes sur une période d'exposition relativement longue. De plus, les capteurs DGT accumulent de façon contrôlée la fraction labile des contaminants : les formes inorganiques et associées à des complexes organiques en solution. Il s'agit de la fraction la plus facilement disponible pour les organismes vivants. Cette technologie trouve ainsi un intérêt particulier pour la surveillance de la qualité des masses d'eau (ex. Gourlay et al., 2010 ; Berho et al., 2014 ; Millán Gabet et al., 2022).

Le suivi des ETM par capteurs DGT avait été expérimenté dans la Bienne au cours de la précédente étude 2018-2021. Il avait mis en évidence des variations de niveaux de contaminations entre les parties amont et aval. Les résultats évoquaient également une influence de l'hydrologie sur les concentrations en ETM qui demandait d'être précisée par des investigations complémentaires.

Méthode

De juillet 2021 à décembre 2022, des capteurs passifs DGT ont été exposés tous les mois dans la Bienne, au niveau des stations de Morez et Jeurre (Fig. 1). Sur les 18 mois du suivi, les capteurs DGT ont été exposés sur des durées d'environ 2 semaines tous les mois. Avant et après exposition, les capteurs passifs ont été conservés en chambre froide ($\approx 4^{\circ}\text{C}$). Les analyses géochimiques ont été réalisées par la société Eurofins après minéralisation de membrane Chelex® (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn par ICP-MS). Le DGT exposé à la station de Jeurre en juillet 2022 n'a pas pu être analysé, la membrane Chelex® étant détériorée – très probablement du fait des conditions météorologiques particulières lors de l'exposition (très forte chaleur associée à des débits faibles). Les concentrations moyennes sur la période d'exposition (C_{DGT} , en $\mu\text{g/l}$) ont été calculées à partir des masses d'ETM analysées dans les DGT (M_{DGT} , en μg), de l'épaisseur de la couche de diffusion (Δg , 0,094 cm), du temps d'exposition (t , en s), du coefficient de diffusion (D en cm^2/s variable en fonction de la température de l'eau www.dgtresearch.com/diffusion-coefficients) et de la surface d'exposition (A , 3,14 cm^2).

$$\text{Eq. 1} \quad C_{\text{DGT}} = \frac{M_{\text{DGT}} \cdot \Delta g}{t \cdot D \cdot A}$$

Des coefficients d'élution ont été utilisés pour définir les M_{DGT} selon les préconisations de Devillers et al., 2017 : 1 pour Cd, 0,7 pour Pb et 0,8 pour Cr, Ni Cu et Zn. Afin de contrôler la validité des résultats, un DGT blanc issue du même lot de fabrication que les autres DGT utilisés pour le suivi a également été analysé, attestant de teneurs $\leq \text{LQ}$. Les paramètres physico-chimiques de l'eau (température, conductivité) ont été mesurés à la pose et à la relève des capteurs. Les conditions hydrologiques ont été suivies au niveau des stations de jaugeage de Morez et Jeurre (Annexe 1).

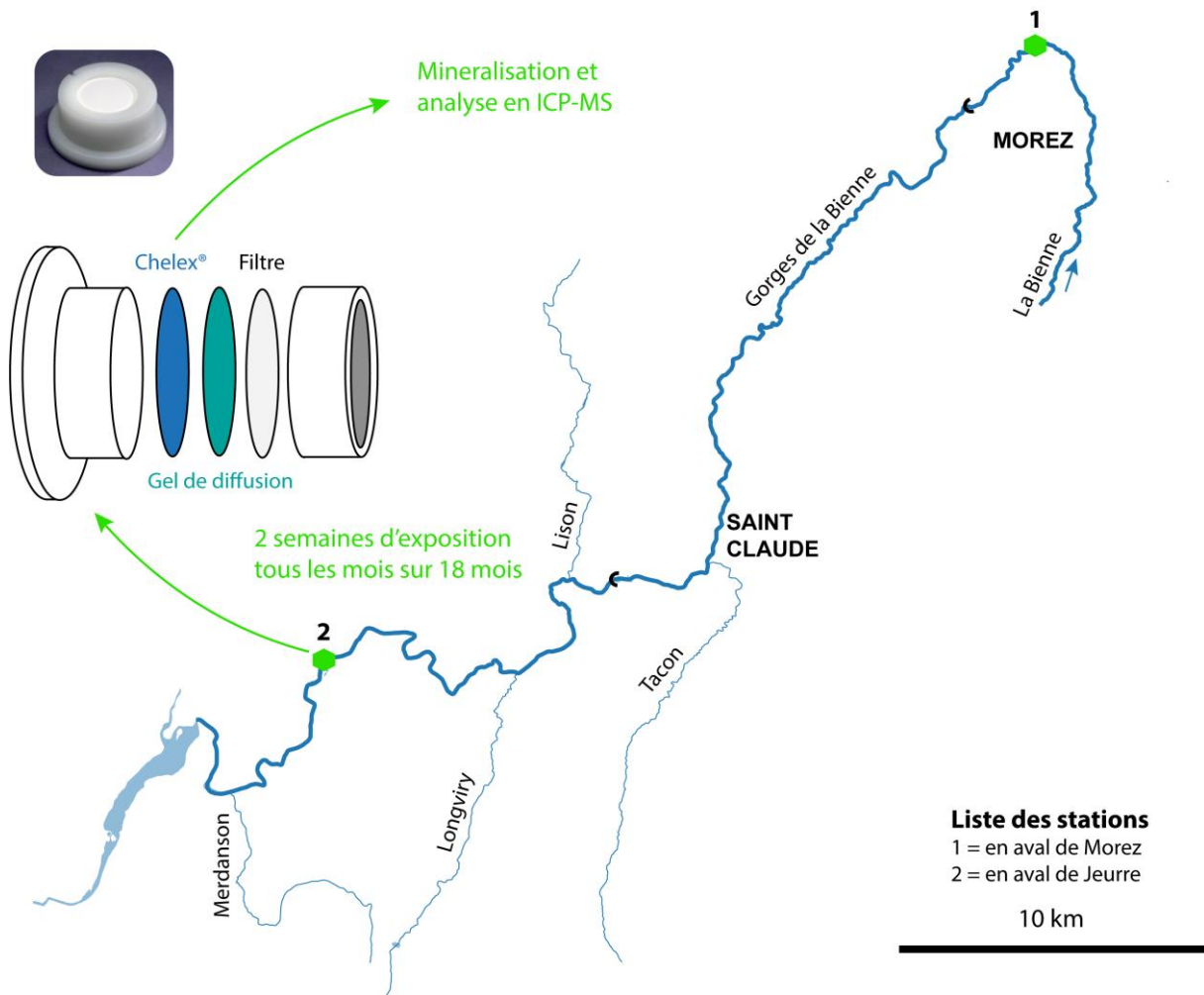


Fig. 1. Position des stations de suivi par les capteurs passifs DGT et schéma montrant la composition des DGT. La membrane Chelex® permet la rétention des ETM qui transitent dans le gel de diffusion, le filtre limite le passage des matières en suspension.

Résultats

Les éléments traces Cu, Zn et dans une moindre mesure Ni sont les contaminants présents en plus fortes concentrations dans la Bienne (Fig. 2). Les concentrations sont maximales en aval de Morez, comprises entre 0,56 et 6,12 µg/l pour Cu, entre 2,54 et 7,84 µg/l pour Zn et entre 0,29 (< LQ) et 5,51 µg/l pour Ni. Les concentrations ont été relativement proches sur environ 9 mois du suivi. Elles ont été sensiblement plus élevées sur la période juillet-août 2022 et plus faibles en août 2021, décembre 2021, février à avril 2022 et novembre-décembre 2022. Au niveau de la station de Jeurre les concentrations en Cu, Zn et Ni sont plus faibles et les variations sont de moins grandes amplitudes, comprises entre 0,16 et 0,58 µg/l pour Cu, entre 0,73 et 4,04 µg/l pour Zn, entre 0,26 et 0,79 µg/l pour Ni en grande partie < LQ. Cd, Cr et Pb ont été souvent analysés dans des concentrations < LQ ou proches des LQ. Les différences entre les stations amont et aval en sont réduites. Des niveaux de contamination en Cr plus élevés ont tout de même été détectés en novembre 2021 sur les 2 stations. Lors du précédent suivi (2018-2021), les niveaux de contaminations enregistrés ont atteint au maximum 2,02 µg/l pour Cu, 3,34 µg/l pour Zn et 0,72 µg/l pour Ni à la station de Morez. A Jeurre, ils étaient de 0,21 µg/l pour Cu, 1,79 µg/l pour Zn et 0,32 µg/l pour Ni (< LQ). **Ce nouveau suivi sur 18 mois (2021-2022) a permis ici de mettre en évidence des contaminations encore plus élevées sur les deux stations.**



Fig. 2 – Evolution des concentrations moyennes en ETM dans la Bienne analysées à l'aide de capteurs DGT (C_{DGT}) sur des périodes d'environ 2 semaines d'exposition. Pour chaque mois il est spécifié si les teneurs analysées dans les membranes DGT étaient supérieures ou inférieures à la limite de quantification ($>$ ou $<$ LQ). La reconstitution des concentrations à partir des masses de contaminants retenues dans les membranes est dépendante de la température de l'eau, c'est pourquoi les valeurs $<$ LQ varient d'un mois sur l'autre. Pour chaque contaminant les valeurs de PNEC chroniques sont données (Predicted Non Effective Concentration, www.substances.ineris.fr).

Discussion

Evaluation du risque écotoxique

Les PNEC (Predictive Non Effect Concentrations) sont des seuils définis pour protéger l'écosystème aquatique d'une écotoxicité chronique. Les concentrations établies à partir des capteurs DGT peuvent ainsi être comparées aux PNEC pour évaluer le risque pour l'écosystème aquatique. Les DGT mesurant les concentrations labiles et non les concentrations totales, une adaptation des valeurs de PNEC serait nécessaire (Amouroux et al., 2021). Ces données n'étant pas disponibles pour les écosystèmes d'eau douce, les PNEC proposées par l'INERIS ont été retenues (<https://substances.ineris.fr>). Dans ces conditions, il convient de tenir compte de risques écotoxiques minimisés, sans toutefois pouvoir quantifier cela.

A la station de Morez, les PNEC en Cu ont été atteintes ou dépassées sur 11 des 18 mois suivis. Ces dépassements sont maximums en juillet-août 2022, de l'ordre de 2 à 3 fois la concentration protectrice. En ce qui ne concerne Ni et Zn, les PNEC ont été dépassées en juillet 2022. Pour Ni

le dépassement de la PNEC a été similaire à celui de Cu. Au niveau de la station de Jeurre, les concentrations sont restées en dessous des PNEC tout au long du suivi.

L'utilisation des capteurs passifs sur une série temporelle de 18 mois apporte ainsi un éclairage nouveau sur les pressions écotoxiques en aval de Morez. Elles semblent ainsi s'inscrire dans la durée, avec de surcroît des pics de contaminations particulièrement marqués et potentiellement plus impactant pour l'écosystème aquatique.

Influence de l'hydrologie

Les relations entre les débits moyens sur les périodes d'exposition des DGT et concentrations en Cu analysés ont été établies afin de repositionner les niveaux de contamination dans leurs contextes hydrologiques (Fig. 3). Cu est ici considéré comme un traceur géochimique permettant d'illustrer ces relations. Sur la base des variations des débits instantanées, une classification des périodes d'exposition a préalablement été faite (Annexe 1).

L'influence du débit est la plus marquée au niveau de la station de Jeurre. A ce niveau, éloigné des sources de contaminations, le signal géochimique enregistré est plus représentatif de la réponse globale du bassin. Trois réponses différentes se dessinent, s'organisant en fonction de la nature de l'épisode hydrologique échantillonné :

- Les périodes de crues matérialisent ainsi un domaine distinct, caractérisé par un pouvoir de dilution accrue en lien avec un apport massif d'eau non/moins contaminés. Lors de l'étude précédente il avait été montré que les concentrations en contaminants mobilisées dans les phases précoces de ces épisodes hydrologiques étaient fortes et que les phases de pics de crue et de décrue étaient moins contaminées. Cela se répercute sur les concentrations moyennes établies sur 2 semaines d'exposition.
- Les épisodes hydrologiques avec de courts ressuyages témoignent d'un volume d'eau limité transitant rapidement vers la rivière. Les concentrations en Cu sont significativement corrélées au débit ($r=0,9$; $p<0,05$). De plus, les conditions météorologiques précédents les précipitations semblent jouer un rôle important. Ainsi, la réponse hydrologique d'août 2022 était relativement faible à Jeurre car les précipitations n'ont concerné qu'une partie du bassin. En revanche en septembre et octobre 2022 après des pluies conséquentes qui ont succédé à une longue période sèche, les concentrations en Cu ont été bien plus élevées.
- Les épisodes hydrologiques avec des ressuyages plus longs impliquent des régimes de précipitations qui s'inscrivent dans la durée et l'infiltration de plus grand volume d'eau dans les sols et le karst. Une corrélation significative entre les débits et les concentrations en Cu est également observée ($r = 0,9$; $p < 0,05$). Pour autant, les niveaux de contamination sont moins élevés que pour le groupe précédent. Ceci peut s'expliquer par les apports d'eau non/moins contaminés lors de ces épisodes, intégrant ou faisant suite à des périodes humides.

Au niveau de la station de Morez, l'influence de l'hydrologie est moins marquée. La grande majorité des observations sont dispersées et sans relation évidentes entre le débit et les concentrations. Deux épisodes se distinguent par des concentrations très élevées en Cu :

- en juillet 2022 correspondant à un étiage sévère pendant lequel le pouvoir de dilution de la Bienne était au plus bas du fait des très faibles débits

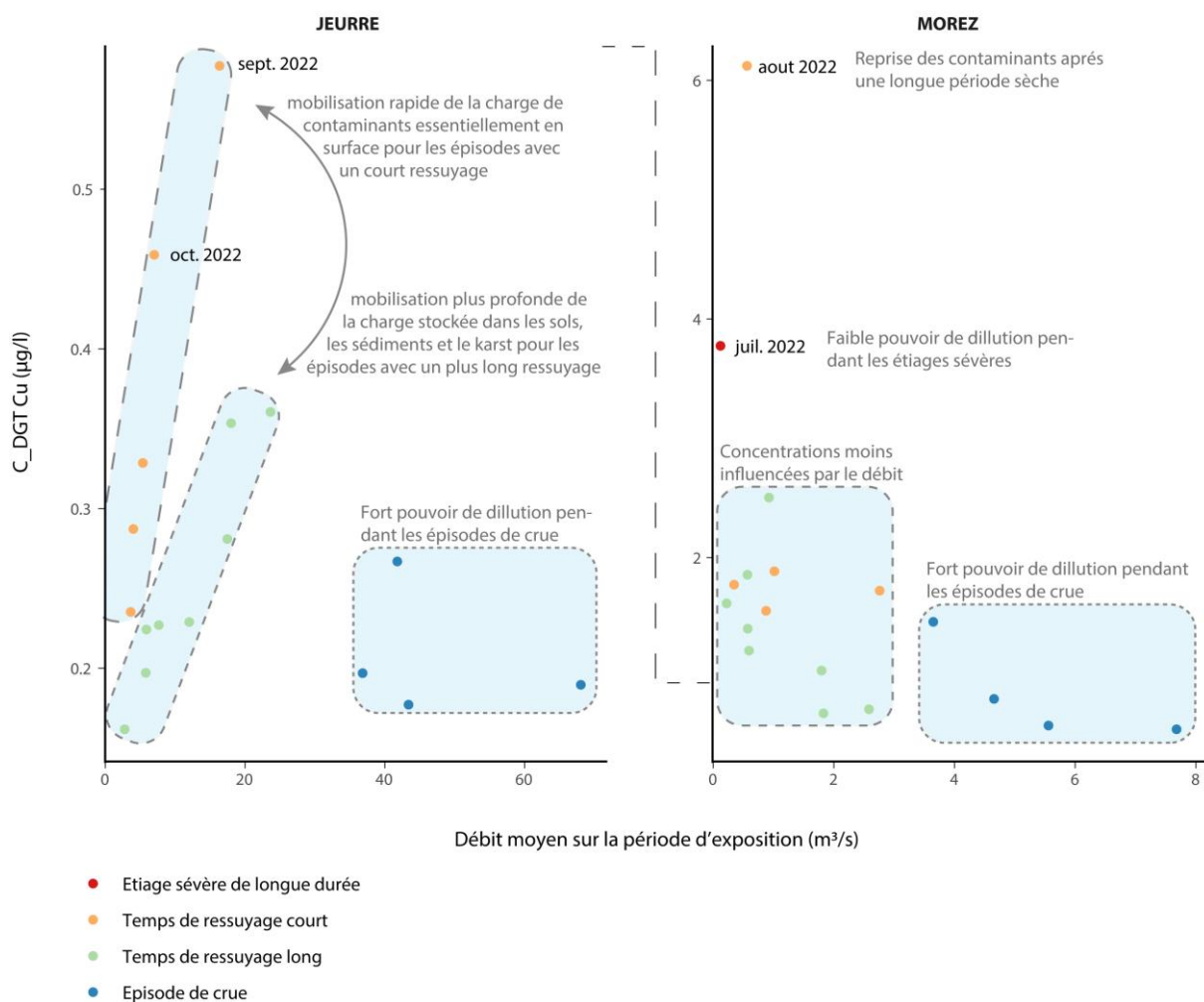


Fig. 3. Relations entre les concentrations en Cu établis à partir des capteurs passifs DGT et les débits moyens sur les périodes d'expositions enregistrées au niveau des stations de jaugeage de Morez et Jeurre (source : www.hydro.eaufrance.fr)

- et aout 2022 qui correspond à une période pendant laquelle de plus fortes précipitations se sont abattues sur la ville après une longue période sèche, mobilisant les contaminants déposés sur les surfaces au cours de cette période, avec potentiellement également une reprise des contaminants stockés dans les sédiments.

Evaluation des flux en ETM dans la Bienne.

Les capteurs passifs permettent un échantillonnage intégratif et représentatif des masses d'eau transportées dans les cours d'eau. A ce titre, ils peuvent être utilisés pour estimer les flux de contaminants transitant sur la période d'exposition. Ainsi, les flux journaliers en ETM (F_j en kg/j) ont été calculés sur la base des concentrations moyennes sur les périodes d'expositions (C_{DGT}), des volumes d'eau transités au cours des périodes d'exposition (cumule des débits instantanés par tranche de 15 minutes, V_j) et du nombre de jours d'exposition (J , Fig. 4).

$$\text{Eq. 2} \quad F_j = \frac{C_{DGT} \cdot V_j}{J}$$

Considérant la somme des ETM (> LQ) les flux journaliers varient entre 0,14 et 2,45 kg/j à la station de Morez. Ils sont plus importants à la station de Jeurre, compris entre 0,22 et 8,05 kg/j en lien avec un débit de l'ordre de 10 fois supérieur. Dans les deux stations, les flux sont

maximums pour les crues d'octobre 2021, février 2022, avril 2022 et novembre 2022 ainsi qu'en septembre 2022. Au niveau de la station aval uniquement, le mois de décembre 2021 présente également des flux importants. Il s'agit des mois avec les plus fortes hydraulicités. Pour les deux stations, les flux les plus bas sont enregistrés lors de la période mai à juillet 2022, alors que les débits étaient au plus bas. **Cette distribution témoigne de l'influence des volumes transités sur les flux estimés.**

Les flux transités à la station amont représentent en moyenne entre 35 et 65% du flux aval sur la majorité des 18 mois du suivi, alors que le débit amont (à Morez) ne représente que 10% du débit aval (à Jeurre). En décembre 2021, les plus forts débits ont principalement concerné la partie aval du bassin. Dans ces conditions, la contribution de la partie amont n'était que de 10%. Ainsi, pour la majeure partie du temps le hotspot de contamination de Morez contribue significativement à la contamination de la partie aval, mais d'autres mécanismes de contamination sont également en jeu, aboutissant à des contaminations plus localisées s'exportant à plus large échelle (cf. partie 1.4). En revanche, sur certaines périodes la partie amont représente une part plus importante du flux estimé à Jeurre entre 82 et 231% (septembre 2021, novembre 2021, août 2022). **Cela semble attester d'épisode de contaminations affectant plus fortement l'ensemble du linéaire depuis le hotspot de Morez jusqu'à la basse vallée.**

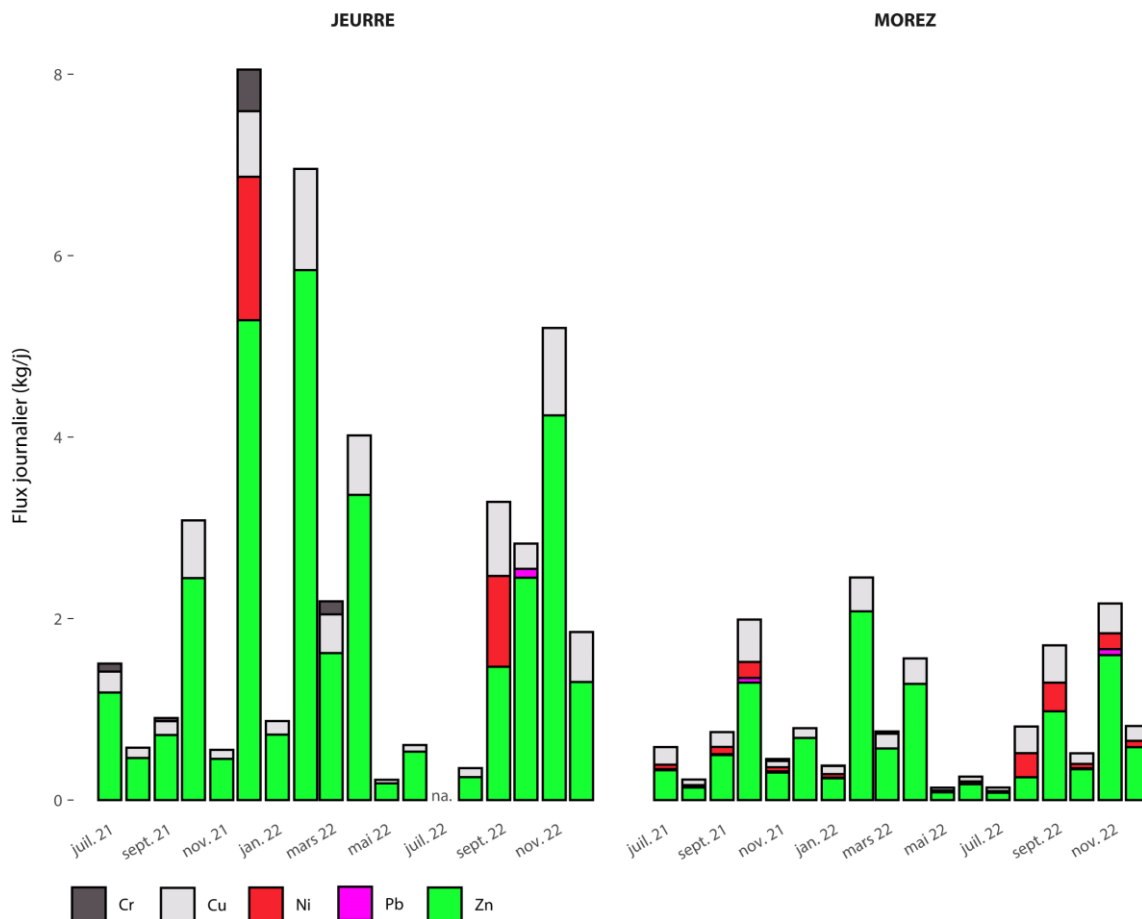


Fig. 4. Calcul des flux journaliers en ETM à partir des données des capteurs DGT et des débits mesurés aux stations de jaugeage de Morez et Jeurre (source : www.hydro.eaufrance.fr)

1.2. ETAT DE CONTAMINATION DU BIOFILM ORGANO-MINERAL

Le biofilm organo-minéral, proliférant à la surface des galets, a la propriété d'accumuler les ETM. Les niveaux de contaminations analysés dans les biofilms sont en mesure de retranscrire l'influence des sources (ex. Faburé et al., 2015 ; Hobbs et al., 2019 ; Wen et al., 2022). De plus, le biofilm constitue un intéressant média pour la surveillance des milieux aquatiques (Pesce et al, 2021). En effet, la croissance des biofilms est en règle générale délimitée par les épisodes de transport solides mettant en mouvement le substrat sur lequel il prolifère. A ce titre, la période d'accumulation des contaminants est relativement bornée. Également, le biofilm fait partie intégrante du substrat et de la nourriture de nombreux consommateurs primaires. Analyser les niveaux de contaminations dans le biofilm permet d'avoir des informations pertinentes pour évaluer l'exposition des organismes aquatiques.

Dans le cadre des précédentes recherches 2018-2021, un premier état des lieux des niveaux de contamination du biofilm avait été réalisé. Il avait mis en évidence un gradient de contamination entre l'aval de Morez et la station de Jeurre cohérent avec ce qui avait été montré sur eau, sédiments et capteurs passifs. Des investigations complémentaires étaient nécessaires pour mieux cerner :

- L'évolution longitudinale des contaminants notamment dans certains secteurs où de multiples sources se cumulent,
- Les variations interannuelles de niveaux de contamination au niveau des stations de surveillance.

Méthode

Au cours de ce projet, 3 campagnes d'analyse du biofilm ont été réalisées. Les premières ont eu lieu en septembre 2021 et juillet 2022 et ont concerné l'ensemble du linéaire entre Morez et Jeurre (Fig. 5). La dernière s'est déroulée en mai 2023 au niveau de la traversée de Morez afin d'avoir un zoom sur ce hotspot de contamination. De plus, des biofilms ont été échantillonnés dans des petits affluents drainant des zones d'anciennes décharges de Morez-Morbier (le Saillard) et de St Claude (le Grosdard).

L'ensemble des campagnes ont été échantillonnées et analysées de la même manière ce qui facilite les intercomparaisons dans le temps et entre les stations. Le biofilm a ainsi été récolté sur les galets à l'aide d'un couteau en céramique, préalablement lavé à l'eau acidifiée (HNO_3 30%). Il a été conditionné dans des bocaux en verre (également lavés et acidifiés) avant d'être séché à l'étuve jusqu'à masse constante (à 50°C). La matière sèche a ensuite été minéralisée à l'eau régale avant d'être analysée par ICP-MS. Cette dernière partie de l'analyse a été réalisée par le laboratoire d'analyse Eurofins.

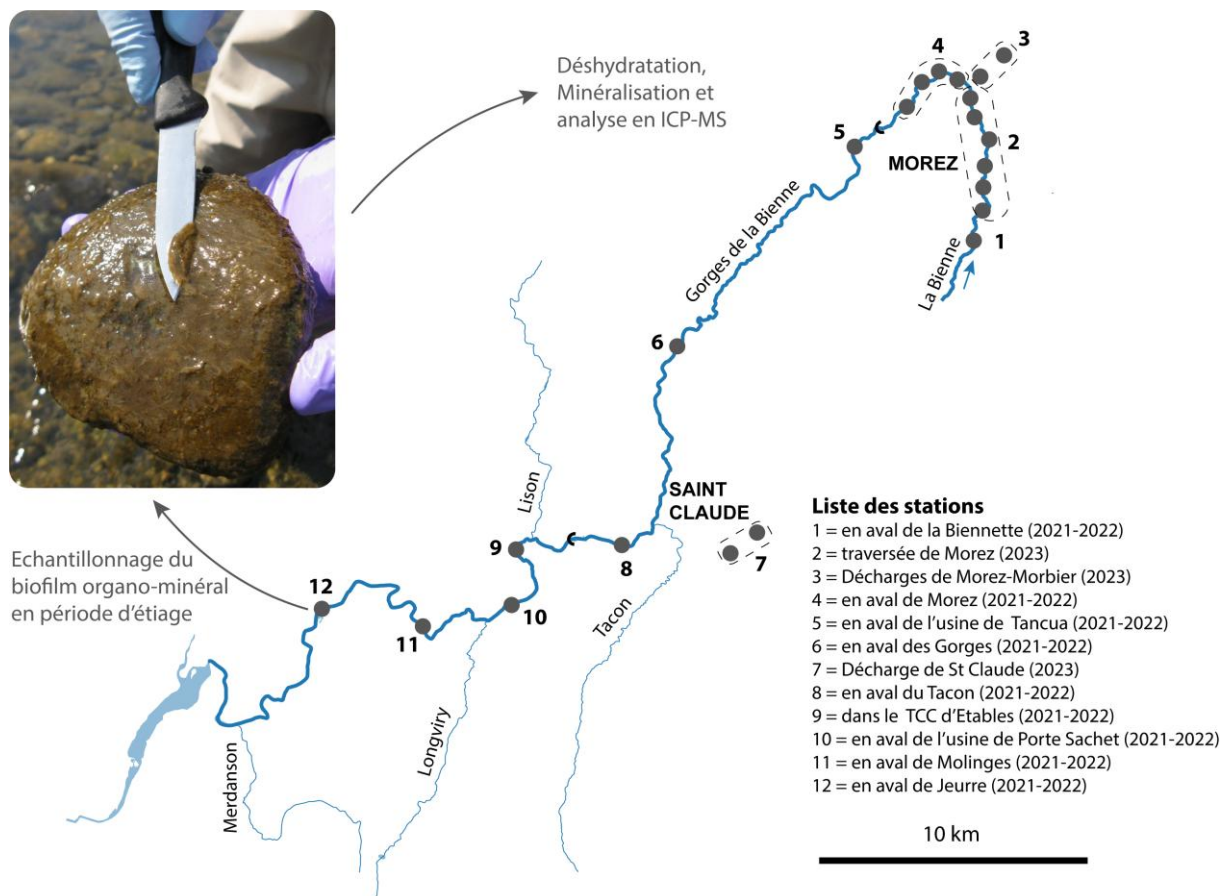


Fig. 5. Position des stations d'échantillonnage du biofilm organo-minéral. 3 campagnes d'échantillonnages ont eu lieu en 2021 et 2022 sur 9 stations entre Morez et Jeurre et en 2023 sur certains secteurs (traversée de Morez et anciennes décharges).

Résultats et discussion

Niveaux de contamination le long du linéaire de la Bienne

Une importante variabilité spatiale est ainsi mise en évidence sur l'ensemble du linéaire de la Bienne pour les différentes campagnes (2020, 2021 et 2022 ; Fig. 6). Les concentrations sont ainsi minimales au niveau de la station de référence, située en amont de la Bienne – Cd (0,09-0,11 mg/kg), Cr (2,0-4,1 mg/kg), Cu (2,5-3,8 mg/kg), Hg (0,02-0,08 mg/kg), Ni (1,4-3,3 mg/kg), Pb (1,9-6,3 mg/kg), Sn (0,5 – 0,6 mg/kg) et Zn (23-30,7 mg/kg). **Pour la majorité des contaminants, les teneurs les plus fortes sont ensuite atteintes en aval de Morez.** A ce niveau les concentrations sont particulièrement fortes pour Cu (52,4-82,7 mg/kg), Ni (10,6-15,5 mg/kg), Pb (17,1-33,2 mg/kg) et Zn (121-162 mg/kg). Elles sont plus faibles pour Cd (0,27-0,54 mg/kg). L'ensemble de ces contaminants suivent ensuite une même dynamique, avec une diminution progressive des teneurs dans les gorges de Bienne jusqu'à la station de St Claude - Cd (0,08-0,18 mg/kg), Cu (5,2-16,9 mg/kg), Ni (1,6-4,6 mg/kg), Pb (3,3-8,1 mg/kg) et Zn (18,9-60,3 mg/kg).

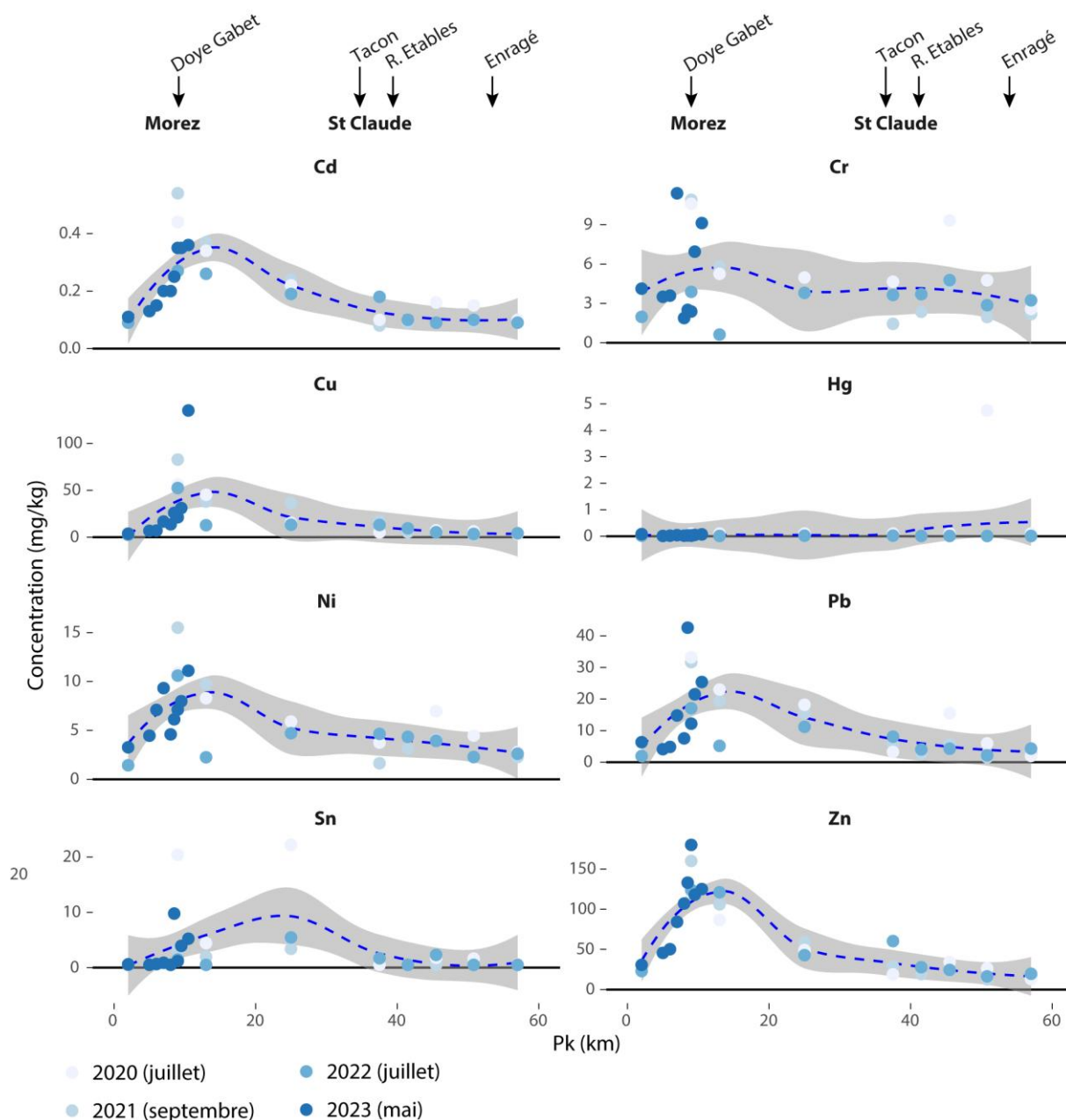


Fig. 6. Evolution longitudinale des teneurs en ETM dans le biofilm organo-minéral prélevé dans la Bienne. La ligne pointillée représente la régression de *loëss* et la zone grisée l'intervalle de confiance 95%. 2020 pour l'étude précédente – 2021, 2022 et 2023 pour cette étude

Un important abattement des teneurs est ici enregistré, sur 28,5 km de linéaire les teneurs en Cd diminuent ainsi de 33 à 85% selon les campagnes, 75 à 91% pour Cu, 57 à 90% pour Ni, 53 à 90% pour Pb et 51 à 84% pour Zn. Dans la Basse Bienne (19,5 km), les teneurs sont proches de la station de référence – Cd (0,09-0,16 mg/kg), Cu (3,3-9,4 mg/kg), Ni (2,3-6,9 mg/kg), Pb (1,5-15,5 mg/kg) et Zn (13,0 – 34,1 mg/kg).

D'autres contaminants présentent des profils longitudinaux différents. C'est le cas de Cr et Sn qui montrent des teneurs généralement proches de la station de référence, avec localement des teneurs plus fortes – jusqu'à 10,9 mg/kg pour Cr et 22,2 mg/kg pour Sn. Dans ce contexte, la variabilité temporelle de Cr est plus forte que pour les autres ETM également. En ce qui concerne Hg, les teneurs sont faibles dans l'ensemble des stations.

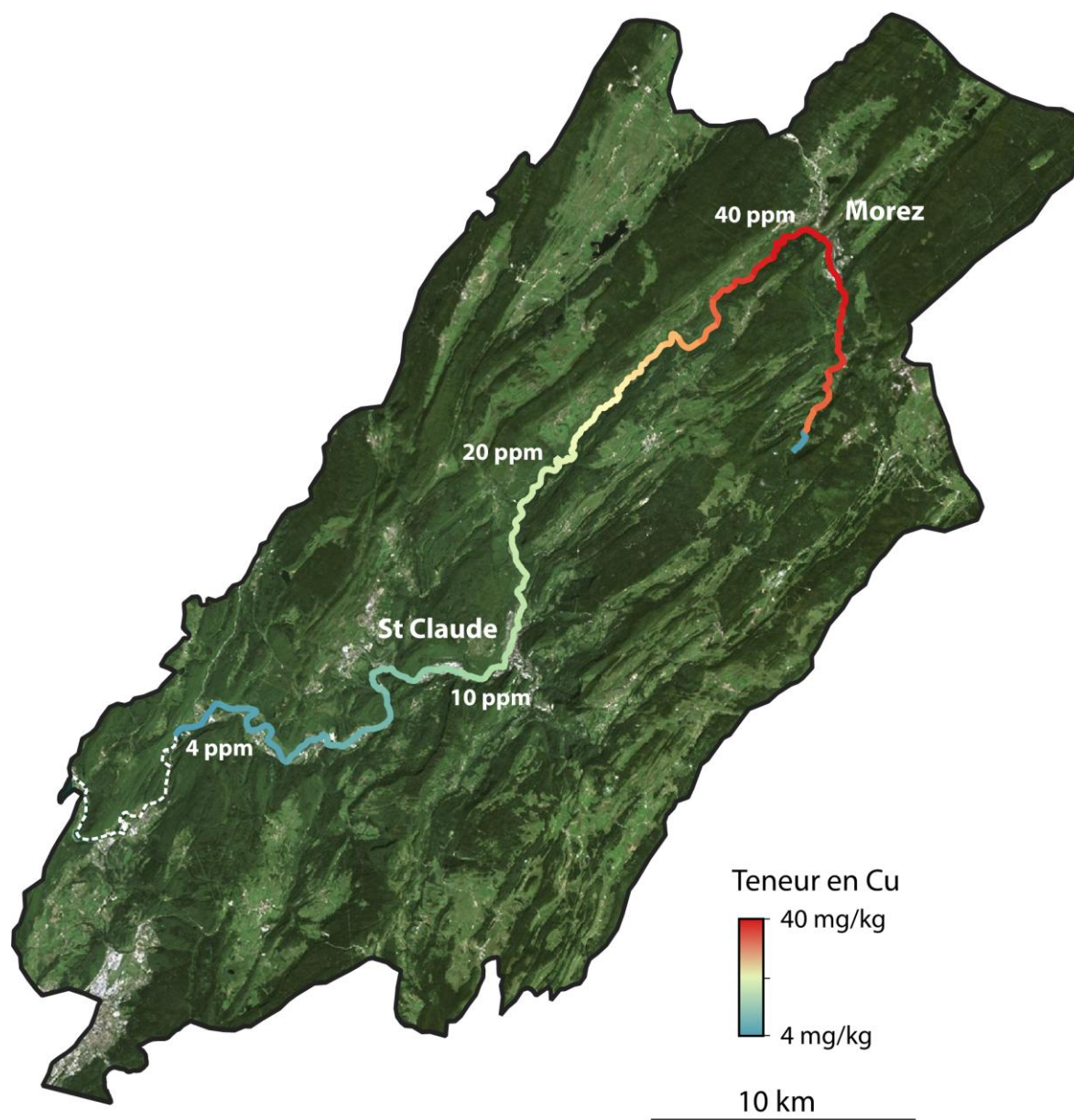


Fig. 7. Spatialisation des profils longitudinaux. La modélisation est réalisée à partir d'une régression de l'ensemble des résultats (2020 à 2023), ici l'exemple de Cu.

L'ensemble des campagnes font état de résultats similaires, la variabilité interannuelle des teneurs en ETM étant relativement faible (en comparaison de la variabilité longitudinale). Dans ces conditions, les profils établis sont particulièrement robustes pour définir un modèle d'évolution des ETM le long de la Bienne (Fig. 7).

Dans la partie aval de la Bienne, les niveaux de contamination sont plus faibles et plus proches de la référence établie en tête de bassin. Cette situation semble indiquer une situation plus préservée du tronçon aval pour les ETM. Cette situation est probablement liée à l'effet du barrage d'Etables qui a tendance à piéger les polluants en transit, mais aussi à des procédés industriels différents entre les bassins de Morez et Saint-Claude.

Niveaux de contamination dans la traversée de Morez

Pour la majorité des contaminants (à l'exception de Hg et Sn) une augmentation progressive des teneurs est observée dans la traversée de Morez (8,5 km), entre la station de référence et le Pont Benier (en amont de la confluence avec l'Evalude, Fig. 8). Pour Cr, Pb et Ni la confluence avec l'Evalude induit une dilution marquée des teneurs. Elles passent respectivement de 11,4 à 1,9 mg/kg, de 14,8 à 7,5 mg/kg et de 9,3 à 4,6 mg/kg. Pour Cd, Cu et Zn, la dynamique d'augmentation des teneurs n'est pas contrebalancée par cette confluence, atteignant en amont de la STEP de Morez respectivement 0,20 mg/kg, 13,7 mg/kg et 107 mg/kg.

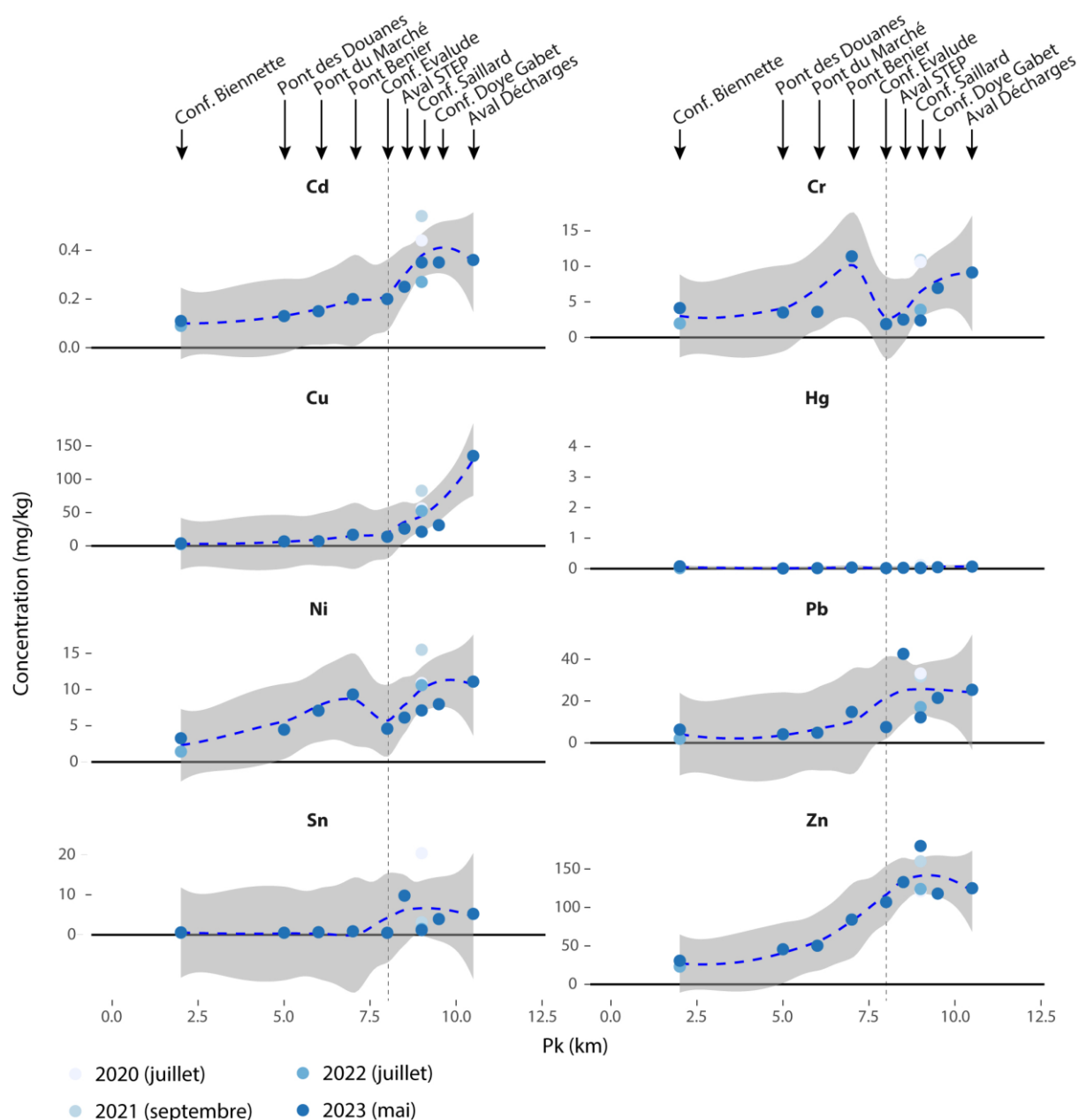


Fig. 8. Evolution longitudinale des teneurs en ETM dans le biofilm organo--minéral au niveau de la traversée de Morez. La ligne pointillée représente la régression de laess et la zone grisée l'intervalle de confiance 95%

Plus en aval, les teneurs en Pb, Sn et Zn sont maximales à l'aval de la STEP de Morez ou en aval de la confluence avec le Saillard, avec respectivement 42,6 mg/kg, 9,8 mg/kg et 180 mg/kg. Pour ces contaminants, les teneurs se maintiennent à un haut niveau en aval bien qu'une dilution semble être imposée par la confluence avec la Doye Gabet.

Pour Cr, Cu et Ni les teneurs maximales sont atteintes en aval des anciennes décharges de Morez avec 9,1 mg/kg, 135 mg/kg et 11,1 mg/kg (cf. § 3.3 plus loin dans le rapport). Les teneurs en Cu au niveau de la station la plus aval sont très élevées, témoignant d'une importante source de contamination.

Il apparaît ainsi que la contamination se fait de manière diffuse tout au long de la traversée de Morez. Pour certains ETM comme Cr, Cu ou Ni les niveaux continuent d'augmenter en aval de l'agglomération, dans la partie caractérisée par la présence d'anciennes décharges. Cette situation témoigne d'une importante imprégnation de la partie amont de la Bienne par les ETM. Elle est héritée de plusieurs décennies (voir siècles) d'activités humaines polluantes avec à la fois des rejets non ou peu contrôlés dans le milieu, mais également des déversements de déchets et résidus d'activités industrielles directement dans la rivière, sur les versants et dans les zones anthropisées.

Niveaux dans les affluents traversant les anciennes décharges

Les résultats des biofilms prélevés dans **les affluents drainant des anciennes décharges échantillonnées attestent du niveau de contamination importante** (Fig. 9). Au niveau du Saillard, les teneurs sont élevées dès la station amont. Les teneurs les plus élevées concernent Cu (282 mg/kg), Pb (48,6 mg/kg), Sn (3,51 mg/kg) et Zn (451 mg/kg). Dans ces conditions, les gradients amont aval sont peu contrastés, mais certains ETM présentent des teneurs encore plus élevées dans la station aval - Cd (0,83 mg/kg), Ni (11,3 mg/kg) et Zn (822 mg/kg). L'effet du ruisseau du Saillard est particulièrement important vis-à-vis de Zn puisque la concentration déjà très élevée dans la Bienne en amont de la confluence est presque doublée à l'aval.

Au niveau du Grosdard, les teneurs en contaminants sont faibles dans la station amont. Le bassin amont étant relativement préservé des contaminations anthropiques. Pour la plupart des éléments, les niveaux de contamination sont augmentés de 25 à 65% entre l'amont et l'aval de l'ancienne décharge. Pour Ni et Zn les augmentations sont plus fortes 91 et 333%. Ainsi, le gradient amont-aval est plus marqué dans ces conditions, **même si les teneurs à l'aval restent relativement modérées.**

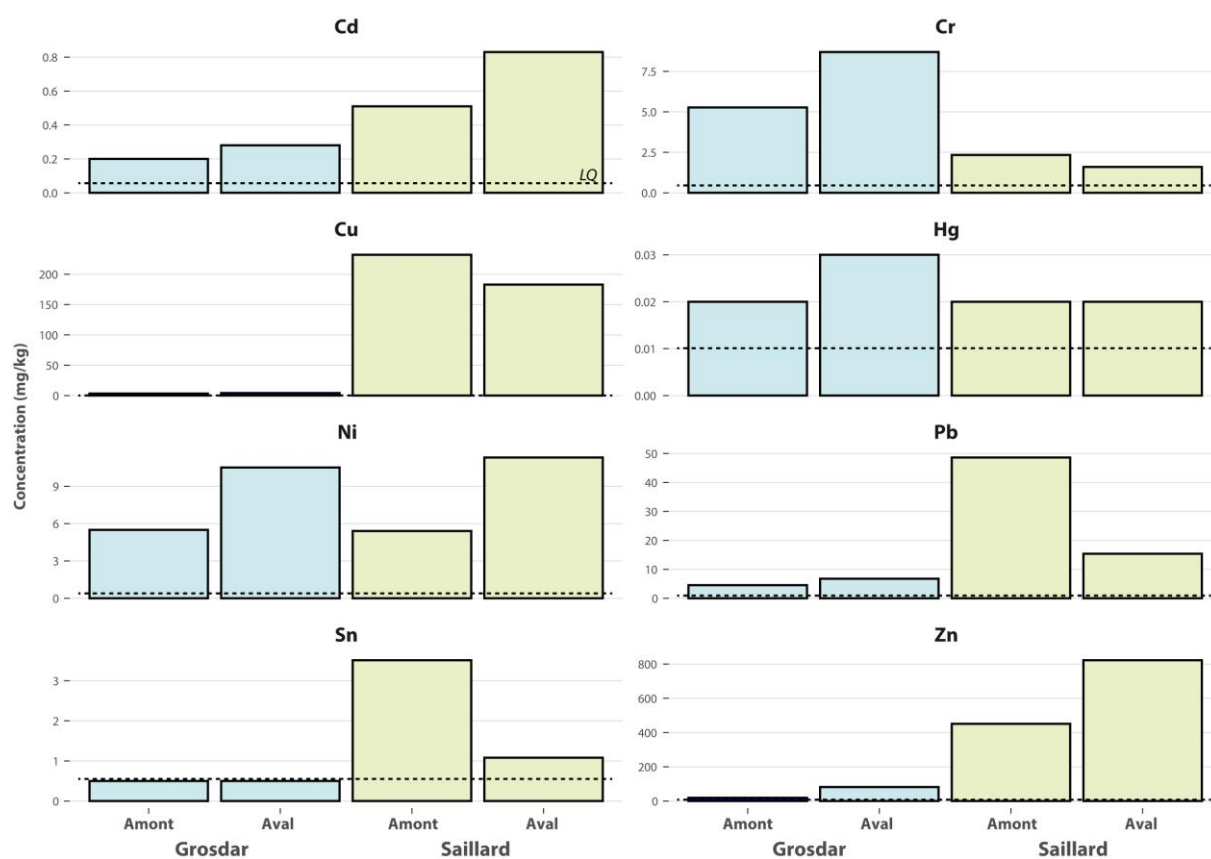


Fig. 9. Comparaisons des teneurs en ETM entre l'amont et l'aval des anciennes décharges de Morez-Morbier et St Claude drainées par le Saillard et le Grosdard

1.3. ETM ET HAPS DANS LES MATIERES EN SUSPENSION

Dans le cadre des recherches précédentes (2018-2021), d'importants niveaux de contamination en éléments traces métalliques et HAPs ont été mis en évidence dans les sédiments de la Bienne. Une analyse d'une carotte sédimentaire prélevée dans la partie aval de la Bienne a également montré que les altérations hydrosédimentaires aboutissent depuis les années 2000 à une érosion des stocks de sédiments contaminés en berges et à la remobilisation de la charge toxique qu'ils contiennent (Dhivert et al., 2022).

Ce constat a été réalisé à partir des dépôts sédimentaires dans la partie aval de la rivière. Des analyses plus ciblées au niveau des matières en suspension transportées au moment des épisodes de crue semblent alors nécessaires pour mieux apprécier les niveaux de contaminations en jeu. Les matières en suspension (MES) constituent des voies d'exposition des organismes aquatiques, notamment lors de ces épisodes hydrologiques charriant de fortes charges en particules contaminées (ex. Wölz et al., 2010 ; Schütttrumpf et al., 2011 ; Crawford et al., 2022).

Méthode

Des pièges à MES ont été exposés dans la Bienne au cours de l'hiver 2021-2022 et du printemps 2022 (Fig. 10). Il s'agit de pièges verticaux non sélectifs de certaines fractions granulométriques. Les crépines de 10 mm ont été placées à une altitude de 1 m au-dessus du niveau d'étiage afin de permettre un remplissage fréquent lors des augmentations de débits même modérés. Les pièges à MES ont été implantés au niveau de 4 stations : en aval de Morez, en amont et aval de St Claude (en amont du pont de Noire Combe et en amont de la restitution de Porte-Sachet) et au niveau de la station de Jeurre. Après exposition, les matières sédimentées au fond des pièges ont été récupérées puis séchées à l'étuve jusqu'à masse constante (à 50°C). Elles ont par la suite été minéralisées à l'eau régale avant analyse par ICP-MS pour l'analyse des ETM ou ont subi une procédure d'extraction solide/liquide avant analyse par chromatographie GC-MS pour les 16 HAPs prioritaires.

Les facteurs d'enrichissements et la somme des 16 HAP prioritaires ont été calculées dans les MES collectés afin d'obtenir des indicateurs des niveaux de contaminations. Les facteurs d'enrichissements ont été définis à partir des fonds géochimiques analysés localement dans le bassin de la Bienne (Dhivert et al., 2022). L'échelle de contamination utilisée pour les HAP est celle définie par Baumard et al., 1998.

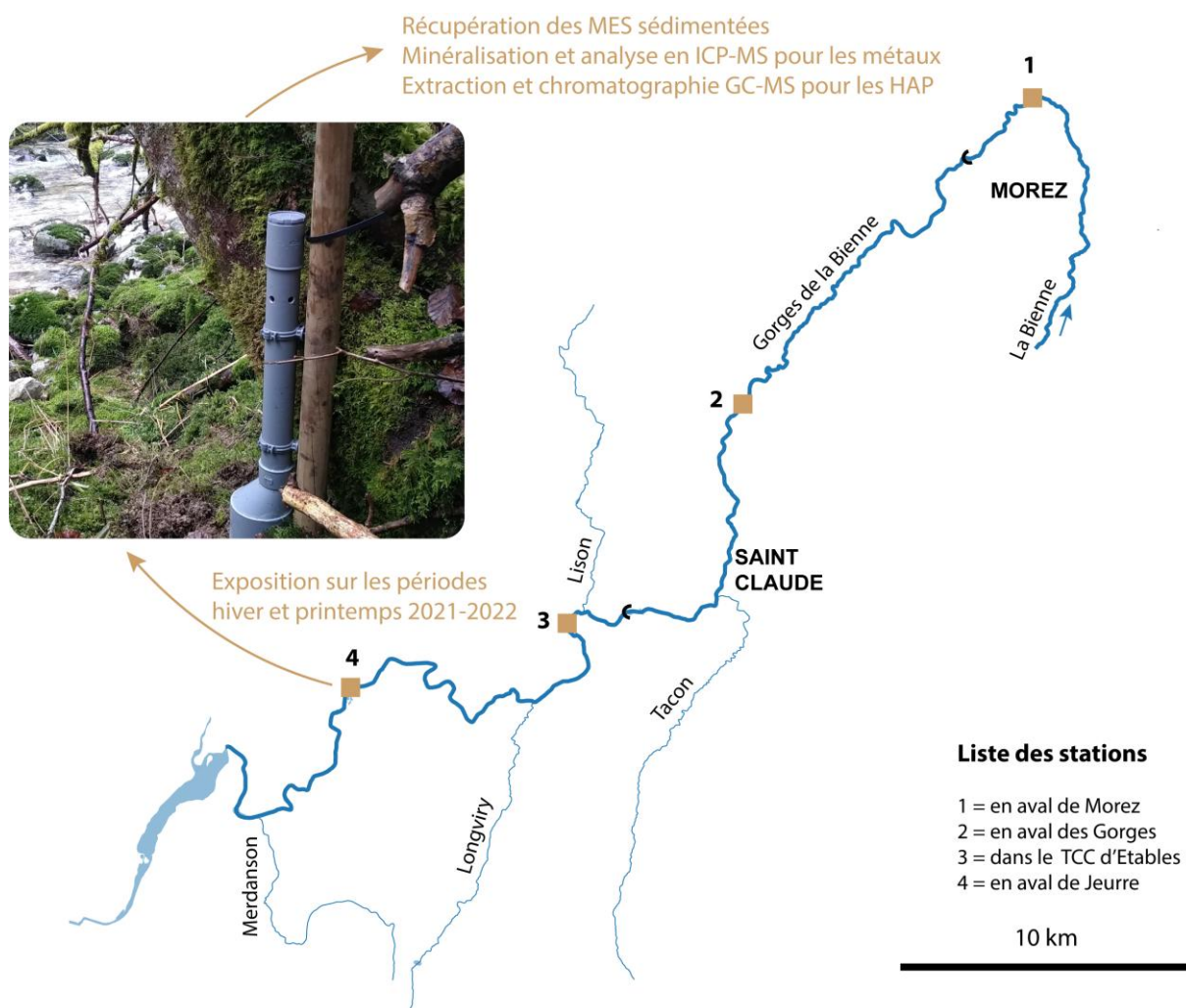


Fig. 10. Position des stations de suivi des matières en suspension à l'aide de pièges verticaux dont les crépines sont installées 1 m au-dessus du niveau d'étiage.

Résultats

Pour certains ETM **les enrichissements sont élevés dans la partie amont de la Bienne** (Fig. 11 et Tab. 1). Ils atteignent des niveaux de contaminations modérés à très forts : Cu (6,8-14,3), Pb (5,8-44,5), Sb (4,6-10,4) et Sn (27,4-46,1). Pour ces éléments les enrichissements sont plus faibles dans la partie aval, avec des contaminations faibles à modérées : Cu (1,3-2,9), Pb (2,5-4,0) Sb (0,9-1,5 exceptionnellement 9,5 en aval de St Claude au printemps 2022). Pour Sn les enrichissements demeurent élevés en aval de St Claude (6,3-17,6), mais sont plus faibles à Jeurre (2,2-4,4).

Pour les autres ETM analysés les enrichissements sont souvent négligeables à faibles : As (1,0-2,5), Cd (1,6-3,2), Cr (1,1-2,6), Hg (1,0-3,2) et Ni (1,1-3,3). C'est également le cas pour Bi avec des enrichissements $\leq 2,9$ sur la majorité des échantillons à l'exception de celui récupéré en aval de Morez au printemps 2022 qui est sensiblement plus fort (11,7). En ce qui concerne Zn, les enrichissements sont un peu plus élevés, mais reste modérés (3,4-6,4).

En ce qui concerne la somme des 16 HAPs, **l'indicateur est maximal en aval de Morez** (2,27 – 3,6 mg/kg, Fig. 11). A ce niveau les contaminations sont fortes. Pour les autres stations, les niveaux de contaminations sont plus proches et modérés (0,69-1,52 mg/kg).

Discussion

Sources des contaminants transportés dans les MES

Les niveaux de contaminations dans les MES ont été comparés à ceux analysés dans les berges à proximité des stations de suivi (Dhivert et al., 2022). Pour la majorité des ETM et HAPs, les contaminations sont du même ordre de grandeur dans les MES et les berges voir un peu inférieur dans les MES en aval du hotspot de Morez. **Ces similarités de signatures géochimiques entre les sédiments de berges et les MES vont dans le sens d'une contribution importante de l'érosion des berges dans la charge de contaminants transportés dans le cours d'eau.** La composition sédimentaire est également proche (mélange sablo-limoneux riche en matière organique) validant cette provenance. Ainsi, ces résultats viennent confirmer le rôle majeur joué par l'érosion des berges dans la mobilisation de la fraction particulaire des ETM et lors des épisodes de crue (en association avec la fraction dissoute § 1.1). Le facteur de dilution établi sur certaines stations est en lien avec des apports de particules plus récentes et moins contaminées et/ou également des apports détritiques issus de l'érosion des versants.

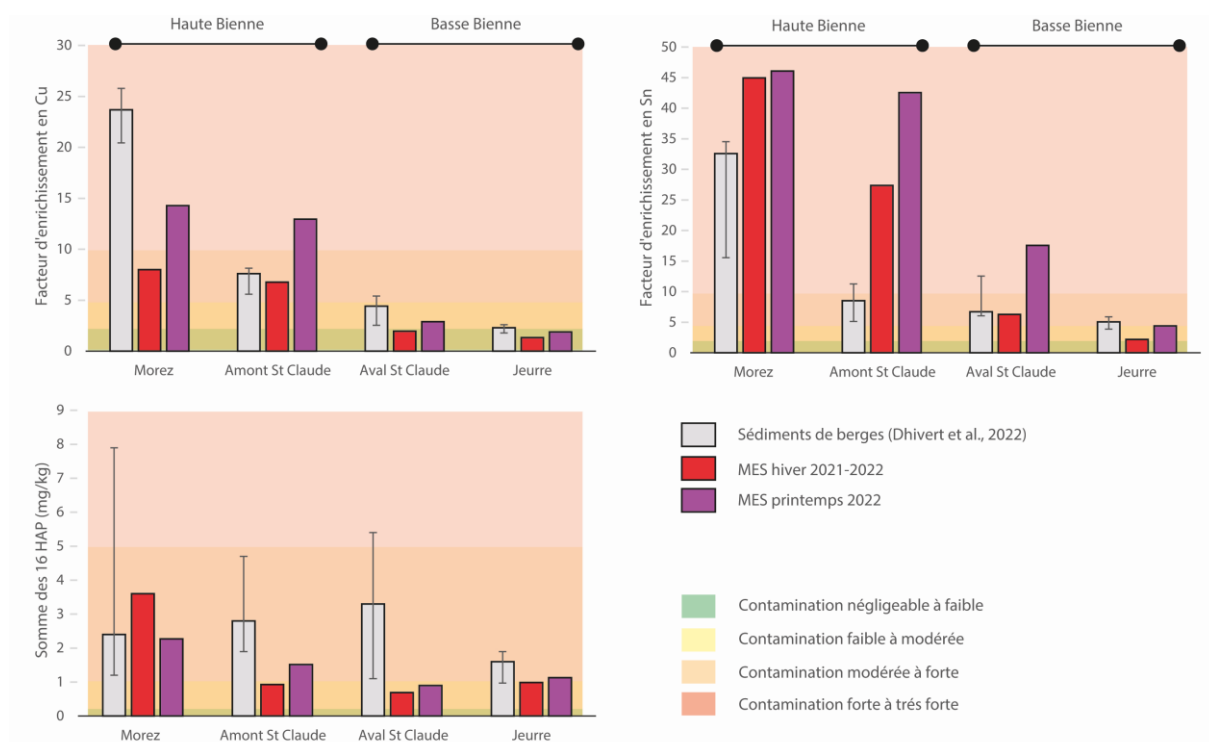


Fig. 11 – Niveaux de contamination dans les MES en Cuivre Etain et HAP. Les facteurs d'enrichissements ont été calculés à partir des fonds géochimiques définis localement (Dhivert et al., 2022). L'échelle de contamination utilisée pour les HAP est celle définie par Baumard et al., 1998. Les données des sédiments de berges sont celles issues des précédentes recherches 2018-2021. Elles correspondent aux échantillonnages réalisés à proximité des stations de suivi de MES.

En revanche, les enrichissements en Sn et dans une moindre mesure Pb sont bien supérieurs dans les MES en comparaison des berges dans les stations de la Haute Bienne et en aval de St Claude. Dans ces conditions, **des sources autres que l'érosion des berges doivent être activées lors des épisodes de crues**. Il s'agit de stocks relativement importants et vulnérables à l'érosion mobilisés lors de ces épisodes hydrologiques (en dehors du lit ou derrière des obstacles aux écoulements). Une des pistes privilégiées pour expliquer cela est d'impliquer les oxydes d'étain et de plomb entrant dans la fabrication des émaux. L'émaillage sur métaux est une activité historiquement implantée dans la région de Morez, mais on peut constater que les phases porteuses sont transportées jusque dans la basse vallée de la Bienne.

Pour comparaison, les concentrations en Pb dans les DGT étaient relativement basses. Cela renforce l'attribution de ces contaminations à des particules relativement denses et peu réactives.

Evaluation des risques écotoxicologiques

Afin d'évaluer l'écotoxicité des particules contaminées, les teneurs en ETM et HAPs ont été comparées aux seuils définis par de Deckere et al., 2011 (Tab. 1):

1. SQGL au-dessus desquels les teneurs ne sont pas compatibles avec le bon état écologique du cours d'eau à long terme
2. SQGH au-dessus desquels les teneurs sont en mesure d'imposer des effets toxiques modérés à sévères sur les composantes de l'écosystème aquatique,
3. SEL au-dessus desquels des observations relatent une sélection des 5% des espèces les plus polluo-tolérantes.

Ces valeurs ont été définies pour les sédiments, elles peuvent tout de même être appliquées pour les MES interceptés qui constitue la fraction la plus mobile du transport solide chariée lors des épisodes hydrologiques.

Au regard des teneurs en ETM analysées dans les MES de sérieux impacts écotoxicologiques sont envisagés dans la haute Bienne en ce qui concerne Cu, Pb et Sn au niveau de Morez, Cu et Sn en amont de St Claude (> SEL ou > SQGH). Dans la basse Bienne les teneurs en Cu et Sn dépassent les SQGL, traduisant de possibles dégradations de l'état écologique du cours d'eau. Les risques écologiques diminuent toutefois en allant vers l'aval et sont bien moindre à partir de St Claude

En ce qui concerne les HAP, des dépassements des SQGL sont identifiés sur 11 composés en aval de Morez et dans une moindre mesure en amont de St Claude. Dans la partie aval, les dépassements sont plus rares (3 composés).

En résumé, **les teneurs en ETM et HAP analysées dans les MES témoignent de risques écotoxiques sévères dans la partie amont de la Bienne, notamment en ce qui concerne Cu, Pb et Sn. Les risques écotoxiques sont plus modérés dans la partie aval. Les teneurs en Cu, Sn et certains HAPs, ne sont pas compatibles avec les critères écotoxicologiques garantissant le bon état de l'écosystème** (selon le référentiel utilisé). Ces constats avaient été fait sur les sédiments lors des recherches précédentes (2018-2020).

(mg/k g)	Hiver 2021-2022				Printemps 2022				LQ	Seuils de Decker et al., 2011		
	Jeurre	Aval St Claude	Amont St Claude	More z	Jeurre	Aval St Claude	Amont St Claude	More z		SQGL	SQGH	SEL
As	4,48	4,86	8,81	11,1	4,02	4,15	8,44	6,53	0,1	7,9	50	50
Cd	0,2	0,22	0,34	0,53	0,22	0,24	0,33	0,39	0,05	0,93	7,8	13
Cr	6,79	7,33	9,75	15,9	6,28	5,14	13,1	8,91	0,1	26	68	90
Cu	8,64	13,3	54,4	112	11,8	13,4	70,8	112	0,2	14	60	85
Hg	0,02	0,03	0,08	0,14	0,02	0,02	0,03	0,05	0,01	0,23	1,2	1,8
Ni	5,29	6,2	10,2	15,7	5,09	4,63	13,3	10,6	0,2	11	32	44
Pb	19,1	23,7	55,4	218	19,8	21,8	50,4	413	0,1	25	118	167
Sn	1,57	4,67	24,1	68,9	3,03	8,93	25,5	39,6	0,5	1,4	12	21
Zn	34,3	39,4	98,9	162	34,9	34,7	117	137	0,5	146	800	1300
NAP	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,00 2	0,2	6,6	10
ACY	0,00 8	0,006	0,010	0,041	0,01 1	0,010	0,015	0,020	0,00 2	0,03	5,2	8,8
ACE	0,00 3	<LQ	0,002	0,010	<LQ	<LQ	0,003	0,003	0,00 2	0,04	3,3	5
FLU	0,00 6	0,004	0,005	0,008	0,00 5	0,004	0,008	0,008	0,00 2	0,04	0,26	0,29
PHE	0,06 3	0,050	0,052	0,240	0,08 5	0,074	0,100	0,300	0,00 2	0,18	0,89	1,2
ANT	0,01 5	0,006	0,013	0,045	0,00 5	0,004	0,008	0,011	0,00 2	0,03	0,17	0,23
FLT	0,19 0	0,140	0,180	0,630	0,20 0	0,190	0,260	0,400	0,00 2	0,25	1,2	1,6
PYR	0,14 0	0,082	0,100	0,440	0,08 4	0,073	0,150	0,200	0,00 2	0,24	0,94	1,2
BaA	0,08 5	0,056	0,083	0,330	0,09 0	0,071	0,120	0,150	0,00 2	0,12	0,6	0,81
CHY	0,08 3	0,065	0,110	0,290	0,11 0	0,094	0,160	0,210	0,00 2	0,15	0,83	1,2
BbF	0,16 0	0,110	0,120	0,480	0,17 0	0,120	0,200	0,290	0,00 2	0,17	0,66	0,88
BkF	0,05 4	0,041	0,035	0,130	0,09 0	0,065	0,120	0,160	0,00 2	0,08	0,32	0,4
BaP	0,07 7	0,049	0,077	0,380	0,10 0	0,065	0,120	0,170	0,00 2	0,14	0,6	0,81
dBaH	0,02 1	0,015	0,026	0,074	0,03 2	0,022	0,046	0,058	0,00 2	0,02	0,12	0,16
BghiP	0,04 6	0,031	0,063	0,270	0,08 0	0,057	0,110	0,150	0,00 2	0,11	0,45	0,6
lcdP	0,04 2	0,030	0,057	0,250	0,07 2	0,051	0,100	0,140	0,00 2	0,12	0,48	0,66

Tab. 1. Comparaison des teneurs en ETM et HAPs analysées dans les pièges à MES avec les seuils d'écotoxicité définis par de Deckere et al., 2011. SQGL = seuils au-dessus desquels les teneurs ne sont pas compatibles avec le bon état écologique du cours d'eau à long terme, SQGH = seuils au-dessus desquels les teneurs sont en mesure d'imposer des effets toxiques modérés à sévères sur les composantes de l'écosystème aquatique, SEL = seuils au-dessus desquels des observations relatent une sélection des 5% des espèces les plus pollutolérantes.

1.4. CARACTERISATION DES SOURCES DIFFUSES DES ETM

Au cours des travaux de recherches précédents, l'influence de sources de contaminants diffuses a été avancée pour expliquer les contaminations généralisées à l'échelle du bassin de la Bienne au moment des épisodes de crues. Au niveau de l'agglomération de Morez, la contribution de la STEP n'explique que partiellement les niveaux de contamination mesurés lors des périodes d'étiages. L'influence de sources diffuses apparaît également comme un élément d'explication en lien avec la présence de déchets et résidus d'activités industrielles dans les anciennes décharges et dans le cours d'eau.

Dans le cadre de cette nouvelle étude, une caractérisation des mécanismes de contamination a ainsi été réalisée au niveau de 3 zones sources :

1. Le continuum entre le bassin agricole du Nanchez (zone d'infiltration), la résurgence karstique de l'Enragé et la Bienne,
2. Les anciennes décharges accumulées sur les versants dans les agglomérations de Morez-Morbier et de St Claude,
3. Et les relargages entre les sédiments contaminés et l'eau dans la traversée de Morez.

Les sources diffuses de contamination sont plus difficiles à appréhender que les sources ponctuelles. Pour autant, leur maîtrise constitue un enjeu majeur pour améliorer la qualité des milieux aquatiques (Danilov-Danilyan et al., 2020 ; Baudo et Muntau, 2020 ; Xue et al., 2022). L'inventaire et la délimitation des zones sources, ainsi que la compréhension des mécanismes de transfert vers la rivière sont des problématiques importantes dans cette perspective. Dans un contexte karstique, la question du transfert vers la rivière est rendue plus complexe encore du fait du transport des contaminants sur de longues distances en lien avec les circulations souterraines (Zeiger et al., 2021 ; Zhao et al., 2022).

Méthode

Dans le cadre de cette étude, plusieurs analyses complémentaires ont été mises en place :

1. Pour analyser l'évolution des concentrations en ETM le long du continuum karstique, quatre campagnes de prélèvements d'eau ont été réalisées à la suite d'épisodes de fortes précipitations en avril 2022 et mars avril mai 2023, avec respectivement 32.8, 76.7, 11.8 mm et 40 mm de précipitation sur 24h relevés à la station météorologique d'Etival. Les échantillonnages ont été réalisés au niveau de 5 stations réparties le long du Nanchez, de la résurgence de l'Enragé et dans la Bienne à sa source, ainsi qu'aux stations de Morez et de Jeurre (Fig. 12). Les concentrations en Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn ont été analysés sur eau brute par ICP-MS.
2. De plus, différents types de prélèvements ont été réalisés au niveau des anciennes décharges de Morez, Morbier et St Claude (Fig. 12). Des échantillons d'eau d'infiltration et de ruissèlement ont été prélevés à la suite de forts épisodes pluvieux en septembre et octobre 2021 puis en janvier et mars 2023. De plus, des capteurs passifs DGT ont été exposés dans la Bienne en aval de Morez pour identifier une éventuelle contribution à la rivière en période de crue en octobre 2021. Un zoom sur la démarche d'échantillonnage est proposé en annexe 2.

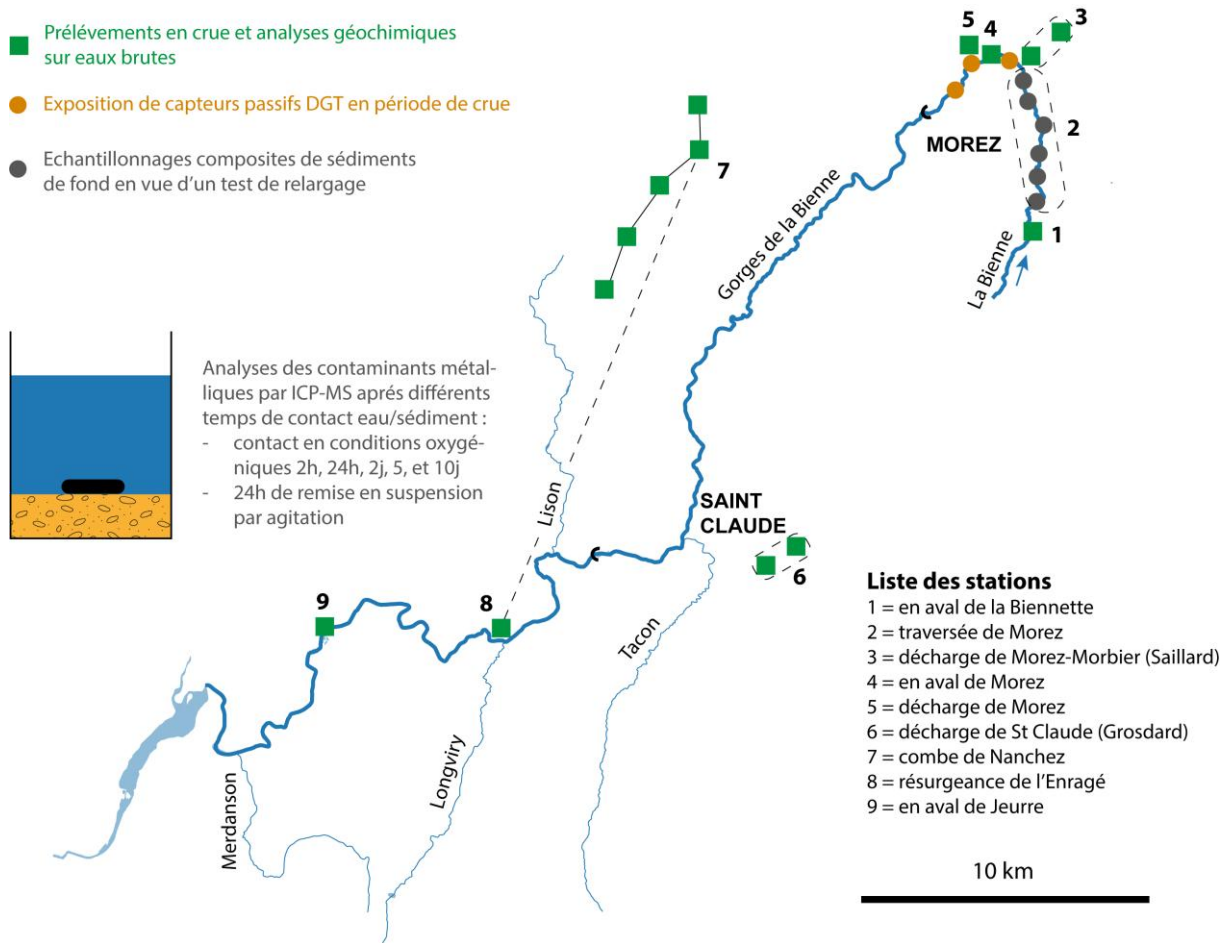


Fig. 12. Position des stations d'échantillonnage d'eau en périodes de crues. Au niveau de la traversée de Morez des sédiments de fond ont été prélevés en vue de faire un test de relargage.

- Un test de relargage des ETM sédiments/eau a été réalisé à partir d'un échantillon composite de sédiments prélevés dans la traversée de Morez en avril 2023. Pour simuler des phénomènes de désorption sur le long terme, comme il est susceptible d'advenir au cours des épisodes d'étiage, une expérimentation a été menée consistant à mettre en contact de l'eau avec du sédiment dans un microcosme avec une proportion 1 à 8 v/v. L'ensemble de l'expérience s'est ainsi déroulée à 20°C, avec saturation en O₂ et à l'obscurité pour limiter le développement des bactéries autotrophes. Différents temps de contact ont été testés : T₀ correspondant à la référence c.-à-d. l'eau de la Bienne prélevée à sa source, T_{+2h} après 2 heures de contact, T_{+24h}, T_{+5j} et T_{+10j} après 1, 5 et 10 jours d'exposition selon les mêmes conditions. En fin d'expérience, les sédiments ont été remis en suspension pendant 24 h à l'aide d'un barreau magnétique afin de simuler une remobilisation associée à un épisode de crue. Les analyses ont été réalisées sur eau brute par ICP-MS.

Résultats et discussion

Evolution des niveaux de contamination le long du continuum karstique Nanchez-Enragé

Le suivi des concentrations en contaminant métallique dans les échantillons d'eau atteste généralement de concentrations < LQ pour Cd, Cr, Ni, Pb et Zn. Les concentrations maximales enregistrées pour ces ETM s'élèvent à 1,7 µg/l pour Pb et 7,4 µg/l pour Zn dans le Nanchez en aval du rejet de la station d'épuration. Ces valeurs sont proches des PNEC définies sur eau, dépassant même légèrement ce seuil pour Pb (<https://substances.ineris.fr>).

En ce qui concerne Cu, les concentrations sont majoritairement > LQ (Fig. 13). On distingue 3 groupes de valeurs :

- Les concentrations les plus faibles concernent les stations de la source du Nanchez, du ruisseau de Tremontagne et de la Bienne à sa source, (<0,5-1,02 µg/l).
- Pour les autres stations du Nanchez, au niveau des Piards et des Pertes, les concentrations en Cu sont plus élevées (0,62-1,19 µg/l).
- Les concentrations les plus fortes sont atteintes :
 - o au niveau de la résurgence de l'Enragé et de la Bienne à Jeurre (jusqu'à 1,4 µg/l), avec des concentrations proches tout au long du suivi,
 - o dans la Bienne en aval de Morez jusqu'à 1,8 µg/l ,
 - o et en aval du lagunage de Nanchez avec des concentrations comprises entre 1,7 et 3,6 µg/l.

La PNEC est établie à 1,6 µg/l pour Cu (<https://substances.ineris.fr>). Ce seuil est égalé voir dépassé dans ces dernières stations. Ces dépassements sont de faibles amplitudes comparativement à d'autres substances (jusqu'à 2,25 fois la PNEC).

Ces résultats témoignent d'une généralisation de la diffusion de Cu dans le bassin. Au niveau des sources les moins impactées par les activités polluantes (source du Nanchez, Tremontagne, tête de bassin de la Bienne) les concentrations en Cu demeurent faibles. Plus en aval, une contribution significative des activités exercées sur les bassins versants est mise en évidence. Les concentrations en Cu sont d'ailleurs bien plus élevées en aval directe de zones habitées ou industrielles, même de petites tailles à Nanchez. Les sources de cuivre peuvent être multiples comme la corrosion des canalisations d'eau potable des habitations, les déjections des animaux d'élevage ou les activités industrielles utilisant cet élément (Kickingier et al., 2008 ; Hokayem, 2014 ; Yao et al., 2021). En aval des secteurs plus industrialisés (comme Morez), les concentrations sont d'ailleurs plus fortes également.

L'ensemble de ces sources dispersées dans le bassin hydrogéologiques, ponctuelles et diffuses contribuent à générer une contamination généralisée, relativement élevée et peu atténuée le long du continuum karstique Nanchez-Enragé-Bienne à Jeurre.

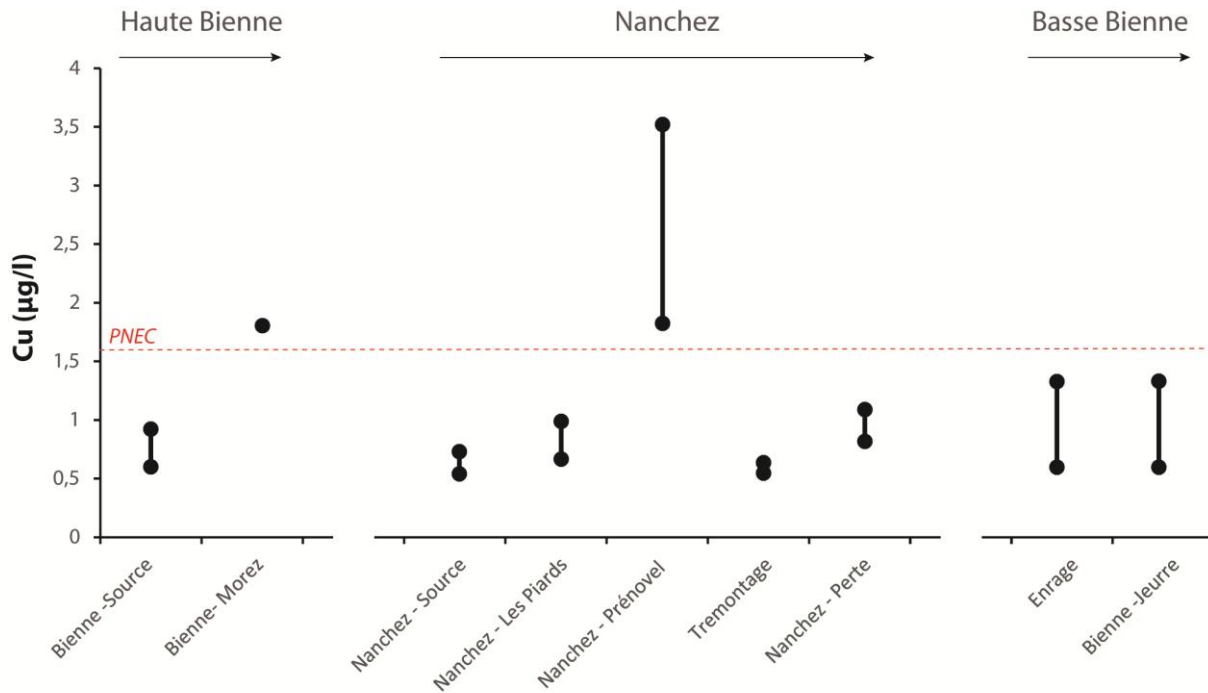


Fig. 13. Gammes de concentrations analysées dans les échantillons d'eau prélevés en périodes de crues au niveau de différentes stations le long du continuum karstique.

Contamination par les anciennes décharges de Morez-Morbier et St Claude

1 – Influence de l'ancienne décharge de Morez sur les eaux d'infiltration

Au niveau de l'ancienne décharge de Morez (Doye Gabet), les écoulements de surface s'infiltrent dans le massif de déchets et ressortent en contrebas au niveau de la Bienne. Les premières campagnes d'échantillonnage de 2021 ont concerné les parties amont et aval du massif de déchet (zone d'infiltration et exutoire). Les analyses géochimiques ont porté sur les ETM, les HAP, mais aussi l'azote, le phosphore, le carbone et le soufre (Tab. 2). Les concentrations en ETM en amont de la décharge étaient élevées (jusqu'à 10,7 µg/l pour Cu, 5,22 µg/l pour Pb et 37,9 µg/l pour Zn). Plusieurs sources de contaminations potentielles sont suspectées en amont de la zone d'infiltration (activités industrielles, voie ferrée, habitations, ...). En 2023 une campagne complémentaire a donc été réalisée, intégrant un point d'échantillonnage supplémentaire en amont de la voie ferrée. Les niveaux de contamination relevés lors de cette campagne étaient toutefois moins élevés en comparaison des précédentes, probablement en lien avec les conditions hydroclimatiques particulières de la période 2022-2023 limitant l'infiltration dans les sols durablement secs.

La comparaison des analyses géochimiques entre l'amont et l'aval de la décharge révèle des différences marquées pour plusieurs substances. Des augmentations des concentrations d'un facteur 2 à 5 pour Cu et 2 à 9 pour Zn peuvent ainsi être calculés. Concernant Ni et Pb, des augmentations conséquentes sont également mises en évidence, mais leur quantification est moins précise en raison de concentrations amont < LQ.

Les concentrations maximales mesurées à l'exutoire de la décharge sont particulièrement fortes pour Cu (jusqu'à 14,7 µg/l), Ni (8,8 µg/l), Pb (7,3 g/l) et Zn (93 µg/l)

Unités		19/09/2021		04/10/2021		05/01/2023		
		Amont Décharge	Aval Décharge	Amont Décharge	Aval Décharge	Amont Voie ferrée	Amont Décharge	Aval Décharge
NO ₃	mg NO ₃ /l	1,08	3,52	2,56	3,13			
	mg N-NO ₃ /l	0,24	0,79	0,58	0,71			
NO ₂	mg NO ₂ /l	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04			
	mg N-NO ₂ /l	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01			
NH ₄	mg NH ₄ /l	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			
PO ₄	mg PO ₄ /l	<0.10	<0.10	0,13	<0.10			
DCO	mg O ₂ /l	19	18	<10	<10			
DBO ₅	mg O ₂ /l	<3	<3	<3	<3			
Bi	µg/l	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0			
Cd	µg/l	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20			
Cr	µg/l	1,32	<0.50	<0.50	1,09	<0.50	<0.50	<0.50
Hg	µg/l	<0.10	<0.10	<0.01	0,03			
Cu	µg/l	10,7	5,7	3,1	14,7	1,68	1,5	3,08
Ni	µg/l	<2.00	4,4	<2.00	8,8	<2.00	<2.00	3,6
Pb	µg/l	5,22	2,59	<0.50	7,28	<0.50	<0.50	<0.50
Sn	µg/l	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2			
Zn	µg/l	37,9	72,6	10,7	93	5,1	<0.50	36
P	mg/l	0,034	0,024	<0.10	<0.10			
S	mg/l	0,94	24,9	1,11	8,1			
HAP	µg/l	0,035	0,025	0,025	0,025			
Augmentation amont aval								
Facteur 1-2								
Facteur 2-5								
Facteur > 5								

Tab. 2 – Concentrations analysées en amont et aval de la décharge de Morez lors des campagnes des 19/09/2021, 04/10/2021 et 05/01/2023

Le soufre présente également des augmentations d'un facteur 7 à 26, avec des concentrations atteignant 24,9 mg/l à l'exutoire. Une augmentation des concentrations en NO₃ d'un facteur 3 est également montrée pour la campagne de septembre 2021, mais les concentrations à l'exutoire restent modérées (maximum 3,52 mg/l).

Cette analyse démontre une influence relativement importante de la décharge sur la qualité chimique des eaux d'infiltration. D'autres sources de contamination sont cependant présentes en amont, impactant les concentrations avant d'arriver dans la zone d'infiltration.

2 -Influence des anciennes décharges de Morbier et St Claude sur les ruisseaux les traversant

Une approche similaire a été mise en place pour évaluer l'influence des anciennes décharges de Morbier et St Claude qui bordent les ruisseaux du Saillard et du Grosdard. Des échantillons ont été prélevés dans ces cours d'eau en amont et aval des zones de plus fortes densités de déchets. Les échantillonnages ont eu lieu lors des campagnes de janvier et mars 2023. Les analyses géochimiques ont porté sur les ETM (Cr, Cu, Ni, Pb et Zn, Tab. 3) comme substances

particulièrement préoccupantes dans le bassin et dont un enrichissement a été mis en évidence dans les eaux d'infiltration de la décharge de Morez.

Des concentrations relativement fortes en Cu et Zn ont été relevées dans la partie amont du ruisseau du Saillard (4,0-4,4 µg/l pour Cu, 6,1-6,8 µg/l pour Zn). Le point de prélèvement est localisé en aval d'entreprises pouvant être ou ayant pu être émettrices d'ETM. Pour autant, les concentrations en Cu et Zn dans la partie aval sont plus importantes encore d'un facteur 2 à 4 selon les campagnes, atteignant des concentrations très fortes pour Cu (10,6-19,5 µg/l) et relativement moindre, mais toujours élevées pour Zn (13,2-22,6 µg/l). Les autres ETM Ni et Pb n'ont pas été quantifiés dans la partie amont. Seul Pb a été analysé en concentrations de 0,5 et 2,4 µg/l dans la partie aval. **Cette analyse matérialise l'influence de la décharge sur la qualité chimique du Saillard.** Pour autant, les concentrations en Cu sont bien supérieures aux concentrations protectrices pour les écosystèmes aquatiques dès l'amont du cours d'eau, seulement dans la partie aval pour Pb et Zn (Cu - PNEC = 1,6 µg/l NOEC invertébrés = 0,5 µg/l ; Pb - PNEC = 1,2 µg/l NOEC invertébrés = 10 µg/l ; Zn - PNEC = 7,8 µg/l NOEC invertébrés = 10 µg/l ; www.substances.ineris.fr).

Au niveau du Grosdard, seuls Cr et Cu ont été analysés dans des concentrations proches des LQ en amont et aval de la décharge lors de la campagne de mars 2023 (0,5-0,7 µg/l). Ainsi, sur la base des mesures effectuées, il n'est pas mis en évidence de pression toxique au niveau de cette décharge.

3 - Influence des anciennes décharges de Morez-Morbier sur la qualité de l'eau de la Bienne

L'influence des anciennes décharges de Morez-Morbier sur la qualité de l'eau de la Bienne a été évaluée.

- En premiers lieux, des capteurs passifs DGT ont été exposés du 01 au 15/10/2021 dans des conditions de forte hydraulité (maximum de 21,9 m³/s le 04/10/2021). Trois stations d'exposition des DGT ont été implantées en amont et aval des deux principaux massifs de déchets.

Unité	Décharge de Morbier - Ru. du Saillard				Décharge de St Claude - Ru. du Grosdard			
	05/01/2023		11/03/2023		05/01/2023		11/03/2023	
	Amont	Aval	Amont	Aval	Amont	Aval	Amont	Aval
Cr µg/l	< 0.50	< 0.50	< 0.50	< 0.50	< 0.50	< 0.50	0,52	0,51
Cu µg/l	4,41	10,6	4,05	19,5	< 0.50	< 0.50	0,72	0,69
Ni µg/l	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0
Pb µg/l	< 0.50	0,52	< 0.50	2,42	< 0.50	< 0.50	< 0.50	< 0.50
Zn µg/l	6,1	13,2	6,8	22,6	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0

Augmentation amont aval

Facteur 1-2
Facteur 2-5
Facteur > 5

Tab. 3 – Concentrations analysées en amont et aval des décharges de Morbier et St Claude lors des campagnes des 05/01/2023 et 11/03/2023

En complément, lors des campagnes de janvier et mars 2023, des prélèvements d'eau ont été réalisés, intégrant un point supplémentaire en amont de la confluence avec le Saillard.

Sur capteurs DGT comme pour les échantillons d'eau, les analyses géochimiques ont porté sur Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn.

Les concentrations moyennes en Cu, Ni et Pb reconstitués à partir des capteurs DGT montrent une tendance à la diminution d'amont en aval (Fig. 14). Plus précisément, au niveau de la station amont les concentrations moyennes sont de 1,46 µg/l pour Cu, 0,55 µg/l pour Ni et 0,16 µg/l pour Pb. Elles passent ensuite à 0,83 puis 0,70 µg/l pour Cu dans les deux stations aval de la Doye Gabet, 0,36 et 0,38 µg/l pour Ni et 0,12 et 0,10 µg/l pour Pb.

Des abattements des concentrations DGT de facteurs 1,4 à 2,1 sont ici documentés, matérialisant ainsi l'important pouvoir de dilution de la résurgence karstique. Il se surimpose à celui des apports latéraux plus diffus le long du linéaire et de la capacité d'autoépuration de la rivière.

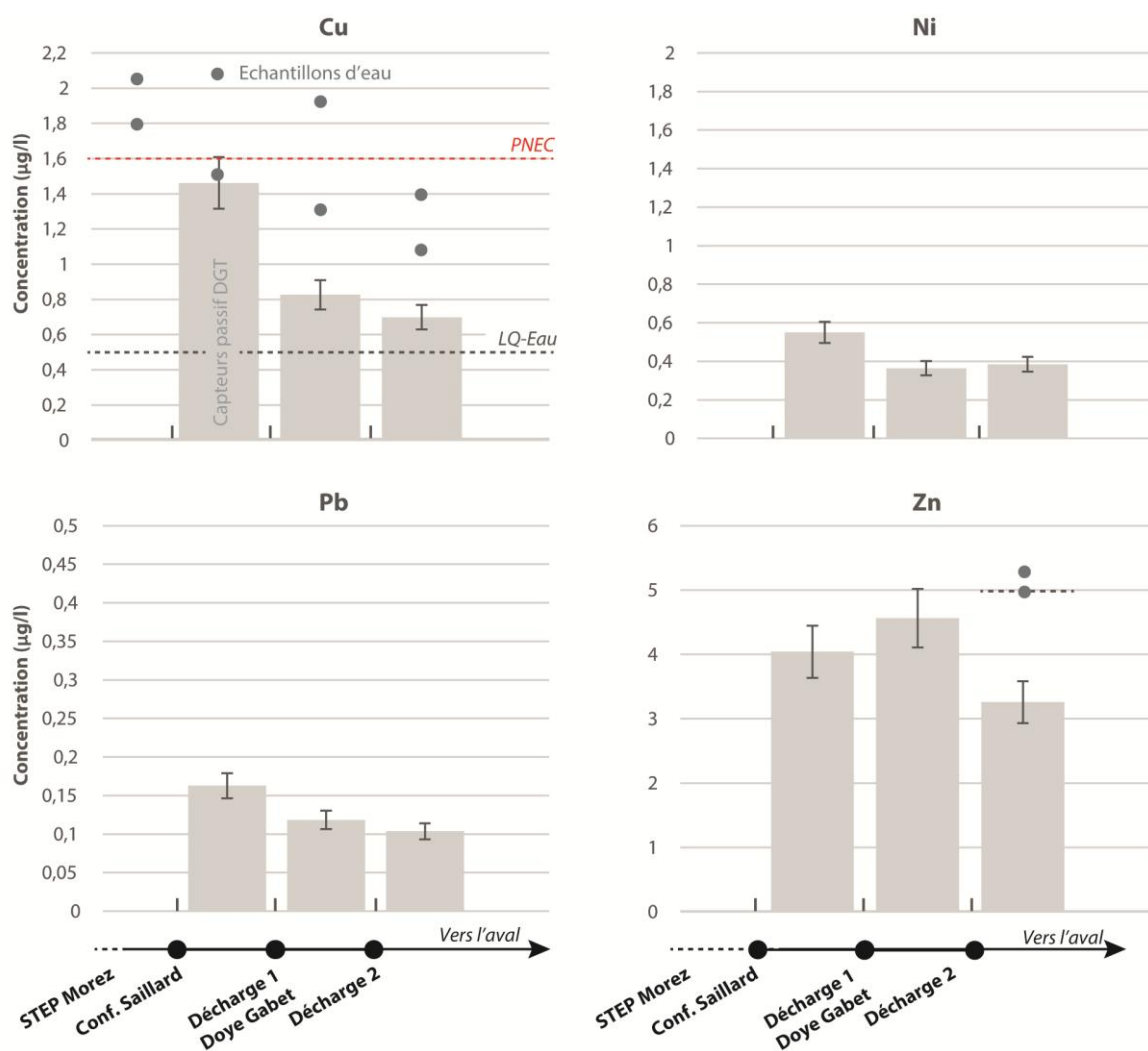


Fig. 14 – Concentrations en Cu, Ni, Pb et Zn dans les capteurs passifs DGT (histogrammes) exposés dans la Bienne en aval de Morez en octobre 2021, ainsi que des prélèvements d'eau (points) réalisés lors des phases précoces de deux épisodes hydrologiques en janvier et mars 2023. LQ-EAU = limite de quantification pour les échantillons d'eau. Pour Ni et Pb l'ensemble des prélèvements dont sont inférieures aux LQ, respectivement 2 et 0,5 µg/l

L'influence des décharges sur la qualité de la Bienne n'est pas visible pour Cu, Ni et Pb. Concernant Zn, la concentration DGT est à peine plus importante en aval de la première décharge (4,56 µg/l) par rapport à la station amont (4,04 µg/l). Elle diminue légèrement au pour la station aval (3,26 µg/l). Les niveaux de contamination restent relativement proches entre les trois stations en comparaison des autres contaminants. Compte tenu des fortes concentrations en Zn mis en évidence dans cette étude, une influence des eaux d'infiltration de la décharge de Morez peut ici être envisagée, mais qui reste relativement limitée.

Les concentrations en Cu dans les prélèvements d'eau sont un peu plus fortes que dans les DGT, mais restent dans le même ordre de grandeur (1,5 à 2,1 µg/l en amont de la Doye Gabet, 1,1 à 2,0 µg/l en aval). Ces valeurs sont proches voir dépasse la PNEC établie pour Cu. Les concentrations en Cu sont similaires en amont et aval de la confluence du Saillard. Une diminution des concentrations vers l'aval est ensuite mise en évidence, mais plus progressive qu'avec les DGT. Les prélèvements d'eau ont été réalisés au cours des phases précoces des réponses hydrologiques. Le débit de la résurgence de la Doye Gabet était relativement faible dans ces conditions, limitant de ce fait son pouvoir dilution. Ces comparaisons révèlent également une influence négligeable des décharges sur la qualité de la Bienne. Cette comparaison (DGT/prélèvements ponctuels) n'a pas pu être réalisée pour les autres ETM, les DGT permettant de quantifier des concentrations bien inférieures par rapport aux échantillons d'eau.

Dans le cadre de cette étude, il apparaît ainsi que les eaux d'infiltration dans la décharge de Morez se trouvent enrichies en plusieurs éléments traces lors de la traversée du massif de déchets. C'est notamment le cas de Zn qui présente des concentrations particulièrement élevées au niveau de l'exutoire. Le Saillard mobilise également de fortes concentrations en Cu, Pb et Zn en aval de la décharge. Pour ces deux décharges, les concentrations sont déjà élevées en amont des massifs de déchets, impliquant l'existence d'autres sources de pollution. **Pour autant, les analyses révèlent une influence négligeable à faible sur la qualité de la Bienne qui présente un enrichissement notable dès l'amont des décharges.** Ces conclusions sont différentes de ce qui a été montré avec les analyses de biofilm (cf. § 1.2). Elles sont à interpréter au regard de l'hydrologie particulière des prélèvements d'eau réalisés en périodes de crues impliquant une dilution des contributions locales par les apports amont, le ruissèlement sur les versants et la résurgence karstique. Sur le plus long terme et incluant de plus larges gammes de débits, l'influence des décharges (évaluées via les biofilms) semble plus marquée.

4- Test de relargage à partir des sédiments de la Bienne dans la traversée de Morez

Le test de relargage sédiment/eau a été réalisé avec de l'eau de la Bienne échantillonnée au niveau de sa source. Elle présente des concentrations < LQ pour la majorité des contaminants à l'exception de Cu (1,1 µg/l).

Pour Cu, Pb et Zn d'importantes variations de concentrations sont mesurées au cours de l'expérience. Après 2h d'exposition les concentrations sont bien plus importantes que dans la référence atteignant 92,3 µg/l pour Cu, 22,9 pour Pb et 23,0 µg/l pour Zn. Il s'agit des concentrations les plus élevées au cours du test de contact. Plus tard, les concentrations en Cu ont diminué pour atteindre 56,0 µg/l après 24h de contact, puis entre 20,6 et 20,3 µg/l après 5 et 10 jours. Pour Pb et Zn les concentrations sont plus faibles avec respectivement 4,5 et 9 µg/l après 24h de contact. Après 5 et 10 j de contact, les concentrations analysées sont plus basses et plus proches avec 1,6 et 2,3 µg/l pour Pb, 5,8 et 7,3 µg/l pour Zn. Lors de la simulation de

crue, après 24 h d'agitation, les concentrations sont nettement plus importantes pour l'ensemble des ETM. Elles atteignent 109 µg/l pour Cu, 80,1 µg/l pour Pb et 96,9 µg/l pour Zn.

Cr, Ni et Sn présentent de faibles concentrations lors de l'expérience de contact prolongée - < 0,5 µg/l pour Cr, 2,3-2,7 µg/l pour Ni et 0,3-0,7 µg/l pour Sn. En revanche les concentrations sont bien plus élevées lors de la simulation de crue avec 3,3 et 2,7 µg/l pour Cr et Sn et surtout 80,1 µg/l pour Ni.

En comparaison, les PNEC et NOEC référencées par l'INERIS pour Cu, Pb et Zn sont bien inférieures aux teneurs atteintes. Les NOEC sont comprises entre 0,3-10 µg/l pour Cu, 4-10 µg/l pour Pb, et 20-40 µg/l pour Zn. Pour Ni et Sn les NOEC ne sont pas dépassées, 10-40 µg/l pour Ni, 80-180 µg/l pour Sn. Cette comparaison est toutefois à relativiser au regard des conditions de l'expérimentation et de leur représentativité pour le milieu naturel.

Ces résultats mettent en évidence un phénomène de relargage important dans les premières heures du contact. Cu, Pb et Zn sont particulièrement réactifs. Après 24h, 5 et 10 j, une partie des contaminants passée en phase dissoute semble avoir tendance à être réadsorbés par les sédiments. Pour autant, les concentrations dans l'eau restent élevées (surtout pour Cu). Ces tests de contact tendent à simuler les conditions advenant lors des périodes d'étiages dans les sédiments de la Bienne dans la traversée de Morez, notamment en amont des seuils où l'eau peut stagner pendant une longue période. **Ces résultats apportent de solides informations pour expliquer les fortes concentrations mises en évidence en aval de l'agglomération en période d'étiage** (en complément des rejets domestiques et industriels). Ils matérialisent un risque élevé pour l'écosystème lors de ces épisodes hydrologiques qui s'annoncent de plus en plus récurrents dans le futur (Fister, 2023). Les simulations de crue mettent en évidence des concentrations très importantes rejoignant les observations réalisées lors de ces épisodes de crues en aval de Morez. Une partie des contaminants doit être remobilisée lors du brassage des sédiments.

Ces résultats apportent des informations complémentaires pour comprendre la distribution des contaminants le long du linéaire (cf 1.1).

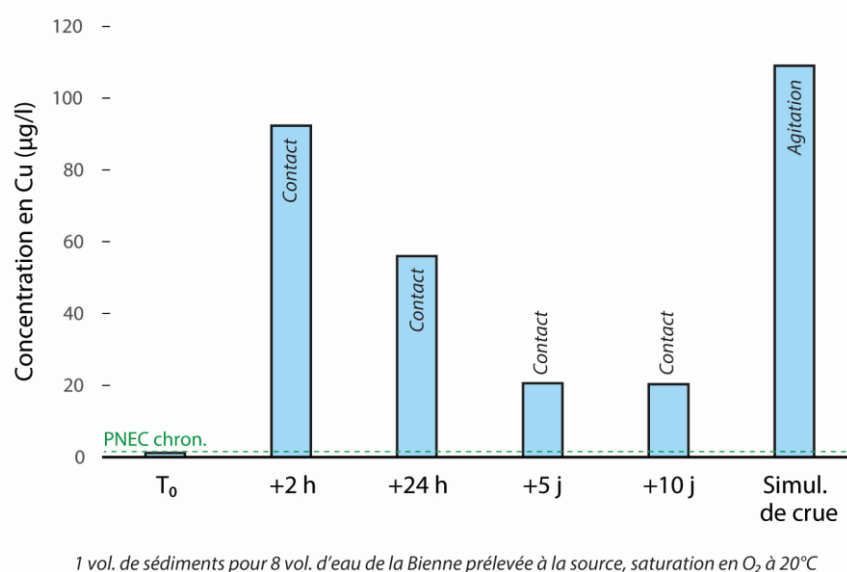


Fig. 14. Evolution des teneurs en cuivre lors du test de relargage sédiment/eau réalisé à partir des sédiments prélevés dans la traversée de Morez. Ce test témoigne de la forte mobilité des ETM piégés dans les sédiments.

PARTIE 2. TAUX DE DEGRADATION DES LITIÈRES VÉGÉTALES COMME INDICATEUR FONCTIONNEL DANS LA BIENNE

Parallèlement à l'évaluation de la qualité chimique des cours d'eau, l'évaluation de l'intégrité fonctionnelle des écosystèmes apporte des informations cruciales pour la gestion des milieux (Brosed, 2016). Pour cela des indicateurs fonctionnels intégratifs chimiques et biologiques ont été mis en place, comme le suivi de dégradation des litières végétales (Gouy et Jabiol, 2021). Dans le cadre de cette étude, ce type de biomonitoring a été testé dans la Bienne (Fig. 15).

Méthode

Afin d'analyser l'état fonctionnel de l'écosystème aquatique, une mesure du taux de décomposition des litières végétales a été réalisée au niveau des 9 mêmes stations que les suivis de biofilms. Les expositions ont été faites sur 2 semaines du 16 au 30 /06/2023, dans des conditions d'étiage prolongé. La température de l'eau a été mesurée à l'aide de sondes enregistreuses.

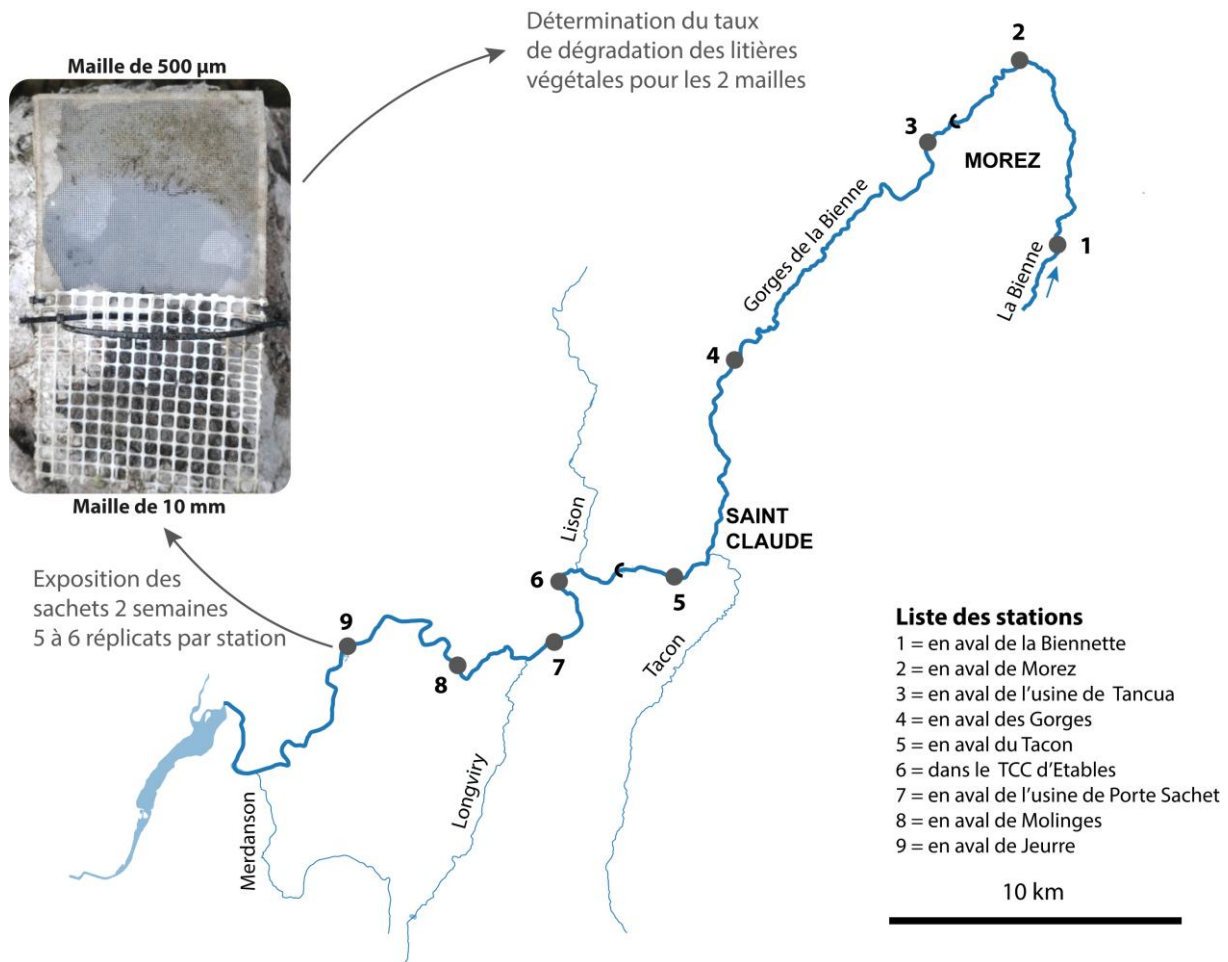


Fig. 15. Position des stations de suivi du taux de dégradation des litières végétales sur 2 semaines d'exposition

Conformément au protocole élaboré par Gouy et Jabiol (2021) les litières végétales ont été exposées dans des sachets selon 2 mailles différentes :

1. 500 μm pour limiter l'action des macroinvertébrés et donc sélectionner celui les microorganismes (bactéries et ascomycètes décomposeurs)
2. 10 mm pour intégrer à la fois l'action des macroinvertébrés et des microorganismes.

L'exposition incluait 5 à 6 réplicats par sections de 100 à 200 m linéaires implantés sur une large gamme d'environnements représentatifs des stations.

Pour interpréter les résultats à l'échelle du linéaire, des tests statistiques ont été réalisés afin de comparer les stations les unes par rapport aux autres (Package rstatix sur R). En premier lieu la distribution de la variance intergroupe des pertes en masse a été analysée à l'aide du test de Levene. Pour les mailles 500 μm comme 10 mm, les résultats sont relativement hétérogènes ($p > 0,05$). Des tests Anova et Tukey ont été réalisés pour identifier les différences statistiques entre les stations.

Résultats

Mailles de 500 μm

La majorité des stations ne présentent pas de différences statistiquement significatives entre elles en ce qui concerne les sachets avec des mailles de 500 μm ($p > 0,05$). Dans ce groupe, les médianes des pertes en masse sont comprises entre 14 et 27% (0-33%). Cependant, 2 stations se distinguent : celles de Morez et de Molinges. A ce niveau, les pertes en masses sont plus fortes avec des médianes de 35% (32-40%) et 30% (23-61%). En ce qui concerne la station de Morez, la proximité avec la STEP pourrait exercer une influence en apportant des bactéries et ascomycètes décomposeurs. Pour la station de Molinges cela reste inexplicé.

Mailles de 10 mm

En ce qui concerne les sachets avec des mailles de 10 mm, 2 groupes avec des différences statistiquement significatives se matérialisent ($p < 0,05$). D'une part les stations de la Haute Bienne (Morez, Tancua et amont de St Claude) définissent un premier groupe avec des pertes en masses médianes comprises entre 88 et 98% (37-99%) attestant d'une forte action des macroinvertébrés sur ce tronçon. Les stations de la Basse Bienne (St Claude, Aval de St Claude, aval de la restitution de Porte Sachet, Molinges et Jeurre) présentent quant à elles des pertes en masses significativement plus faibles avec des médianes comprises entre 27 et 41% (16-100%). La station la plus amont ne présente pas de différences statistiquement significatives avec ces deux groupes du fait d'une plus grande dispersion des résultats. A ce niveau, la médiane des pertes en masse des litières est de 63% (31-78%).

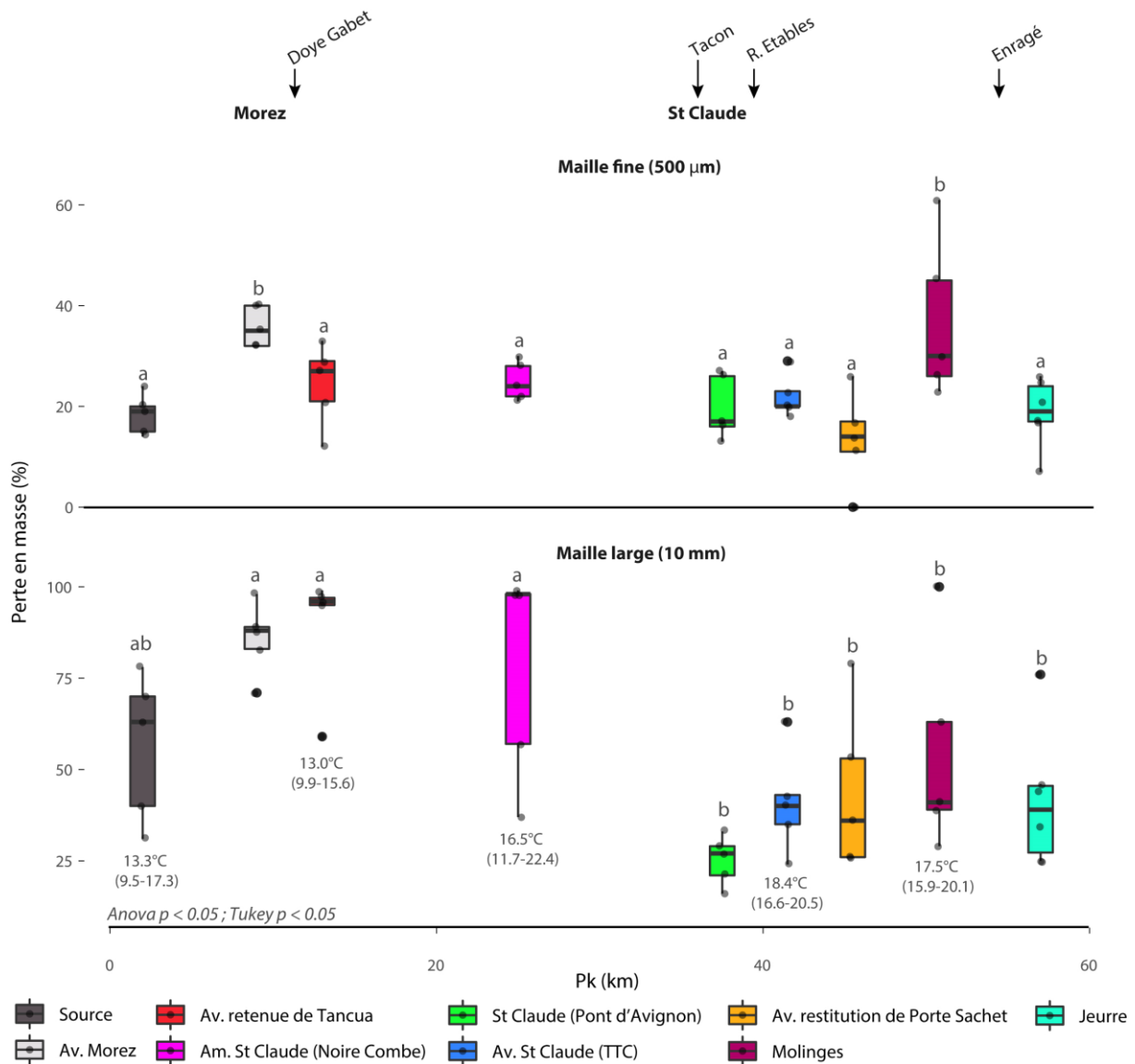


Fig. 16. Pertes en masses des litières végétales exposées dans la Bienne sur la période 16 au 30/06/2023.

Discussion

Afin d'interpréter les résultats des décompositions des litières Gessner et Chauvet (2002) proposent de calculer les indices k et kdd pour chaque station potentiellement impactée et de les comparer à une station de référence (k_r) selon trois classes de ratios (k_i/k_r) :

- k_i/k_r compris entre 0.75 et 1.33 : pas d'altération significative
- k_i/k_r compris entre 0.5 et 0.75 ou entre 1.33 et 2 : altération modérée
- k_i/k_r inférieur à 0.5 ou supérieur à 2 : altération importante.

$$\text{Eq. 3 - } k = \frac{\ln(M_0) - \ln(M_1)}{t}$$

$$\text{Eq. 4 - } kdd = \frac{k}{t \cdot T}$$

ou :

- k le taux de décomposition exprimé en proportion de perte de masse par jour : jour⁻¹
- M_0 la masse de litière initiale en g
- M_1 la masse finale de litière en g
- t le temps en jours
- k_{dd} le taux de décomposition exprimé en degré-jour⁻¹
- t le nombre de jours
- T la température moyenne sur la durée d'exposition en degrés Celsius.

L'exercice a été réalisée en prenant les deux stations aux extrémités amont et aval comme références, mais celle de Jeurre permet d'avoir les résultats les plus contrastés.

Pour les deux indices k et k_{dd} des altérations importantes sont mises en évidence entre Morez et l'amont de Saint Claude (Tab. 4). A ce niveau les indices sont quasi le double de la situation à Jeurre témoignant d'une amplification conséquente de la dégradation des litières. Ainsi, la distribution longitudinale de la dégradation des litières végétales semble indiquer une plus forte activité biologique dans la partie amont de la Bienne que dans la partie aval. Ces résultats sont indépendants de la température qui a été relativement proche entre les stations suivies sur la période d'exposition.

Ces résultats reflètent une altération fonctionnelle plus importante dans la partie amont de la Bienne cohérente avec le profil des teneurs en ETM dans le biofilm ou les matières en suspension. Cette situation semble être en lien avec les apports provenant de l'agglomération de Morez. Les effluents urbains et industriels auraient pu amplifier l'activité biologique des décomposeurs ou du moins favoriser certains taxons. Les relevés hydrobiologiques bancarisés ces dernières décennies montrent d'ailleurs une plus forte abondance des oligochètes dans ce secteur.

Des niveaux d'altération modérés affectent les stations de Molinges, Saint Claude et de la Source. Au niveau de Molinges et de la Source, les ratio k_i/k_r sont plus élevés que pour la référence. Cela pourrait indiquer des mécanismes comparables à ceux identifiés en aval de Morez, mais d'une moindre ampleur. Au niveau de Saint Claude, le ratio est plus bas témoignant d'une inhibition de la décomposition.

Pour les deux stations de Portes Sachet et à l'aval de Saint Claude (dans le TCC d'Etables), les différences ne sont pas significatives avec la référence.

	k		k_{dd}	
	k_i/k_r	Altération	k_i/k_r	Altération
JEURRE	1,00	Référence	1,00	Référence
MOLINGES	1,42	Modéré	1,33	Modéré
PORTE SACHET	1,05	Non significatif	0,96	Non significatif
AVAL SAINT CLAUDE	0,93	Non significatif	0,86	Non significatif
SAINT CLAUDE	0,61	Modéré	0,63	Modéré
AMONT SAINT CLAUDE	2,02	Important	2,10	Important
TANCUA	2,30	Important	2,90	Important
MOREZ	2,30	Important	2,98	Important
SOURCE	1,50	Modéré	1,89	Modéré

Tab. 4. Calcul des ratios k_i/k_r dans les différentes stations (voir texte) et mis en évidence du niveau d'altération associé.

Le profil longitudinal observé peut également impliquer l'existence d'un ou plusieurs facteurs limitant la dégradation des litières dans la partie aval de la Bienne. Ces résultats pourraient ainsi être également associés à la présence d'autres contaminants particulièrement impactant pour les macroinvertébrés dans la partie aval. Compte tenu de leur toxicité les antiparasitaires pourraient être de bons candidats, la partie basse de la Bienne étant une zone d'échange avec l'aquifère karstique. La grande majorité des zones d'infiltration alimentant cet aquifère provient de l'infiltration dans les prairies et notamment la zone du Grandvaux via le réseau de l'Enragé (cf partie suivante). Pour autant, les analyses réalisées dans le cadre de cette tendent à montrer la présence de ces substances dès la station la plus en amont de la Bienne. Également, les microplastiques apparaissent comme des contaminants limitant le nourrissage des invertébrés benthiques (Blarer et Burkhardt-Holm, 2016 ; Scherer et al., 2017 ; Ockenden et al., 2021). Une étude exploratoire réalisée en 2022 a montré l'influence des industries plasturgiques dans la contamination de la partie aval de la Bienne (Belfis et Dhivert, 2022). Pour autant, une multitude de sources industrielles et urbaines pourraient également être impliquées tout comme des facteurs d'altération de la fonctionnalité de l'écosystème comme l'artificialisation des débits par la retenue d'Etables ou la dégradation des habitats.

PARTIE 3. MONITORING DES SUBSTANCES PHARMACEUTIQUES VETERINAIRES DANS LE BASSIN DE LA BIENNE

3.1. SUIVI DES SUBSTANCES PHARMACEUTIQUES VETERINAIRES SUR 18 MOIS

La contamination des environnements aquatiques par les résidus médicamenteux soulève des préoccupations grandissantes au regard de l'occurrence et de la dangerosité de ces substances pour les écosystèmes et la santé humaine (de Jesus Gaffney et al., 2015 ; Anjanapriya et al., 2021 ; Wilkinson et al., 2022). Les substances pharmaceutiques retrouvées dans l'eau proviennent à la fois de la médication humaine et des animaux d'élevage et domestiques.

La France est le pays de l'UE qui utilise le plus de médicaments vétérinaires, du fait d'un important secteur de l'élevage. Les antiparasitaires sont les médicaments vétérinaires les plus vendus (31 % des ventes en 2020), suivis par les vaccins (24,5%), les antibiotiques (9,5%) et les anti-inflammatoires (<10% ; AIEMV, 2021). Dans un objectif de limiter la diffusion des résistances aux anti-infectieux et les atteintes environnementales, des experts de l'INRAE prennent position pour une diminution des intrants médicamenteux et une promotion des solutions alternatives favorisant la gestion agroécologique du parasitisme (Host et al., 2022). Cependant, la pharmacie vétérinaire reste une composante importante de la gestion de la santé et du bien-être des animaux d'élevage, pour laquelle une démarche d'amélioration des pratiques a été mise en place qu'il convient de poursuivre (Rostang et al., 2022).

Dans les zones d'élevages des ruminants et des porcins, l'usage des antiparasitaires constitue un facteur de risque pour la biodiversité en générale et pour les invertébrés en particulier (Jeantet, 2014 ; Pioz et Vidoz, 2018 ; Mahefarisoa et al., 2021). La famille des lactones macrocycliques rassemble les composés les plus utilisés et parmi les plus toxiques pour les invertébrés du sols et aquatiques (Lumaret et al., 2013). Après administration, une part conséquente des médicaments n'est pas métabolisée par les animaux d'élevage et contamine le milieu naturel via les déjections lors des périodes de pâturage ou via les épandages de lisier (McKellar et Gokbulut, C, 2012 ; Soulier et al., 2015 ; Peterson et al., 2017). Ces substances sont peu dégradables dans l'environnement et une partie peut être transférée des sols contaminés vers l'hydrosystème (Charuaud et al., 2019).

Au cours des recherches précédentes, des antiparasitaires, antibiotiques et anti-inflammatoires ont été détectés dans la Bienne. Bien que caractérisés par un élevage de bovin extensif, principalement située dans les combes et plateaux d'altitude, les composés ont été retrouvés avec une forte occurrence dans la Bienne et en concentrations voisines des concentrations protectrices pour le milieu aquatique. Les transferts rapides de contaminants via les drains karstiques ont été démontrés par de multiples études. Les circulations souterraines favorisent la connectivité entre les pâturages et la rivière pour l'ensemble des substances, dont les composés pharmaceutiques vétérinaires (Dhivert et al., 2021). Dans cette nouvelle étude, un suivi mensuel a été réalisé dans la Bienne (Fig. 17) afin d'analyser les évolutions des contaminations au cours de l'année. De la même manière que pour les ETM (§1.1), les résultats ont été analysés, au regard de différents objectifs :

1. Evaluer les risques écotoxicologiques au cours du suivi
2. Identifier les éventuels facteurs de contrôle des contaminations
3. Evaluer les flux sur la période de suivi.

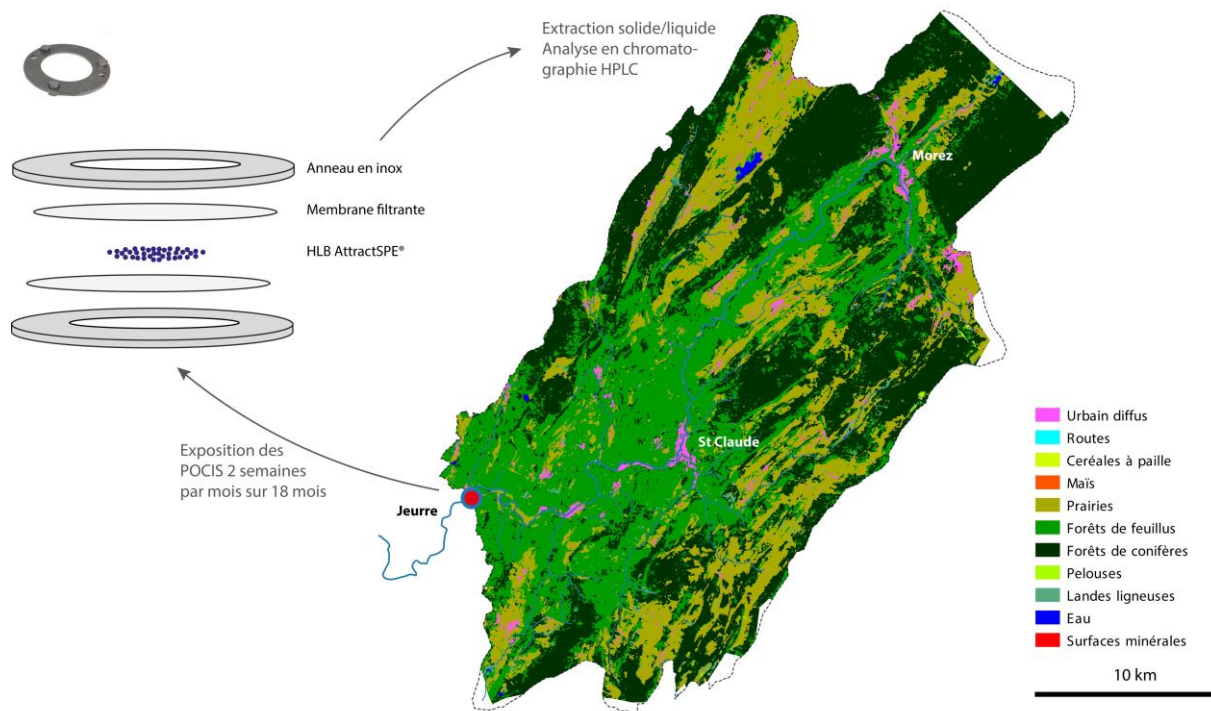


Fig. 17. Position de la station de suivi des substances médicamenteuses avec des capteurs passifs POCIS. Le fond de carte a été réalisé à partir des données du référentiel satellitaire OSOL de l'année 2022 pour le département du Jura (Source : theia-land)

Méthode

Les substances médicamenteuses sont généralement présentes en très faibles concentrations dans l'eau, de l'ordre du nanogramme par litres, soit l'équivalent en proportion d'un grain de sable dans une piscine olympique. L'utilisation de capteurs passifs POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) permet d'échantillonner ces substances organiques sur une longue période d'exposition et faciliter leur analyse (Martínez Bueno et al., 2016 ; Magi et al., 2018 ; Kamali et al., 2022). Les POCIS offrent ainsi le triple avantage de :

- Concentrer les substances présentes à l'état de traces afin de gagner considérablement en limite de détection et quantification,
- Réaliser un échantillonnage intégratif sur le temps long à même de retranscrire les concentrations moyennes sur la période d'exposition,
- D'échantillonner les fractions des contaminants les plus disponibles pour les organismes, là où les analyses sur eau intègrent les concentrations totales.

Dans le cadre de ce projet, des capteurs POCIS ont été exposés par périodes de 2 semaines tous les mois au niveau de la station de Jeurre (en même temps que les capteurs DGT - cf § 1.1). Des POCIS HLB AttractSPE® adaptés à l'échantillonnage des pharmaceutiques ont été fournis par la société Affinisep.

L'ensemble des POCIS a été conservé au congélateur (-20°C) avant et après les expositions. Ils ont été analysés par chromatographie HPLC-MS après extraction en phase liquide à l'Institut de Chimie Milieu et Matériaux (UMR CNRS 7295). Les POCIS exposés proviennent tous du même lot, ainsi que 2 POCIS blancs attestant de concentrations inférieures aux limites de détection (>LoD) pour l'ensemble des composés suivis.

Résultats

Performance de l'échantillonnage

Les POCIS utilisés ont été préalablement enrichis en Dia5D, un composé de référence de performance (PRC) absent dans l'environnement. Ce PRC est présent à hauteur de 182.0 ng/g dans les blancs (PRCPOCIS Blanc). Après exposition les concentrations en PRC mesuré dans les POCIS sont moins importantes (PRCPOCIS Exposé). Le taux de récupération du Dia5D ou coefficient Ke (eq. 5), calculé pour chaque exposition, permet d'apprécier la performance de l'échantillonnage (Annexe. 3).

$$\text{Eq. 5 } Ke = \frac{PRC_{POCIS \text{ Exposé}}}{PRC_{POCIS \text{ Blanc}}}$$

Sur l'ensemble des 18 mois d'exposition, les coefficients Ke varient entre 40% et 65%, la médiane étant de 53%. Ces résultats attestent d'une élution du Dia5D non négligeable et relativement variable d'une exposition à l'autre. Le coefficient Ke permet de corriger les résultats afin d'évaluer les niveaux de contamination sur des bases similaires. L'influence de l'hydrologie sur la performance d'échantillonnage a été testée, mais semble limitée (Fig. 18).

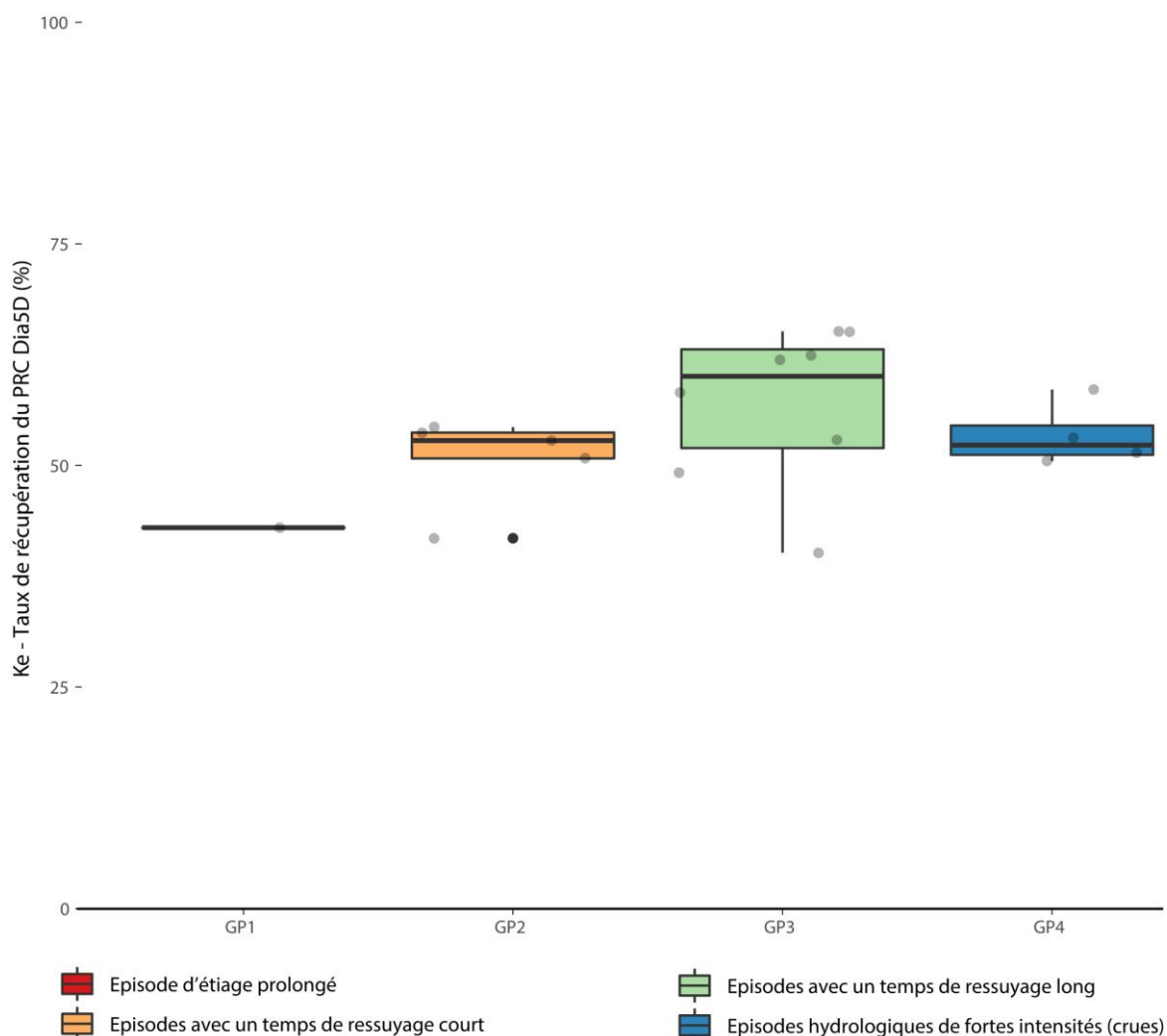


Fig. 18. Distribution du taux de récupération du PRC dans les POCIS exposés dans la Bienne, classée par typologie d'épisodes hydrologiques. Les tests statistiques (Kruskal-Wallis) attestent de différences non significatives ($p > 0.05$) entre les groupes 2, 3 et 4 (non analysé pour le groupe 1 - $n=1$).

Fréquence de détection des composés

La plus grande partie des médicaments suivis ont été détectés sur l'ensemble des 18 mois d'expositions (n= 10 composés), ou avec seulement une donnée inférieure aux limites de détection (< LoD ; n=3; Tab. 5).

Pour les autres médicaments, le taux de détection reste élevé (entre 61 et 83 %, n=5) mais davantage de résultats sont < LoD. Il s'agit essentiellement des composées les plus hydrophobes, avec des log Kow >4 et les LoD les plus élevés (LoD supérieures à 1,22 ng/l ; eprinomectine, moxidectine, phoxime et amitraze). La doxycycline compte également parmi ces médicaments moins fréquemment détectés, bien qu'elle soit plus hydrosoluble (log Kow = -0,02). Pour autant, sa limite de détection est également parmi les plus élevés (1,6 ng/l).

Familles de médicaments	Composés	Log Kow	Détection	LoD
Lactones macrocycliques	Doramectine	3,1	94%	0,6
	Eprinomectine	4,9	88%	1,4
	Ivermectine	3,2	100%	0,2
	Moxidectine	4,1	61%	1,5
Imidazothiazoles	Levamisole	2,3	100%	0,003
Organophosphorés	Phoxime	4,4	75%	1,5
Formamidine	Amitraze	5,5	83%	1,2
Antibiotiques	Doxycycline	-0,02	83%	1,6
	Enrofloxacin	0,7	94%	0,2
	Fluméquine	2,8	100%	0,03
	Lincomycine	0,3	100%	0,1
	Marbofloxacin	-1,1	100%	0,1
	Oxytétracycline	-0,9	100%	1,6
	Sulfaméthazine	0,3	94%	0,04
	Spiramycine	1,9	100%	0,05
	Triméthoprim	0,7	100%	0,007
	Tylosine	1,1	100%	0,04
Anti-inflammatoire	Flunixin	4,9	100%	0,1

Tab. 5. Taux de détection des substances médicamenteuses au cours des 18 mois de suivi. Les limites de détection LoD (ng/l) ont été calculées à partir de la procédure décrite à la suite. Les coefficients log Kow sont issus de Markzack et al., 2015.

Evaluation des concentrations moyennes sur les périodes d'échantillonnage

Les analyses des POCIS ont également servi à évaluer les concentrations moyennes dans l'eau sur les périodes d'exposition (C_{EAU} , ng/l, eq. 6). Pour ce faire, les résultats bruts (C_{POCIS} , ng/g/j) ont été multipliés par la masse de phases absorbantes (M_{POCIS} , g) puis corrigées à l'aide du coefficient K_e et du taux d'échantillonnage (R_s , l/j).

$$\text{eq. 6 } C_{EAU} = \frac{C_{POCIS} \cdot M_{POCIS}}{K_e \cdot R_s}$$

Pour certaines substances les coefficients R_s sont documentés dans la littérature scientifique (Miège et al., 2011 ; Mazzela et al., 2013 ; Aisha et al., 2018). Pour les autres, les coefficients R_s ont été modélisés à partir des $\log K_{ow}$ - $206 \pm 68 \text{ ml/j}$ pour les substances avec un $\log K_{ow} > 0$; $66 \pm 55 \text{ ml/j}$ pour les substances avec un $\log K_{ow} < 0$. Ces données sont issues de la compilation de la littérature scientifique et sont proches des médianes établies dans d'autres travaux de comparaisons (200 ml/j ; Harman et al., 2012 ; Mazzela et al., 2013). Les concentrations enregistrées au cours du suivi présentent des variations jusqu'à 2 ordres de grandeur de différences d'un mois à l'autre (Tab. 6).

En ce qui concerne les lactones macrocycliques, imidazothiazoles, organophosphorés et formamidine, les concentrations médianes estimées sur les 18 mois sont comprises entre 4,6 et 6,3 ng/l pour la majorité de ces substances. Les médianes sont plus fortes pour l'éprinomectine et la doraméctine (9,9 et 10,5 ng/l). En revanche, la médiane est seulement de 0,6 ng/l pour le lévamisol. Les concentrations maximales sont généralement comprises entre 17,6 et 29,5 ng/l, à l'exception du lévamisol qui montre également des concentrations maximales plus faibles (7,6 ng/l).

En ce qui concerne les antibiotiques, les concentrations médianes estimées sont comprises entre 1,0 et 5,2 ng/l pour la plupart des médicaments. Les médianes sont bien plus fortes pour la marbofloxaciné, la doxycycline et l'oxytétracycline (entre 19,4 et 62,7 ng/l). Les concentrations maximales suivent la même distribution, comprises entre 5,7 et 25,6 ng/l pour la majorité des substances et atteignent entre 50,7 et 199,4 ng/l pour les 3 antibiotiques précédemment cités. En ce qui concerne l'anti-inflammatoire flunixiné, la médiane est de 5,2 ng/l pour une concentration maximale de 16,9 ng/l.

Familles de médicaments (en ng/l)	Composés	Médiane	Min	Max
Lactones macrocycliques	Doramectine	10,5	<0,6	27,2
	Eprinomectine	9,9	<1,4	20,7
	Ivermectine	6,3	0,9	29,5
	Moxidectine	4,6	<1,5	23,8
Imidazothiazoles	Levamisole	0,6	0,1	7,6
Organophosphorés	Phoxime	5,7	<1,5	25,5
Formamidine	Amitraze	5,3	<1,2	17,6
Antibiotiques	Doxycycline	20,8	<1,6	50,7
	Enrofloxacin	5,2	<0,2	15,8
	Fluméquine	1,0	0,2	9,7
	Lincomycine	4,1	0,3	16,0
	Marbofloxacin	19,4	2,8	147,1
	Oxytétracycline	67,2	9,6	199,4
	Sulfaméthazine	3,1	<0,04	10,3
	Spiramycine	7,1	0,3	25,6
	Triméthoprime	1,0	0,1	5,7
	Tylosine	2,1	0,2	6,9
Anti-inflammatoire	Flunixin	5,2	1,1	16,9

Tab. 6. Gammes de concentrations moyennes estimées à partir des capteurs POCIS sur les 18 mois de suivi (en ng/l). Les analyses < LoD sont en italique

Discussion

Evaluation du risque écotoxicologique

Afin d'évaluer les risques écotoxicologiques associés aux substances pharmaceutiques, les concentrations moyennes évaluées à partir des capteurs POCIS ont été comparées à des seuils de références. Deux paramètres ont été choisis :

- Les NOEC (Non Observed Effect Concentrations) établies à partir de bioessais sur invertébrés d'eau douce (essentiellement *Daphnia magna*) comme les dernières concentrations testées pour lesquels aucuns excès de mortalité statistiquement significatifs n'ont été observés.
- Les PNEC (Predicted Non Effective Concentration) définies à partir de la compilation de différentes NOEC (généralement, mais potentiellement aussi d'autres paramètres écotoxicologiques) et d'un facteur de sécurité. Les PNEC peuvent être considérés comme des concentrations protectrices pour l'écosystème aquatique et pour des expositions sur le long terme.

En ce qui concerne les antiparasitaires, les NOEC et PNEC sont faibles du fait d'une toxicité élevée pour les invertébrés aquatiques (Fig. 19).

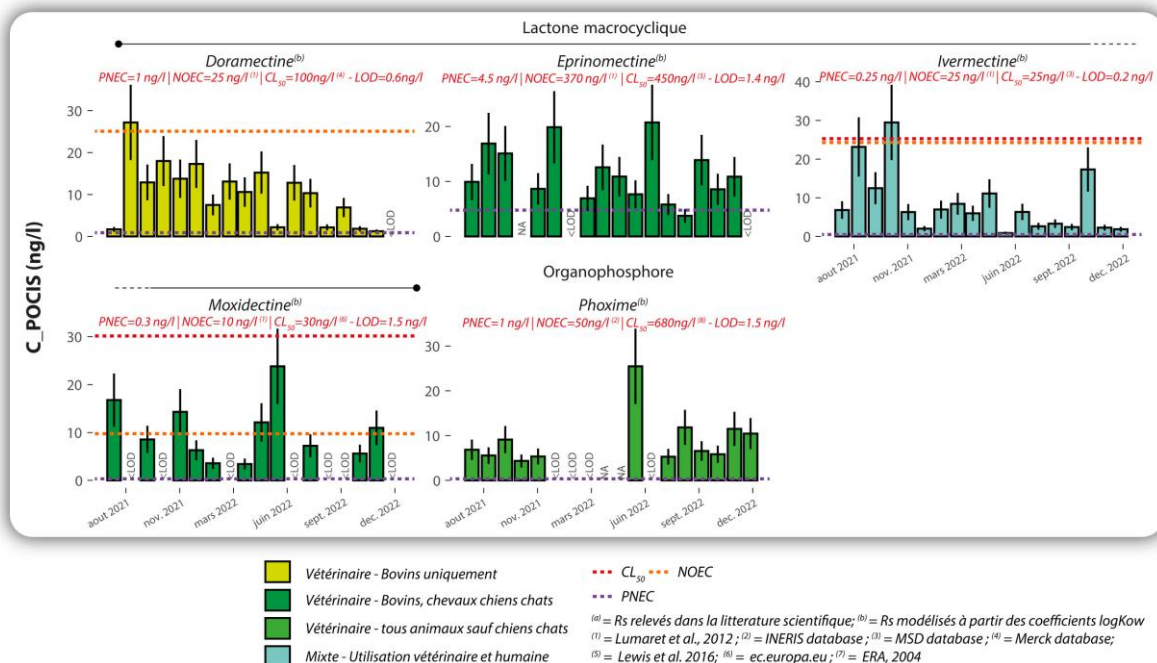


Fig. 19. Comparaison des concentrations moyennes en antiparasitaires et des références écotoxicologiques. Les barres verticales symbolisent l'incertitude sur l'évaluation des concentrations à partir des POCIS

Les NOEC sont comprises entre 10 et 370 ng/l et les PNEC sont comprises entre 0,25 et 4,5 ng/l (Lumaret et al., 2012). Seuls les capteurs passifs permettent d'obtenir des LoD compatibles à des analyses de si faibles concentrations (cf. § 3.2). Dans la littérature scientifique, des seuils de toxicités plus bas encore sont appliqués par certains auteurs – (ex. PNEC de $5.7 \cdot 10^{-3} \text{ ng/l}$ pour l'ivermectine basée sur une concentration induisant la mortalité de 50% de l'effectif CE_{50} de 5,7 ng/l ; Bundschuh et al., 2016). Ces références plus basses ont certes une réalité écologique, mais elles ne sont pas utilisées ici car trop basse par rapport aux capacités d'échantillonnage des capteurs POCIS.

Les PNEC sont fréquemment dépassées pour les lactones macrocycliques et le phoxime (Fig. 19). Les dépassements sont de 100% sur les 18 mois de suivi pour la doramectine, l'ivermectine et la moxidectine, 81 et 82% pour les phoxime et eprinomectine. Les dépassements des PNEC sont également de fortes amplitudes, jusqu'à 118 fois pour l'ivermectine, 79 fois pour la moxidectine, 25 et 27 fois pour le phoxime et la doramectine, 4,6 fois pour l'éprinomectine. Les NOEC sont dépassées, au moins une fois au cours du suivi, pour la majorité de ces substances à part l'éprinomectine et le phoxime.

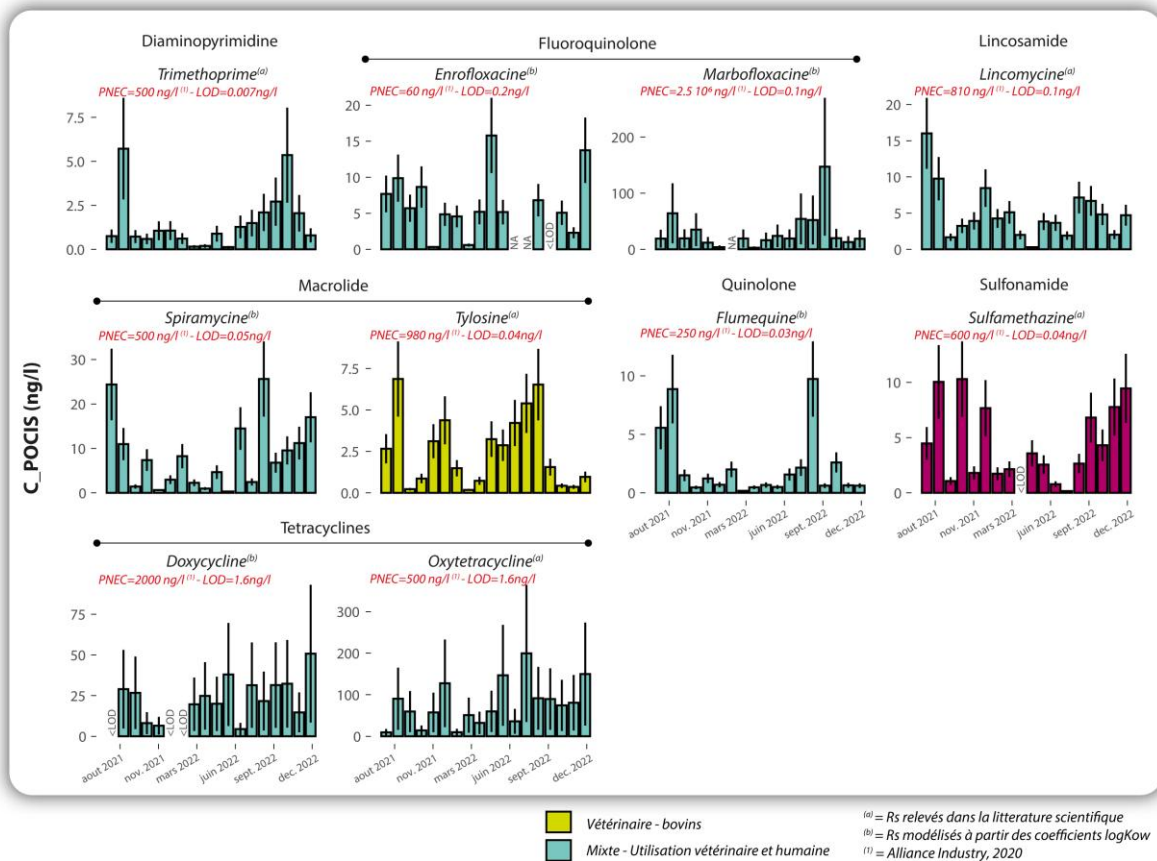


Fig. 20. Comparaison des concentrations moyennes en antibiotiques et des références écotoxicologiques. Les barres verticales symbolisent l'incertitude sur l'évaluation des concentrations à partir des POCIS

Ces résultats semblent indiquer que les lactones macrocycliques et le phoxime sont des substances fréquemment présentes en concentrations supérieures aux concentrations protectrices dans la Bienne durant le suivi. Au regard de ces résultats, **il convient de considérer un niveau de risque non négligeable pour les organismes aquatiques**. Pour les autres antiparasitaires (amitraz et lévamisole), ainsi que pour la fluxinine et les antibiotiques, les concentrations moyennes évaluées à partir des POCIS ne dépassent pas les PNEC au cours des 18 mois du suivi. Pour ces composés, le niveau de risque est donc moindre pour les invertébrés aquatiques.

Facteurs de contrôle des niveaux de contamination

Afin de regrouper les différentes pharmaceutiques selon des distributions temporelles similaires, une Analyse en Composante Principale (ACP) a été réalisée (package FactoMineR, logiciel R). L'ACP a été calculée à partir de données corrigées par le coefficient Ke. Les deux premiers axes de cette ACP rassemblent 38,44 % de la variance. Les propriétés de solubilité dans l'eau, apprécié par le paramètre log Kow, n'apparaissent pas comme un facteur prépondérant dans la répartition des contaminants. Cinq groupes de variables se matérialise :

- Le groupe 1 regroupe les antiparasitaires lactones macrocycliques doramectine, eprinomectine, et ivermectine, ainsi que l'anti-inflammatoire flunixin. Dans le contexte du bassin de la Bienne, ces composés sont utilisés principalement pour le traitement

des bovins et dans une moindre mesure les chevaux, les chats et les humains. Les concentrations les plus élevées ont été analysées aux mois d'août à décembre 2021, avril et juin 2022. Cette période recoupe le pâturage en 2021 ainsi que la mise à l'herbe pour 2022. Les périodes chaudes et humides sont les plus propices aux développements des parasitoses chez les ruminants, infectés par les larves hivernées au printemps, les œufs en juin juillet, puis les larves infectieuses entre juillet et octobre (Heckendorn et Frutschi, 2014). En 2021, les conditions estivales étaient relativement humides, alors qu'en 2022 les conditions ont été bien plus sèches. C'est ce qui pourrait expliquer les différences de distributions entre les 2 années du suivi. Il est important de rappeler que les contaminations attribuables aux usages actuels des antiparasitaires s'ajoutent aux remobilisations des stocks historiques qui peuvent représenter une part majeure des concentrations mesurées.

- Le groupe 2 est composé des antiparasitaires phoxime utilisé pour les bovins et chevaux et moxidectine principalement pour les bovins, mais également avec un plus large usage vétérinaire. Les antibiotiques doxycycline et oxytetracycline font également partie de ce groupe. Ils sont notamment utilisés pour traiter les maladies pulmonaires ou transmises par les tiques chez les animaux d'élevage. Ces antibiotiques peuvent aussi être utilisés pour la médication humaine. Ainsi différents usages sources peuvent se cumuler pour ce groupe. Les concentrations maximums sont atteintes au cours des mois de mai 2022, juillet août 2022 et novembre décembre 2022. Les évolutions des concentrations semblent indépendantes des conditions d'humidité et de température.

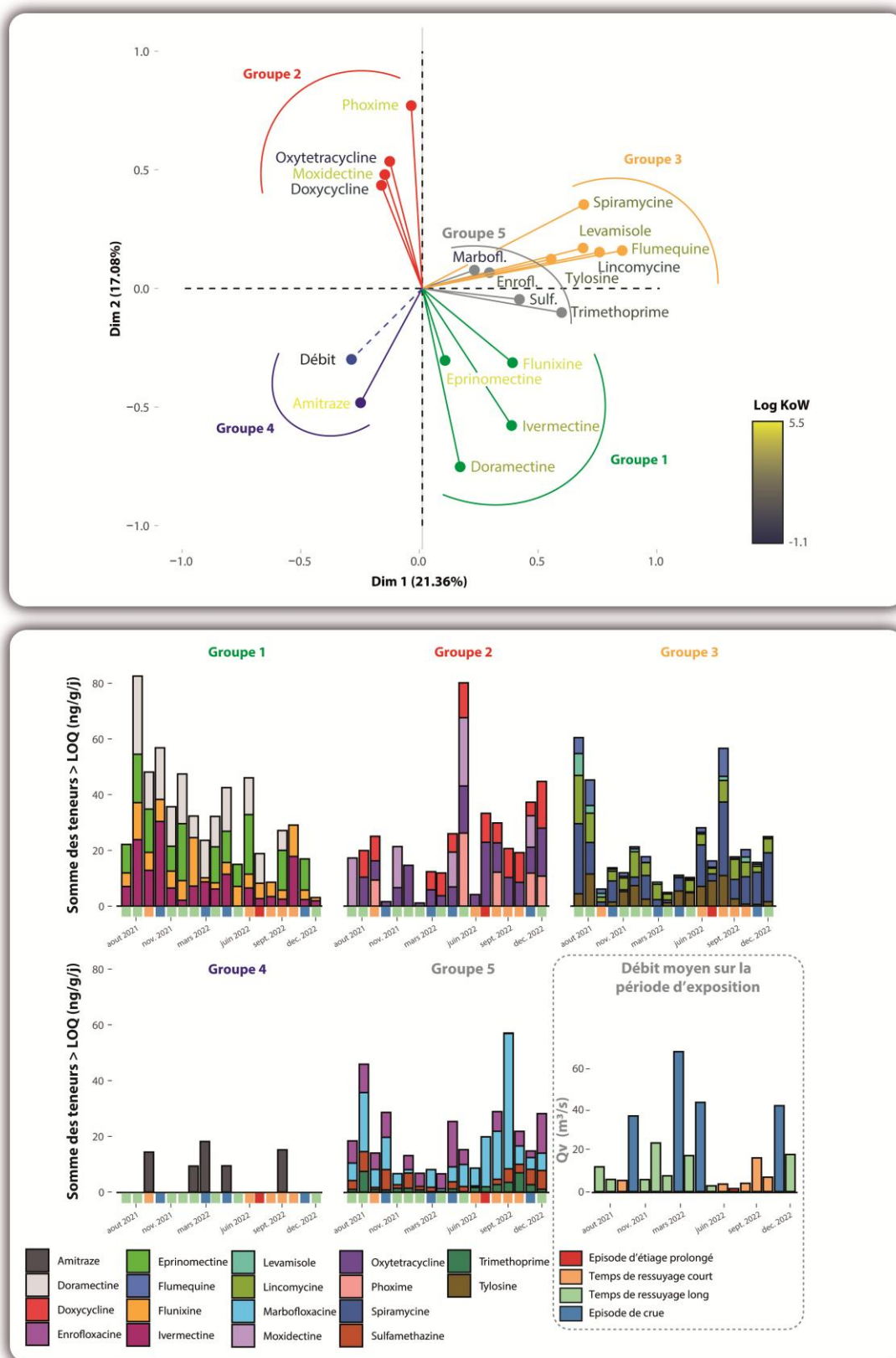


Fig. 21. Regroupement des différentes substances pharmaceutiques selon des évolutions temporelles similaires à l'aide d'une ACP.

- Le groupe 3 rassemble des antibiotiques à usage mixte vétérinaire et humain flumequine, lincomicide, sipramycine et tylosine, ainsi que le lévamisole un antiparasitaire utilisé pour les bovins et les chiens. Pour 2021 et 2022, les concentrations maximales sont enregistrées en plein cœur de l'été, au mois de juillet et/ou août.
- Le groupe 4 est uniquement composé de l'amitrazé dont les concentrations les plus fortes sont concomitantes avec les périodes de plus forts débits. L'usage de l'amitrazé comme biocide est interdit depuis 2009 (Décision de la Commission 2007/565/CE). Il s'agit ici très probablement d'une rémanence. Les concentrations plus élevées à forts débits semblent indiquer une mobilisation des stocks à la suite de forts épisodes pluvieux.
- Le groupe 5 est constitué des antibiotiques enrofloxaciné, marbofloxaciné, sulfaméthazine et thriméthoprime, eux aussi à usage mixte pour l'essentiel. Ces pharmaceutiques sont moins corrélées aux axes de l'ACP et le regroupement est moins robuste que pour les autres groupes.

Des interactions entre les pharmaceutiques et les matrices solides (sols, sédiments, endokarst) ont été documentées dans la littérature scientifique, pouvant jouer un rôle dans les dynamiques de **relargage vers les eaux d'infiltration** (Morasch, 2013 ; White, 2018). L'influence de ces processus n'a pas été quantifiée dans le cadre de cette étude, mais peut très certainement expliquer la présence des composés sur l'ensemble du suivi même hors période de pâturages ou d'épandage des lisiers. Des éléments dans ce sens seront exposés dans la partie suivante 3.2.

Evaluation des flux

Les flux de pharmaceutiques (Fig. 22) ont été calculés sur la base des concentrations moyennes évaluées à partir des POCIS et des volumes d'eau transités sur les périodes d'exposition au niveau de la station de jaugeage de Jeurre. Comme pour les ETM, les périodes de plus forts débits vont généralement aboutir à des flux plus élevés du fait des plus grands volumes transités et des concentrations mesurées du même ordre de grandeur que pour les autres conditions hydrologiques. A l'inverse les périodes d'étiages vont induire des flux plus faibles puisque les concentrations mesurées ne sont pas beaucoup plus élevées que lors des autres conditions hydrologiques au niveau de la station de Jeurre.

Un focus particulier peut être fait sur les composants du groupe 1 de l'ACP : doramectine, eprinomectine, ivermectine et la flunixiné. Pour les lactones macrocycliques, les flux moyens sur les 18 périodes d'exposition varient de 0,2 à 95,3 g/j incluant de larges gammes de concentrations et volumes transités. Pour la flunixiné les flux sont plus faibles de l'ordre de 0,6 et 24,9 g/j. La posologie des lactones macrocyclique est généralement de 200 à 500 µg/kg de poids vif pour chacune des molécules chez les bovins (www.ircp.anmv.anses.fr). Les estimations des flux journaliers représentent une dose permettant de traiter entre 0,2 et 222 bovins de 700 kg environ. Les flux médians sont compris entre 5,2 et 8,6 g/j pour les trois antiparasitaires cumulés, représentant la dose de 14 à 57 bovins. La posologie de la flunixiné est de 2,2 mg/kg de poids vif pour les bovins (www.ircp.anmv.anses.fr). Pour cet anti-inflammatoire moins couramment utilisé que les antiparasitaires, le flux journalier serait équivalent au traitement de 0,4 à 16 bovins. Le flux médian de 4,6 g/j représente la dose de 14 bovins.

Cette démonstration montre que les estimations des flux de substances vétérinaires présentés dans ce document peuvent être considérées comme relativement représentatives, dans un contexte de forte connectivité entre les zones sources et la rivière.

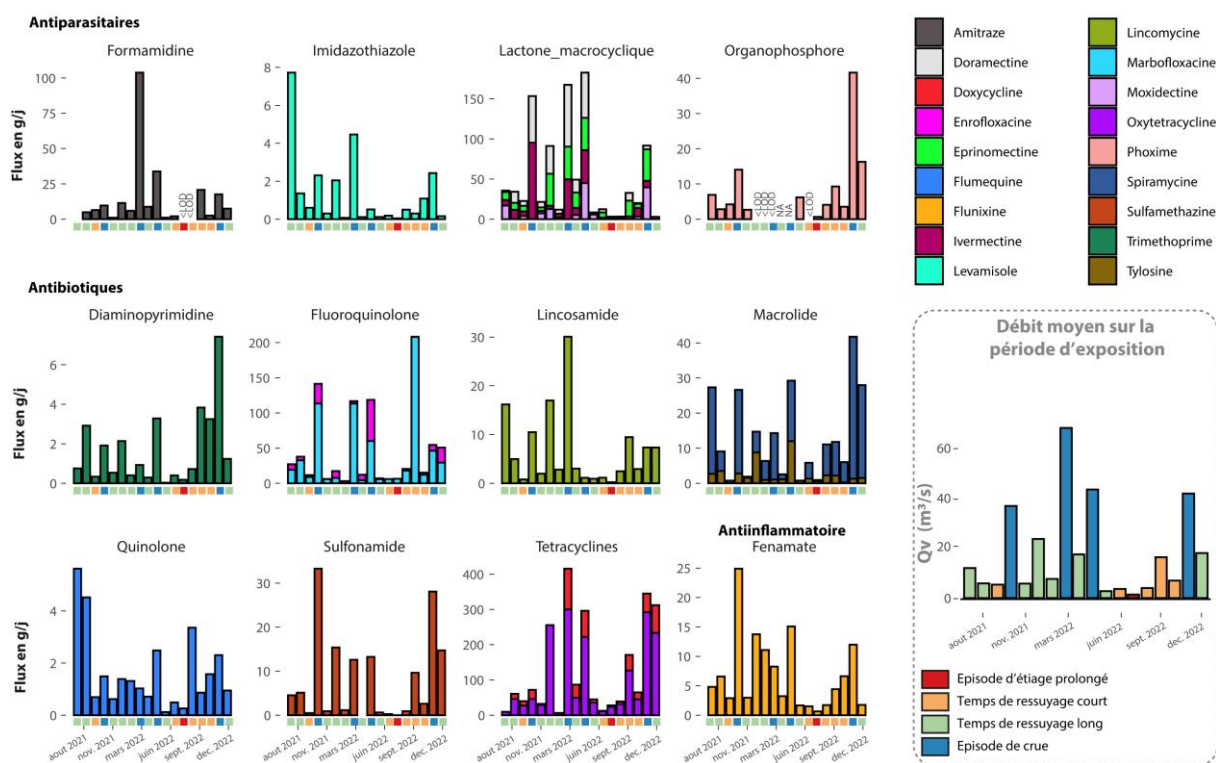


Fig. 22. Estimation du flux journalier de pharmaceutique transitant à la station de Jeurre

3.2. CARACTERISATION DES ZONES SOURCES ET TRANSFERTS DES SUBSTANCES

MEDICAMENTEUSES

Dans la partie précédente, les analyses des substances vétérinaires ont mis en évidence la présence de la plupart des composés vétérinaires recherchés sur les 18 mois du suivi, avec des concentrations variables dans le temps. Des interrogations accompagnent ces résultats concernant la variabilité spatiale des concentrations à l'échelle du bassin.

Dans une perspective de réduction des flux il est nécessaire de mieux cibler les principales sources de contamination, ainsi que les voies de transfert vers la Bienne. Comme expliqué précédemment, les substances pharmaceutiques analysées dans le cadre de cette étude sont en partie associées aux activités d'élevages dans le bassin, avec également d'autres usages possibles pour la médication des animaux domestiques et des humains. Compte tenu de la toxicité des antiparasitaires pour l'écosystème aquatique et dans le contexte du bassin de la Bienne, incluant de vaste zone de pâturage pour l'élevage des bovins, nous avons choisi de nous intéresser à ces sources en particulier. Ceci d'autant plus que dans les conditions hydrogéologiques du massif, la connectivité est forte et potentiellement rapide entre les zones d'infiltration (en grande partie représentées par les prairies) et la rivière via les réseaux karstiques. En complément, les contaminations associées aux effluents domestiques et urbains pourraient également être étudiées ; cela demanderait de mettre en place un suivi complémentaire, mais qui n'a pas été prévu au démarrage de cette étude.

Dans le cadre de ces travaux de recherche, nous avons instrumentés plusieurs sous-bassins drainant des surfaces sur lesquelles sont potentiellement utilisées les substances médicamenteuses recherchées le long des continuums karstiques entre les combes et plateaux d'altitudes, les résurgences et la Bienne. Cette expérimentation a eu pour principaux objectifs de mettre en évidence une éventuelle variabilité spatiale dans les apports de substances vétérinaires considérées comme diffus à l'échelle du bassin de la Bienne.

Méthode

Afin d'élargir les recherches de pharmaceutiques à une plus large échelle spatiale, des prélèvements d'eau ont été réalisés d'avril 2022 à mai 2023 suivant les mêmes modalités que les analyses des ETM présentés en § 1.4 (Fig. 23). Ces échantillons ont été analysés par chromatographie HPLC-MS après une étape d'extraction liquide-liquide par le laboratoire IC2MP du CNRS de Poitiers.

De plus, des capteurs passifs POCIS ont été exposés pendant 3 campagnes entre janvier et juin 2024 au niveau de cinq stations en aval des sous-bassins hydrogéologiques d'intérêts (Fig. 23) :

- Une station a ainsi été implantée à la station de Jeurre afin de pouvoir repositionner les concentrations analysées avec celles établies au cours du suivi sur 18 mois (cf. § 3.1).
- Deux stations ont été positionnées sur le continuum du réseau karstique de l'Enragé :
 - la première au niveau des pertes du Nanchez, c'est-à-dire à l'entrée du réseau karstique et à l'exutoire du bassin délimité par la combe du même nom.
 - la seconde plus en aval au niveau de la résurgence pérenne du Moulin de Martignat, quelques mètres au-dessus de la Bienne. En plus de la combe du Nanchez, le réseau de l'Enragé, draine également les vastes pâturages et prairies de fauche du Grandvaux.

- Une autre station a été implanté dans le Flumen, 200 m en amont du barrage hydroélectrique. La principale résurgence de ce réseau karstique est située en amont, drainant une large partie des pâturages extensifs des Hautes Combes.
- La dernière station a été implantée dans le ruisseau des Gorges, un petit affluent de la Bienne en rive gauche à hauteur de Vaux-lès-Saint-Claude. Il s'agit d'un cours d'eau avec un bassin topographique strictement forestier où nous n'avons identifié aucunes pâtures, fermes ou habitations. Toutefois, les connexions avec d'éventuels réseaux karstiques ne sont pas documentées dans ce secteur encore peu prospecté (<https://cartes.ternum-bfc.fr>).

Trois campagnes d'exposition ont été menées correspondant aux situations :

- Hivernale - du 25 janvier au 08 février pendant que le bétail était à l'étable,
- Printanière - du 08 au 26 avril faisant suite à une période d'amendement des prairies avec l'épandage des lisiers et fumiers,
- Estival - du 25 mai au 06 juin après la mise à l'herbe du cheptel.

Pour ces trois campagnes, les capteurs POCIS ont été exposés sur des périodes ciblées intégrant des épisodes pluvieux permettant de mobiliser les contaminants. Cependant, l'exposition d'avril a été réalisée dans des conditions météorologiques différentes, intégrant des épisodes pluvieux hétérogènes à l'échelle du bassin (Annexe 4). Davantage de précipitations sont tombées sur la tête de bassin de la Bienne (secteur Les Rousses-Morbier-Longchaumois) que sur la partie aval incluant les affluents suivis dans le cadre de cette étude.

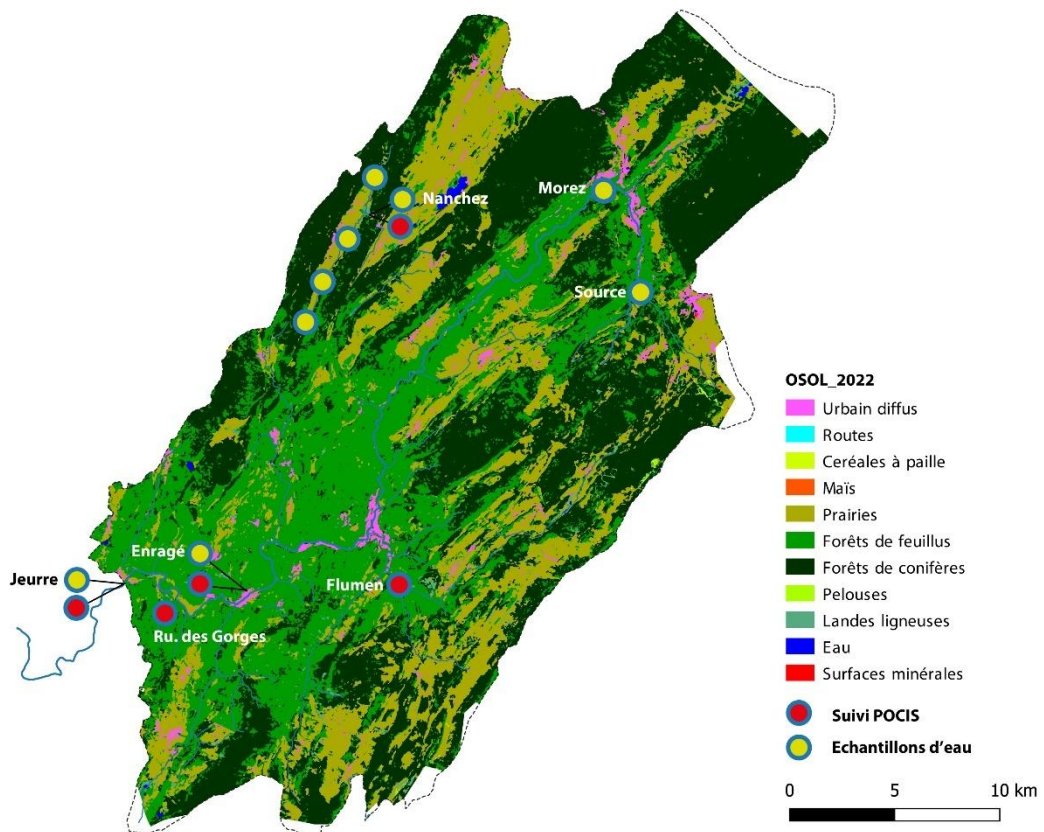


Fig. 23. Position de stations de suivi des substances médicamenteuses. Les échantillons d'eau ont été prélevées à plusieurs reprises au niveau de chaque station entre avril 2022 et mai 2023. Les capteurs passifs POCIS ont été exposés à trois reprises en janvier-février, avril et mai-juin 2024. Le fond de carte a été réalisé à partir des données du référentiel satellitaire OSOL de l'année 2022 pour le département du Jura (Source : theia-land)

Pour l'ensemble de ces campagnes, les POCIS utilisés sont les mêmes que ceux utilisés pour le suivi de la Bienne à Jeurre sur 18 mois. La méthodologie d'analyse est également similaire (cf. § 3.1). En revanche, du fait de problèmes techniques dans la chaîne analytique, l'éprinomectine et l'amitrazé n'ont pas pu être mesurées. L'ensemble des résultats ont été <LoD et cette limite de détection était trop grande pour être évaluée. Il s'agit ici de problèmes de performances analytiques pour ces deux composés. De même, le Dia5D (PRC) n'a pas pu être analysé correctement du fait de dysfonctionnement dans l'enregistrement/l'interprétation des chromatogrammes. Pour cette dernière raison, les analyses ont été raisonnablement limitées à une comparaison des concentrations échantillonnées dans les POCIS afin d'établir les tendances spatiales et temporelles.

Résultats et discussion

Analyse des échantillons d'eau

Les résultats des analyses d'eau prélevé entre avril 2022 et mai 2023 se caractérisent essentiellement par des LoD variables au cours du suivi et souvent trop élevées pour mesurer correctement les concentrations de substances vétérinaires dans l'eau (Fig. 24 et 25). Dans ces conditions les comparaisons des concentrations entre les stations et les campagnes sont peu probantes. **Ces données illustrent pleinement l'intérêt des capteurs POCIS pour la surveillance de ces substances pharmaceutiques.**

Résultat des analyses d'eau dans la Bienne, de sa source à Jeurre :

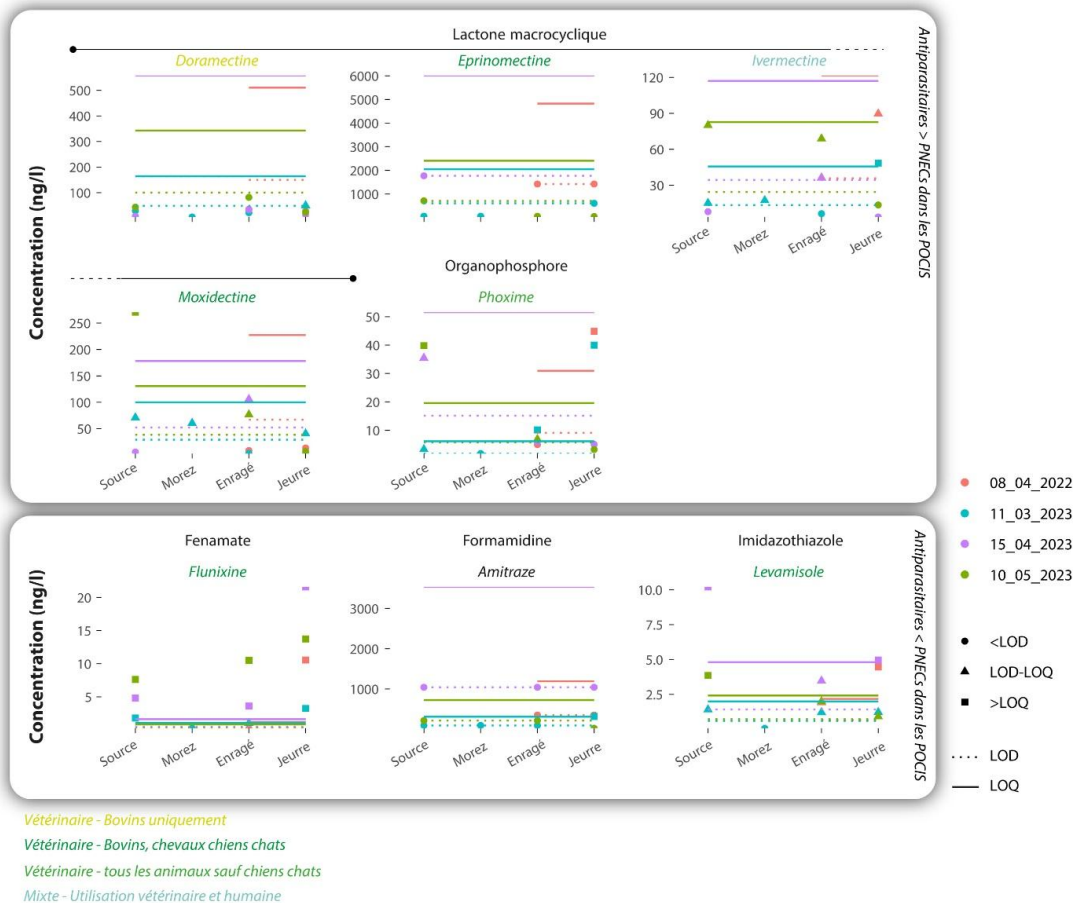


Fig. 24 Résultats des analyses des antiparasitaires dans les échantillons d'eau de la Bienne et de la résurgence de l'Enragé

Résultat des analyses d'eau dans le Nanchez de sa source aux pertes, ainsi que dans le ruisseau de Trémontagne :

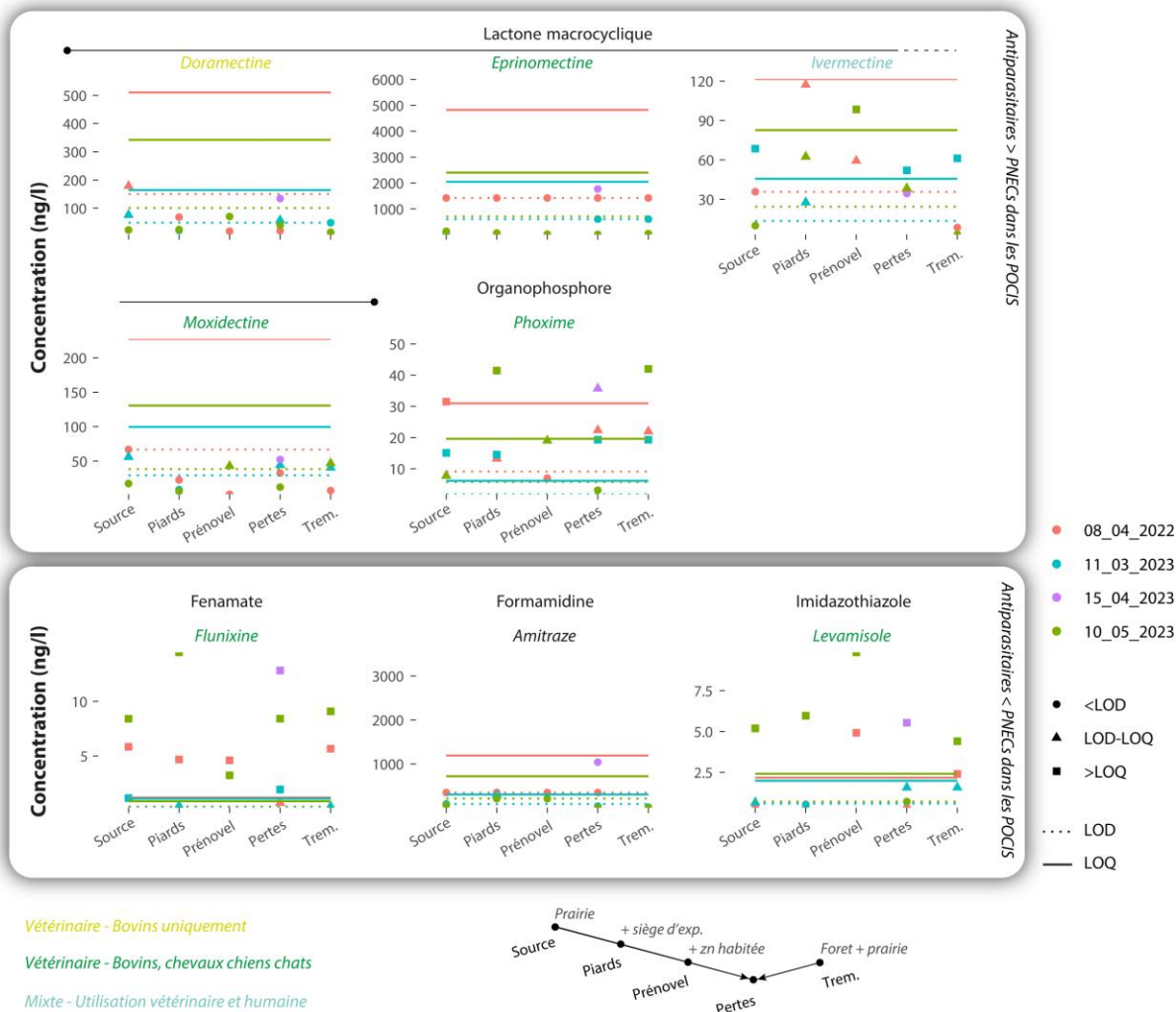


Fig. 25 Résultats des analyses des antiparasitaires dans les échantillons d'eau dans la Combe du Nanchez

Au-delà de cet aspect méthodologique, les résultats montrent également **la présence (détectée ou quantifiée) des substances pharmaceutiques sur l'ensemble des stations échantillonnées, y compris au niveau des têtes de bassins de la Bienne, du bief de Nanchez et du ruisseau de Tremontagne**. Les concentrations quantifiées dans les échantillons d'eau sur certaines stations sont quelques fois particulièrement élevées. C'est notamment le cas de l'ivermectine dans le Nanchez et la moxidectine au niveau de la source de la Bienne qui ont atteint respectivement et 98 et 271 ng/l au cours du suivi.

Au niveau de la station de Jeurre, les données quantifiées font état de concentrations encore plus élevées que celles établies sur capteurs POCIS, avec par exemple des maximums de 48 ng/l pour l'ivermectine. D'autres valeurs remarquables ont également été atteintes, mais moins bien quantifiées (concentrations mesurées entre les LoD et LoQ). La comparaison entre cet échantillonnage ponctuel et les capteurs passifs plus intégratif est délicate, essentiellement du fait de l'intégration de temporalités différentes (Dalton et al., 2014 ; Criquet et al ; 2017).

Ces résultats témoignent ainsi de la présence de substances vétérinaires dans l'eau et au niveau de l'ensemble des stations de suivi du bassin à la suite d'épisodes de précipitations. Ce constat est cohérent au regard de l'activité agricole dans le bassin. Les composés sont transportés via les écoulements de surface et souterrains jusque dans la Bienne dès sa source,

et jusque sur la basse vallée de la Bienne. Les données recueillies ne permettent cependant pas de statuer sur une éventuelle évolution longitudinale des niveaux de contamination le long de ce cours d'eau.

Des substances sont présentes dès la source du Nanchez et le ruisseau de Trémontagne, alimentés uniquement par de l'eau s'étant infiltrée dans le sol de prairie ou forêt. Ce résultat interroge d'autant que la plupart des substances n'ont pas été utilisées ces dernières années, selon les résultats de l'enquête réalisée auprès des éleveurs. Cette étude concernant les pratiques de traitements antiparasitaires a été menée par la chambre d'agriculture du Jura auprès des éleveurs de la combe du Nanchez. Sur la base des déclarations recueillies, seule l'éprinomectine a été utilisée pendant la période de ce suivi, y compris au cours des années précédentes. Ces informations ne sont pas cohérentes avec les résultats des analyses chimiques. Une des hypothèses pouvant être avancée pour expliquer cela serait d'incriminer des mécanismes d'infiltration stockage/déstockage de ces substances (historiquement utilisées) dans les sols sur des temps très longs. Ces mécanismes sont connus dans la littérature scientifique (Pan et al., 2017 ; Litskas et al., 2021 ; Nightingale et al., 2023). Pour autant, des sources actuelles peuvent s'ajouter à ce relargage de ces stocks.

Analyse des capteurs passifs POCIS

Les concentrations des substances vétérinaires échantillonnées dans les POCIS exposés à la station de Jeurre sont du même ordre de grandeur que celles analysées lors du suivi sur 18 mois (Fig. 26 et 27). En effet, pour les lactones macrocycliques doramectine, ivermectine, moxidectine et phoxime, les teneurs échantillonnées dans les POCIS sont comprises entre 0,7 et 15,0 ng/g/j. Elles étaient comprises entre 0,3 et 16,4 ng/g/j pour le suivi sur 18 mois. Ces résultats témoignent de conditions de contaminations relativement similaires entre les deux expérimentations, avec toujours de la variabilité dans le temps. Au niveau de la station de Jeurre, les concentrations maximales concernent les antiparasitaires doramectine et ivermectine pour l'exposition d'avril 2024 (12,4 et 15,0 ng/g/j). Le phoxime atteint également son maximum lors de cette campagne mais avec des concentrations plus faibles (7,4 ng/g/j). Pour la plupart des autres composés, les niveaux de contamination augmentent sensiblement au cours du suivi pour être maximum lors de la campagne de mai-juin 2024. Les antibiotiques marbofloxacin, lincomycine, et doxycycline restent quant à eux dans un même ordre de grandeur tout au long du suivi.

Une forte concentration en moxidectine est identifiée en janvier-février 2024 au niveau de la perte du Nanchez. Les concentrations échantillonnées dans les POCIS atteignent 321,1 ng/g/j. Cet épisode associe également d'autres substances vétérinaires qui montrent des concentrations élevées, en particulier la doramectine (10,6 ng/g/j), l'ivermectine (17,1 ng/g/j), la flunixin (4,4 ng/g/j), le sulfaméthazine (6,0 ng/g/j), la flumequine (5,3 ng/g/j) et la spiramycine (3,3 ng/g/j). Toutes n'ont peut-être pas la même origine. La Moxidectine est retrouvée de manière atténuée au niveau de la résurgence de l'Enragé. A ce niveau, elle atteint également son maximum en janvier-février 2024 avec 15,6 ng/g/j.

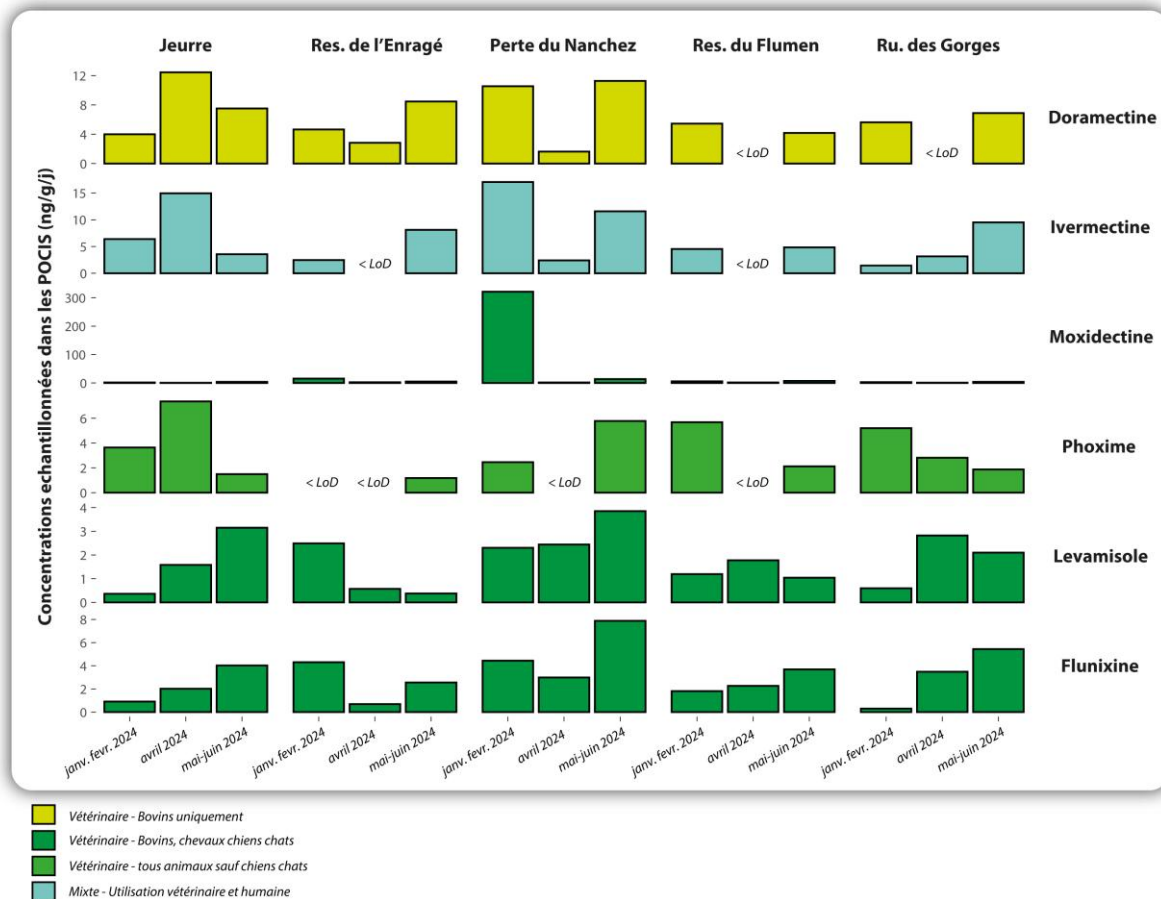


Fig. 26 Concentrations en antiparasitaires et anti-inflammatoires échantillonnées dans les capteurs POCIS au cours du suivi de janvier-février, avril et mai-juin 2024

Hormis cet épisode de contamination, les plus fortes concentrations des autres substances sont mesurées dans le Nanchez et la résurgence de l'Enragé en mai-juin 2024. Les concentrations sont sensiblement du même ordre de grandeurs que celles énoncées précédemment, voir plus fortes pour les flunixin (7,9 ng/g/j), triméthoprim (14,7 ng/g/j), enrofloxacin (6,6 ng/g/j), marbofloxacin (10,3 ng/g/j), lincomycine (28,5 ng/g/j), tylosine (5,7 ng/g/j), fluméquin (8,4 ng/g/j) et oxytétracycline (4,9 ng/g/j). Contrairement à la station de Jeurre, les concentrations mesurées en avril sont sensiblement plus faibles.

Au niveau de la résurgence du Flumen, les concentrations sont généralement inférieures à celles relevées dans la Bienne et le continuum Nanchez-Enragé. Pour les antiparasitaires, seul le phoxime montre des concentrations échantillonnées du même ordre de grandeurs que celles précédemment énoncées, les autres sont sensiblement inférieures (maximum entre 1,2 et 7,3 ng/g/j). En ce qui concerne les antibiotiques enrofloxacin, siparmicine, tylosine, doxycycline et oxytétracycline, ils présentent des concentrations similaires. Les autres antibiotiques (triméthoprim, marbofloxacin, lincomycine, fluméquin et sulfaméthazine) sont en concentrations moins élevées. La dynamique temporelle des composés est proche de celle établie dans le continuum Nanchez-Enragé. En revanche, l'exposition d'avril 2024 est plus contrastée. Les antiparasitaires sont présents en plus faibles concentrations alors que les autres substances attestent d'une augmentation des niveaux de contamination plus progressive au cours du suivi.

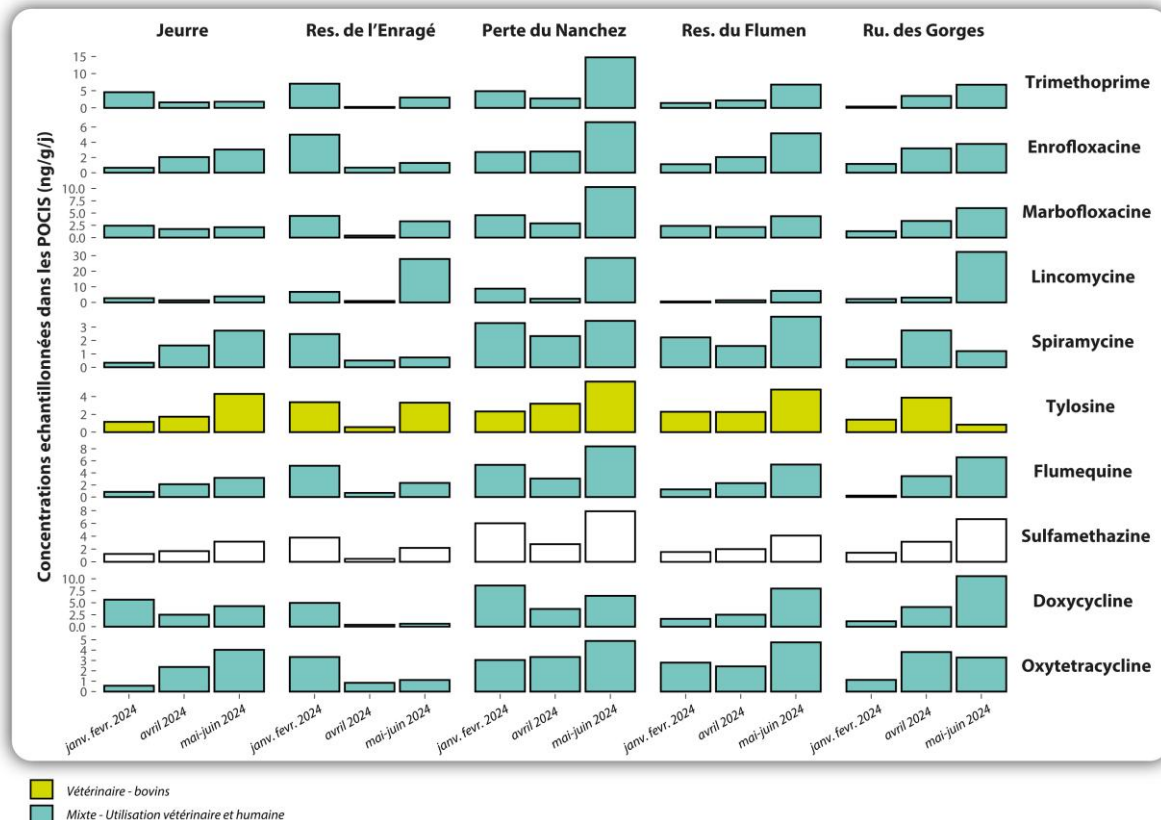


Fig. 27 Concentrations en antibiotiques échantillonnées dans les capteurs POCIS au cours du suivi de janvier-février, avril et mai-juin 2024

Les analyses des POCIS exposés dans le ruisseau des Gorges sont surprenantes. Alors que le bassin topographique est strictement forestier l'ensemble des composés ont été détectés et même quantifiés dans des concentrations proches des autres stations instrumentées. La dynamique temporelle des niveaux de concentration suit également la tendance générale d'augmentation progressive au cours du suivi, à part certains composés comme le phoxime, le lévamisole, la tylosine, la spiramicine et l'oxytétracycline dont les évolutions sont plus spécifiques. Pour certaines substances, une similarité des niveaux de concentration des substances peut être remarquée avec le continuum Nanchez-Enragé. C'est notamment le cas de la lincomycine qui montre simultanément des concentrations élevées sur les 3 stations au cours de l'exposition de mai-juin 2024 (comprises entre 27,8 et 32,4 ng/g/j).

Ainsi ces résultats confirment les précédentes analyses mettant en évidence la présence des substances vétérinaires sur l'ensemble stations instrumentées et tout au long du suivi avec de fortes variations spatiales et temporelles des concentrations.

Les pharmaceutiques vétérinaires sont ainsi retrouvés dans les zones d'infiltrations, les résurgences karstiques et dans la Bienne. Ceci illustre la circulation des substances dans les réseaux karstiques. Les combes et plateaux d'altitude constituent des zones d'infiltration dont une partie des surfaces est consacrée à l'élevage des bovins (prairies amendées ou pâturages). Les résultats obtenus au niveau de la combe du Nanchez et des résurgences de l'Enragé et du Flumen concordent avec notre compréhension des écoulements karstiques et de la forte connectivité entre les zones sources et l'exutoire (cf § 1.4). Les substances qui s'infiltrent dans le karst sont également détectées au niveau des résurgences, en concentration du même ordre de grandeur. Les résultats du ruisseau des Gorges étaient moins attendus. A ce niveau, les résultats de ce suivi pourraient témoigner d'une connexion avec un réseau

karstique plus large que le bassin topographique. Au regard de la situation géologique du cours d'eau une connexion avec l'entité hydrogéologique de Rogna-Viry est supposée. D'autre part, le dépôt de particules contaminées transportés dans l'atmosphère, pourrait constituer un facteur complémentaire expliquant la présence relativement homogène sur le territoire (Sandoz et al., 2018). Cependant, même si ce type de dispersion des substances a été démontré dans les zones d'élevage des bovins et qu'il a pu être favorisé localement par les pratiques d'épandage et la topographie, les caractéristiques hydrogéologiques karstiques du bassin constitue un élément prépondérant pour expliquer la dispersion des composés au-delà des zones d'utilisation.

La dynamique temporelle des pharmaceutiques mise en évidence avec les capteurs POCIS est un argument supplémentaire dans ce sens. En effet, la variation temporelle des concentrations peut être interprétée dans un contexte de **transfert rapide des substances entre les zones sources et l'exutoire des circulations karstiques au regard d'un usage et d'une remobilisation des sols agricoles lui aussi variable dans le temps**. Les conditions météorologiques sont cependant un élément essentiel dans cette dynamique car des épisodes de précipitations conséquents sont nécessaires pour mobiliser les contaminants jusqu'à la rivière. La variabilité des flux transportés dans la Bienne à Jeurre au cours des 18 mois de suivi illustre cela (cf. § 3.1). Ces analyses semblent également indiquer que les transferts rapides de contaminants coexistent **avec des mécanismes de transfert à plus long terme. Deux processus complémentaires peuvent être supposés avec la circulation d'eau contenant des substances pharmaceutiques plus lentes dans des zones de moindre porosité (sol, certaines formes de karstification) et l'existence d'un réservoir de contaminants accumulés au cours des décennies d'utilisation dans les sols et l'endokarst relargué progressivement dans les écoulements**. Ces éléments viennent également conforter les interprétations établies dans la partie 3.1, mettant en évidence des apports dans la Bienne lors de périodes d'étiages sévères et de longue durée.

La dynamique des pharmaceutiques fait état de concentrations maximales globalement observées aux mois de mai-juin (hors exposition d'avril à Jeurre où d'autres zones sources plus ciblées ont été mobilisées). Cela coïncide, dans un contexte de transfert rapide des substances via les circulations karstiques, avec **la mise à l'herbe du cheptel. Il s'agit d'une période particulièrement critique en ce qui concerne les apports dans l'hydrosystème des substances vétérinaires**. Les expositions d'avril mobilisent **des concentrations variables peut-être en lien avec les conditions météorologiques** contrôlant la capacité de transports des contaminants par l'érosion des particules de sols ou les processus de desorption dans les écoulements. **A ce moment, l'amendement des prairies avec les lisiers et fumiers constitue vraisemblablement une source de contamination diffuse sur de larges surfaces du bassin mais les transferts vers l'hydrosystème peuvent être soumis aux régimes de précipitations**. Enfin la situation hivernale nous montre que **des épisodes de contaminations sont tout de même possible alors que le cheptel est à l'étable, mais apparaissent plus localisés spatialement. Elles viennent s'additionner à un relargage diffus des substances présentes dans les sols**.

L'ensemble des substances vétérinaires étudiées ne se comportent pas toutes de la même façon. Les antibiotiques associés au lévamisol et à la flunixin décrivent une tendance générale à l'augmentation de janvier à juin. Cette évolution semble **retranscrire une réponse rapide à la contribution des sources de l'hydrosystème dans son ensemble** (des zones d'infiltrations aux exutoires karstiques). Les lactones macrocycliques, ont une dynamique différente qui semble davantage retranscrire **l'influence combinée et variable selon la saison**

et la zone concernée d'épisodes de transferts récents depuis les animaux et de remobilisation de stocks plus anciens.

SYNTHESE DES RESULTATS ET CONCLUSION

Au cours de la période 2021-2024, les recherches ont portées sur les contaminations de la Bienne dans différentes matrices environnementales, venant compléter la première étude davantage portée sur les pollutions sédimentaires (2018-2021). Ce monitoring multimatriciel réalisé à l'échelle du bassin de la Bienne a ainsi intégré des analyses sur eau, capteurs passifs, biofilms, matières en suspension et litières végétales. Les variabilités temporelles et spatiales des ETM, HAPs et substances pharmaceutiques vétérinaires ont été explorées. Ces analyses ont généré un important volume de données qui ont été synthétisées dans le cadre de ce rapport.

Le premier constat qui peut être formulé est la contamination de l'ensemble des matrices analysées, **avec des concentrations en ETM, HAP et substances pharmaceutiques susceptibles d'affecter les organismes aquatiques**. Les risques les plus importants concernent la partie amont du linéaire de la Bienne depuis la traversée de Morez jusqu'à Saint Claude dans l'eau et les matières en suspension. Les ETM et HAPs sont analysés en concentrations critiques dans ce tronçon avec une tendance à la diminution des teneurs en aval du hotspot de contamination de Morez. Pour ces substances, les risques sont moindres dans la basse vallée de la Bienne. L'analyse des biofilms montre également une distribution des niveaux de contamination similaire à ceux mesurés dans l'eau et les matières en suspension. L'écosystème aquatique est particulièrement sensible à la contamination du biofilm puisqu'il est directement en lien avec l'habitat et la ressource alimentaire de nombreuses espèces benthiques. Des efforts de recherches sont nécessaires pour mieux évaluer les risques écotoxicologiques associés à la qualité du biofilm.

D'autre part, ces recherches viennent préciser les premiers constats de l'étude 2018-2021 avec l'existence du hotspot d'ETM à Morez et une imprégnation du bassin menant à une contamination plus diffuse, avec une coexistence de sources historiques et actuelles. Les paragraphes suivants illustrent cela au travers les principaux résultats des analyses menées au cours de cette étude

Concernant les ETM et HAPs, cette étude apporte des précisions sur l'héritage des sources historiques. **La contribution du déstockage des sédiments des berges contaminées** est ici caractérisée sur l'ensemble du linéaire via les analyses de matières en suspension.

D'autres stocks de particules contaminées sont également mobilisés lors des épisodes de crues depuis le hotspot de Morez. Cette étude permet ainsi de montrer que des particules chargées en étain et plomb contribue au flux de matière en suspension lors des épisodes de crue depuis Morez mais ne permet pas de localiser les sources avec précision. Il s'agit très probablement de stocks anciens situés en dehors du lit.

Dans la traversée de Morez, **les sédiments du lit peuvent également être considérés comme une source de contaminants diffuse** à l'échelle de ce tronçon. Une situation similaire est potentiellement présente en aval mais cette étude s'est limitée au secteur de Morez. Les particules métalliques et scories héritées des activités industrielles passées et d'une mauvaise gestion des déchets sont particulièrement présentes dans ce tronçon. Les analyses menées montrent **une importante mobilité des ETM** depuis cette matrice vers l'eau de la Bienne, expliquant en partie les fortes concentrations analysées dans l'eau en période de crue (lors des épisodes de brassage sédimentaire) comme à l'étiage (relargage dans des conditions de temps de contact eau/sédiments allongées).

D'autre part, **les anciennes décharges constituent également un réservoir de contaminants mobilisés avec les eaux d'infiltrations et de ruissellement.** En aval de Morez, l'impact des anciennes décharges sur la qualité de la Bienne n'a pas été clairement montré dans les analyses d'eau, du fait des importantes contributions amont. En revanche, les analyses sur biofilm tendent à montrer, pour certains ETM (cuivre, nickel, chrome) un impact significatif sur la contamination du cours d'eau.

Les antiparasitaires lactones macrocycliques sont également des contaminants présents à des concentrations pouvant potentiellement affecter les organismes aquatiques. Le suivi mené dans le cadre de cette étude avec des capteurs passif POCIS attestent de **risques écotoxicologiques chroniques au cours de l'année et affectant largement l'hydrosystème dès les têtes de bassin.** Compte tenu de l'extrême toxicité de ces composés pour les invertébrés aquatiques, possiblement à des concentrations inférieures au ng/l, ces composés pharmaceutiques vétérinaires sont en mesure de générer une pression généralisée et durable sur les écosystèmes aquatiques. Cette pression vient s'ajouter à celles des autres contaminants (ETM, HAP) et autres facteurs de dégradation comme la charge en nutriment, l'augmentation de la température de l'eau ou la diminution de la diversité des habitats aquatiques.

Se pose également la question **des risques pour la santé humaine associées à cette pollution de la ressource en eau.** Cette problématique n'est pas abordée dans ce rapport et demanderait des investigations complémentaires au niveau des captages au regard des résultats de cette étude. Certains des composés retrouvés en concentration les plus élevés comme la moxidectine par exemple présentent une dangerosité particulière (<https://sds.edqm.eu>). Le risque est d'autant plus important qu'un cocktail diversifié de substances vétérinaires a été analysé de manière chronique et généralisé, intégrant également des antibiotiques dans des concentrations non négligeables. La pression de sélection de gènes de résistances a été démontrée dans différentes études s'intéressant aux contaminations environnementales dans des contextes similaires (Herrig et al, 2020 ; Zhang et al., 2021 ; Haenni et al., 2022).

De manière générale, les concentrations les plus élevées en substances vétérinaires ont été relevées à la fin de printemps, coïncidant avec la période de la mise à l'herbe du cheptel. Des concentrations significatives ont également été identifiées après les amendements des prairies. Même si le caractère plus localisé des contaminations à cette période a ici été mis en évidence dans des conditions particulières des précipitations hétérogènes à l'échelle du bassin lors de l'exposition des capteurs passifs. En hiver des concentrations élevées ont très localement été identifiées. Pour autant, la plupart des substances vétérinaires sont présentes toute l'année et dans l'ensemble de l'hydrosystème à des teneurs de l'ordre du nanogramme par litre. Ces résultats peuvent s'expliquer parfois par **l'utilisation actuelle de ces composés comme l'éprinomectine, mais souvent également par la présence d'un stock de contaminants dans les sols. Il s'agit d'une hypothèse qui resterait à vérifier.** Pour les sols agricoles, les substances pharmaceutiques et en particulier les antiparasitaires peuvent avoir de lourds impacts sur le fonctionnement des agroécosystèmes notamment sur la capacité de recyclage de la matière organique et constitue un facteur d'érosion de la biodiversité (Junco et al., 2021 ; Laber et al., 2023).

Dans la continuité de ces derniers points, ces recherches montrent **le rôle des circulations karstiques dans la dispersion des contaminants depuis les zones d'infiltrations jusqu'à la rivière.** Dans le contexte du bassin de la Bienne, le transport endokarstique sur de longue distance

participe certainement à analyser la présence des substances vétérinaires sur l'ensemble des stations instrumentées et tout au long du suivi. Cette importante connectivité entre les zones sources et la rivière implique, comme avéré pour l'eau, un transport rapide des polluants émis dans l'environnement, mais également une voie de transfert sur une plus longue échelle de temps lorsqu'ils s'infiltrant dans les plus petits drains. Ainsi les résultats de cette étude, confirment la vulnérabilité particulière des bassins karstiques face aux pollutions. Il s'agit ici d'une problématique affectant d'autres territoires avec des composantes karstiques qui demande une meilleure prise en compte (Marín et al., 2021; Fernández-Ortega et al., 2024; Moreno-Gómez et al., 2024).

Enfin, cette étude atteste d'un **contrôle des conditions hydroclimatiques sur le transfert des substances**. Les épisodes de précipitations abondantes sont en mesure de mobiliser les substances, tandis que les périodes sèches vont aboutir sur certains secteurs à une augmentation des concentrations associée à un plus faible pouvoir de dilution et à des processus de relargage des substances dans l'eau. Dans un contexte de changement climatique, avec des conséquences potentiellement importantes régionalement sur le régime des précipitations, **la question de la ressource en eau en termes de quantité et de qualité est un enjeu structurant l'avenir des écosystèmes et des populations humaines** (Dhivert et al., 2020 ; Alilou et al., 2022; Mummidivarapu et al., 2023 ; Van Vliet et al., 2023).

RÉFÉRENCES

- Alilou, H., Oldham, C., McFarlane, D., & Hipsey, M. R. (2022). A structured framework to interpret hydro-climatic and water quality trends in Mediterranean climate zones. *Journal of Hydrology*, 614, 128512.
- Amouroux, I., Gonzalez, J. L., Guesdon, S., Menet-Nedelec, F., & Dallet, M. (2021). DGT thresholds adaptation. Cobalt-copper-manganese-zinc.
- Anjanapriya, S., SulaimanMumtaz, M., Mohideen, M. H. A. K., Radha, A., Sasirekha, N., Sawicka, B., & Tamizhazhagan, V. (2021). Pharmaceutical pollution crisis in the world: A menace to ecosystem. *Entomology and Applied Science Letters*, 8(1-2021), 77-89.
- Baudo, R., & Muntau, H. (2020). Lesser known in-place pollutants and diffuse source problems. In *Sediments* (pp. 1-14). CRC Press.
- Baumard, P., Budzinski, H., & Garrigues, P. (1998). Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 17(5), 765-776.
- Berho, C., Robert, S., Garriou, C., Ghestem, J. P., Laurieux, T., Amalric, L., & Bruchet, A. (2014, November). Calibration en pilote d'échantillonneurs passifs de type DGT pour le monitoring des eaux souterraines. In *Journées informations eau*.
- Blarer, P., & Burkhardt-Holm, P. (2016). Microplastics affect assimilation efficiency in the freshwater amphipod *Gammarus fossarum*. *Environmental science and pollution research*, 23, 23522-23532.
- Brosed, M. (2016). Evaluation de l'intégrité fonctionnelle des écosystèmes lotiques du sud-ouest de la France (Doctoral dissertation, Université Paul Sabatier-Toulouse III).
- Bundschuh, M., Hahn, T., Ehrlich, B., Hölting, S., Kreuzig, R., & Schulz, R. (2016). Acute toxicity and environmental risks of five veterinary pharmaceuticals for aquatic macroinvertebrates. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 96, 139-143.
- Charuaud, L., Jardé, E., Jaffrézic, A., Liotaud, M., Goyat, Q., Mercier, F., & Le Bot, B. (2019). Veterinary pharmaceutical residues in water resources and tap water in an intensive husbandry area in France. *Science of the Total Environment*, 664, 605-615.
- Crawford, S. E., Brinkmann, M., Ouellet, J. D., Lehmkuhl, F., Reicherter, K., Schwarzbauer, J., ... & Hollert, H. (2022). Remobilization of pollutants during extreme flood events poses severe risks to human and environmental health. *Journal of hazardous materials*, 421, 126691.
- Criquet, J., Dumoulin, D., Howsam, M., Mondamert, L., Goossens, J. F., Prygiel, J., & Billon, G. (2017). Comparison of POCIS passive samplers vs. composite water sampling: a case study. *Science of the total environment*, 609, 982-991.
- Dalton, R. L., Pick, F. R., Boutin, C., & Saleem, A. (2014). Atrazine contamination at the watershed scale and environmental factors affecting sampling rates of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS). *Environmental pollution*, 189, 134-142.
- Danilov-Danilyan, V. I., Venitsianov, E. V., & Belyaev, S. D. (2020). Some problems of reducing the pollution of water bodies from diffuse sources. *Water Resources*, 47, 682-690.

de Deckere, E., De Cooman, W., Leloup, V., Meire, P., Schmitt, C., & von der Ohe, P. C. (2011). Development of sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Journal of soils and sediments*, 11, 504-517.

de Jesus Gaffney, V., Almeida, C. M., Rodrigues, A., Ferreira, E., Benoliel, M. J., & Cardoso, V. V. (2015). Occurrence of pharmaceuticals in a water supply system and related human health risk assessment. *Water research*, 72, 199-208.

Devillers, D., R. Buzier, A Charriau and G Guibaud, Improving elution strategies for Chelex-DGT passive samplers, *Anal. Bioanal. Chem.* 409: (2017), 85-101.

Dhivert, E., Dendievel, A. M., Desmet, M., Devillers, B., & Grosbois, C. (2022). Hydro-sedimentary dysfunctions as a key factor for the storage of contaminants in mountain rivers (Bienne River, Jura Mountains, France). *Catena*, 213, 106122.

Dhivert, E., Devillers, B., Al Badany, M., Mondamert, L., and Labanowski, J.: Monitoring of veterinary pharmaceuticals in the Bienne river (Jura Mountain, France), EGU General Assembly 2021, online, 19–30 Apr 2021, EGU21-199, <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu21-199>, 2020.

Dhivert, E., Gibon, F., Hochart, K., & Devillers, B. (2020, May). Evolution of river pollutions under the influence of local hydro-climatic changes-the example of the Bienne River (Jura Mountain, France). In EGU General Assembly Conference Abstracts (p. 5986).

Faburé, J., Dufour, M., Autret, A., Uher, E., & Fechner, L. C. (2015). Impact of an urban multi-metal contamination gradient: Metal bioaccumulation and tolerance of river biofilms collected in different seasons. *Aquatic Toxicology*, 159, 276-289.

Fernández-Ortega, J., Ulloa-Cedamano, F., Barberá, J. A., Batiot-Guilhe, C., Jourde, H., & Andreo, B. (2024). A common framework for the development of spring water contamination early warning system in western Mediterranean karst areas: Spanish and French sites. *Science of the Total Environment*, 956, 177294.

Gessner, M. O., & Chauvet, E. (2002). A case for using litter breakdown to assess functional stream integrity. *Ecological applications*, 12(2), 498-510.

Gourlay, C., & Gonzalez, J. L. (2010). L'utilisation des échantillonneurs passifs. Une nouvelle méthode pour évaluer la contamination chimique des masses d'eau. *TSM, Techniques Sciences Méthodes*, (3), 24-35.

Gouy V & Jabiol J., (2021). Rapport final du projet Impact-CE « Développement et transfert aux opérationnels d'outils intégratifs de mesure chimique et biologique au sein des cours d'eau pour le suivi de l'impact des pratiques agricoles et de leur évolution » - INRAE - 167p.

Haenni, M., Dagot, C., Chesneau, O., Bibbal, D., Labanowski, J., Vialette, M., ... & Hocquet, D. (2022). Environmental contamination in a high-income country (France) by antibiotics, antibiotic-resistant bacteria, and antibiotic resistance genes: Status and possible causes. *Environment international*, 159, 107047.

Harman, C., Reid, M., Thomas, K.V., 2012. In Situ Calibration of a Passive Sampling Device for Selected Illicit Drugs and Their Metabolites in Wastewater, And Subsequent Year-Long Assessment of Community Drug Usage. *Environmental Science & Technology* 45, 5676-5682.

Heckendorn, F., & Frutschi, V. (2014). Contrôler efficacement les parasites internes des bovins par la gestion de la pâture.

Herrig, I., Fleischmann, S., Regnery, J., Wesp, J., Reifferscheid, G., & Manz, W. (2020). Prevalence and seasonal dynamics of bla CTX-M antibiotic resistance genes and fecal indicator organisms in the lower Lahn River, Germany. *PloS one*, 15(4), e0232289.

Hobbs, W. O., Collyard, S. A., Larson, C., Carey, A. J., & O'Neill, S. M. (2019). Toxic burdens of freshwater biofilms and use as a source tracking tool in rivers and streams. *Environmental Science & Technology*, 53(19), 11102-11111.

Hokayem, B. (2014). Fate of Copper and Zinc in Cattle Manure.

Hoste, H., Ravinet, N., Chartier, C., Marie-Magdeleine, C., Bambou, J. C., Bonneau, M., ... & Desquesnes, M. (2022). Réduction d'usage et alternatives aux antiparasitaires en élevage des ruminants. *INRAE Productions Animales*, 35(4), 327-344.

Jeantet, C. (2014). Impact des produits antiparasitaires sur l'entomofaune coprophage. Mémoire de fin d'étude d'ingénierie de l'école d'ingénieur ISARA-Lyon.

Junco, M., Iglesias, L. E., Sagués, M. F., Guerrero, I., Zegbi, S., & Saumell, C. A. (2021). Effect of macrocyclic lactones on nontarget coprophilic organisms: a review. *Parasitology Research*, 120, 773-783.

Kamali, N., Abbas, F., Lehane, M., Griew, M., & Furey, A. (2022). A Review of In Situ Methods—Solid Phase Adsorption Toxin Tracking (SPATT) and Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) for the Collection and Concentration of Marine Biotoxins and Pharmaceuticals in Environmental Waters. *Molecules*, 27(22), 7898.

Kickinger, T., Humer, J., Aichberger, K., Würzner, H., & Windisch, W. (2008). Survey on zinc and copper contents in dung from Austrian livestock production. *Die Bodenkultur*, 59, 1-4.

Laber, L., Eichberg, C., Zimmerbeutel, A., Düring, R. A., & Donath, T. W. (2023). Effects of macrocyclic lactone anthelmintics on seed germination of temperate grassland species. *Plant Biology*, 25(7), 1046-1057.

Litskas, V. D., Paraskevas, C. G., Karamanlis, X. N., & Batzias, G. C. (2021). Assessing the mobility of veterinary drugs with column experiments using different soils and under controlled flow conditions. *Chemosphere*, 277, 130329.

Lumaret, J. P., Errouissi, F., Floate, K., Rombke, J., & Wardhaugh, K. (2012). A review on the toxicity and non-target effects of macrocyclic lactones in terrestrial and aquatic environments. *Current Pharmaceutical Biotechnology*, 13(6), 1004-1060.

Magi, E., Di Carro, M., Mirasole, C., & Benedetti, B. (2018). Combining passive sampling and tandem mass spectrometry for the determination of pharmaceuticals and other emerging pollutants in drinking water. *Microchemical Journal*, 136, 56-60.

Mahefarisoa, K. L., Delso, N. S., Zaninotto, V., Colin, M. E., & Bonmatin, J. M. (2021). The threat of veterinary medicinal products and biocides on pollinators: a one health perspective. *One Health*, 12, 100237.

Marín, A. I., Martín Rodríguez, J. F., Barberá, J. A., Fernández-Ortega, J., Mudarra, M., Sánchez, D., & Andreo, B. (2021). Groundwater vulnerability to pollution in karst aquifers, considering key challenges and considerations: Application to the Ubrique springs in southern Spain. *Hydrogeology Journal*, 29(1), 379-396.

Martínez Bueno, M. J., Herrera, S., Munaron, D., Boillot, C., Fenet, H., Chiron, S., & Gómez, E. (2016). POCIS passive samplers as a monitoring tool for pharmaceutical residues and their transformation products in marine environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 5019-5029.

Mazzella N., C. Berho, V. Fauvelle, N. Morin, A. Togola, C. Miège (2014). Etalonnage des échantillonneurs passifs du type POCIS pour des pesticides polaires. Essai d'intercomparaison et recommandations pour l'harmonisation des données d'étalonnage. *Aquareflrstea* 40 p.

McKellar, Q., & Gokbulut, C. (2012). Pharmacokinetic features of the antiparasitic macrocyclic lactones. *Current Pharmaceutical Biotechnology*, 13(6), 888-911.

Miege, C., Budzinski, H., Jacque, R., Soulier, C., Pelte, T., & Coquery, M. (2011). L'échantillonnage intégratif par pocis. Application pour la surveillance des micropolluants organiques dans les eaux résiduaires traitées et les eaux de surface. *TSM*, (1/2), 80-94.

Millán Gabet, V., Rodrigo Sanz, M., Amouroux, I., Belzunce, M. J., Bersuder, P., Bolam, T., ... & Zhang, H. (2022). Guide des bonnes pratiques pour l'utilisation des DGTs. Échantillonnage des métaux dans les eaux de transition et côtières par la technique du Gradient de Diffusion en couche mince (DGT). *Projet MONITOOL*.

Morasch, B. (2013). Occurrence and dynamics of micropollutants in a karst aquifer. *Environmental pollution*, 173, 133-137.

Moreno-Gómez, M., Liedl, R., Stefan, C., & Pacheco, J. (2024). Theoretical analysis and considerations of the main parameters used to evaluate intrinsic karst groundwater vulnerability to surface pollution. *Science Of The Total Environment*, 907, 167947.

Mummidivarapu, S. K., Rehana, S., & Rao, Y. S. (2023). Mapping and assessment of river water quality under varying hydro-climatic and pollution scenarios by integrating QUAL2K, GEFC, and GIS. *Environmental Research*, 239, 117250.

Nightingale, J., Carter, L., Sinclair, C. J., Rooney, P., & Kay, P. (2023). Influence of manure application method on veterinary medicine losses to water. *Journal of Environmental Management*, 334, 117361.

Ockenden, A., Tremblay, L. A., Dikareva, N., & Simon, K. S. (2021). Towards more ecologically relevant investigations of the impacts of microplastic pollution in freshwater ecosystems. *Science of The Total Environment*, 792, 148507.

Pan, M., & Chu, L. M. (2017). Leaching behavior of veterinary antibiotics in animal manure-applied soils. *Science of the Total Environment*, 579, 466-473.

Pesce, S., Bonnineau, C., Artigas, J., Martin-Laurent, F., & Morin, S. (2021). Les communautés microbiennes benthiques pour le diagnostic de l'impact écologique des micropolluants dans les cours d'eau. *Sciences Eaux & Territoires*, (37), 92-99.

- Peterson, E. M., Wooten, K. J., Subbiah, S., Anderson, T. A., Longing, S., & Smith, P. N. (2017). Agrochemical mixtures detected on wildflowers near cattle feed yards. *Environmental Science & Technology Letters*, 4(6), 216-220.
- Pioz, M., & Vidau, C. (2018). L'usage des antiparasitaires et des biocides: un facteur de risque pour les insectes en général et pour l'abeille mellifère en particulier?. *Bulletin des GTV*.
- ROSTANG, A., BELLOC, C., MARIDOR, M. L., & POULIQUEN, H. (2022). La pharmacie vétérinaire—un enjeu majeur pour un élevage durable. *INRAE Productions Animales*, 35(4), 245-246.
- Sandoz, M. A., Wooten, K. J., Clendening, S. L., Hensley, L. L., Smith, L. R., & Smith, P. N. (2018). Transport mechanisms for veterinary pharmaceuticals from beef cattle feedyards to wetlands: Is aerial deposition a contributing source?. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 252, 14-21.
- Scherer, C., Brennholt, N., Reifferscheid, G., & Wagner, M. (2017). Feeding type and development drive the ingestion of microplastics by freshwater invertebrates. *Scientific reports*, 7(1), 17006.
- Schüttrumpf, H., Brinkmann, M., Cofalla, C., Frings, R. M., Gerbersdorf, S. U., Hecker, M., ... & Hollert, H. (2011). A new approach to investigate the interactions between sediment transport and ecotoxicological processes during flood events. *Environmental Sciences Europe*, 23, 1-5.
- Soulier A., Carrera L., Jardé E., Le Bot B, de Lavenne A. et Jaffrézic A. (2015). Occurrence des résidus médicamenteux d'origine vétérinaire et traceurs de contamination fécale dans les eaux de surface dans deux bassins versants Bretons
- Van Vliet, M. T., Thorslund, J., Stokal, M., Hofstra, N., Flörke, M., Ehalt Macedo, H., ... & Mosley, L. M. (2023). Global river water quality under climate change and hydroclimatic extremes. *Nature Reviews Earth & Environment*, 4(10), 687-702.
- Wen, C., Zhu, S., Li, N., & Luo, X. (2022). Source apportionment and risk assessment of metal pollution in natural biofilms and surface water along the Lancang River, China. *Science of The Total Environment*, 843, 156977.
- White, W. B. (2018). Contaminant transport in karst aquifers: systematics and mechanisms. In *Karst groundwater contamination and public health: beyond case studies* (pp. 55-81). Springer International Publishing.
- Wilkinson, J. L., Boxall, A. B., Kolpin, D. W., Leung, K. M., Lai, R. W., Galbán-Malagón, C., ... & Teta, C. (2022). Pharmaceutical pollution of the world's rivers. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 119(8), e2113947119.
- Wölz, J., Fleig, M., Schulze, T., Maletz, S., Lübcke-von Varel, U., Reifferscheid, G., ... & Hollert, H. (2010). Impact of contaminants bound to suspended particulate matter in the context of flood events. *Journal of Soils and Sediments*, 10, 1174-1185.
- Xue, J., Wang, Q., & Zhang, M. (2022). A review of non-point source water pollution modeling for the urban–rural transitional areas of China: Research status and prospect. *Science of the Total Environment*, 826, 154146.
- Yao, Q., Qu, H., Guo, Y., Zhao, Z., Qiao, L., Wu, H., ... & Liu, Y. (2021). Capturing copper on cow dung-based biochar adsorbents for reuse in water bacterial decontamination. *Colloid and Interface Science Communications*, 45, 100515.

Zeiger, S. J., Owen, M. R., & Pavlowsky, R. T. (2021). Simulating nonpoint source pollutant loading in a karst basin: A SWAT modeling application. *Science of the Total Environment*, 785, 147295.

Zhao, W., Zhou, Z., Zhao, Z., Li, W., & Li, Q. (2022). Risk assessment of non-point source pollution in karst reservoirs based on 'source-sink' landscape theory. *Water Supply*, 22(6), 6094-6110.

Zhang, B., Qin, S., Guan, X., Jiang, K., Jiang, M., & Liu, F. (2021). Distribution of antibiotic resistance genes in Karst River and its ecological risk. *Water Research*, 203, 117507.

ANNEXES

Annexe 1 : Hydrologie de la Bienne au cours des 18 mois du suivi par capteurs passifs.

Au cours des 18 mois du suivi, les conditions hydrologiques ont été régulièrement proches de la quinquennale sèche et même inférieures sur 9 mois du suivi, c.-à-d. septembre à novembre 2021, janvier 2022, mars 2022, mai à août 2022. A *contrario* les mois de juillet août 2021, décembre 2021, février 2022 ont été plus proches de la quinquennale humide voir très excédentaires. Les autres mois sont plus proches des moyennes interannuelles. Une analyse plus fine des débits au niveaux des stations de Morez et Jeurre a été réalisée pour les besoins de l'étude. Une large gamme de conditions environnementales a ainsi été couverte au cours de ce monitoring, incluant variabilité hydrologique, saisonnière et des activités humaines dans le bassin.

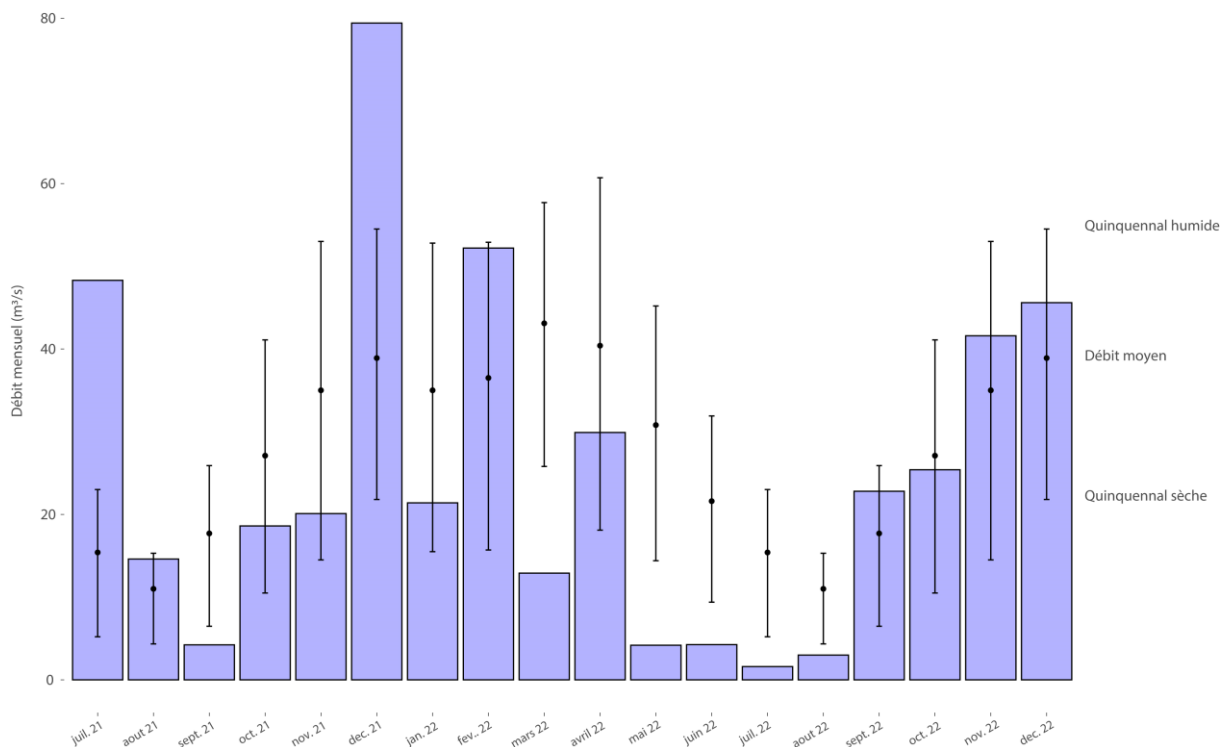


Figure 1.1 – Chronique des débits mensuels relevés au niveau de la station de jaugeage de Jeurre sur la période de suivi par les capteurs passifs (www.hydro.eaufrance.fr). Les débits mensuels moyens ainsi que les quinquennales humides et sèches calculés sur la période d'enregistrement (1971-2023) sont également données.

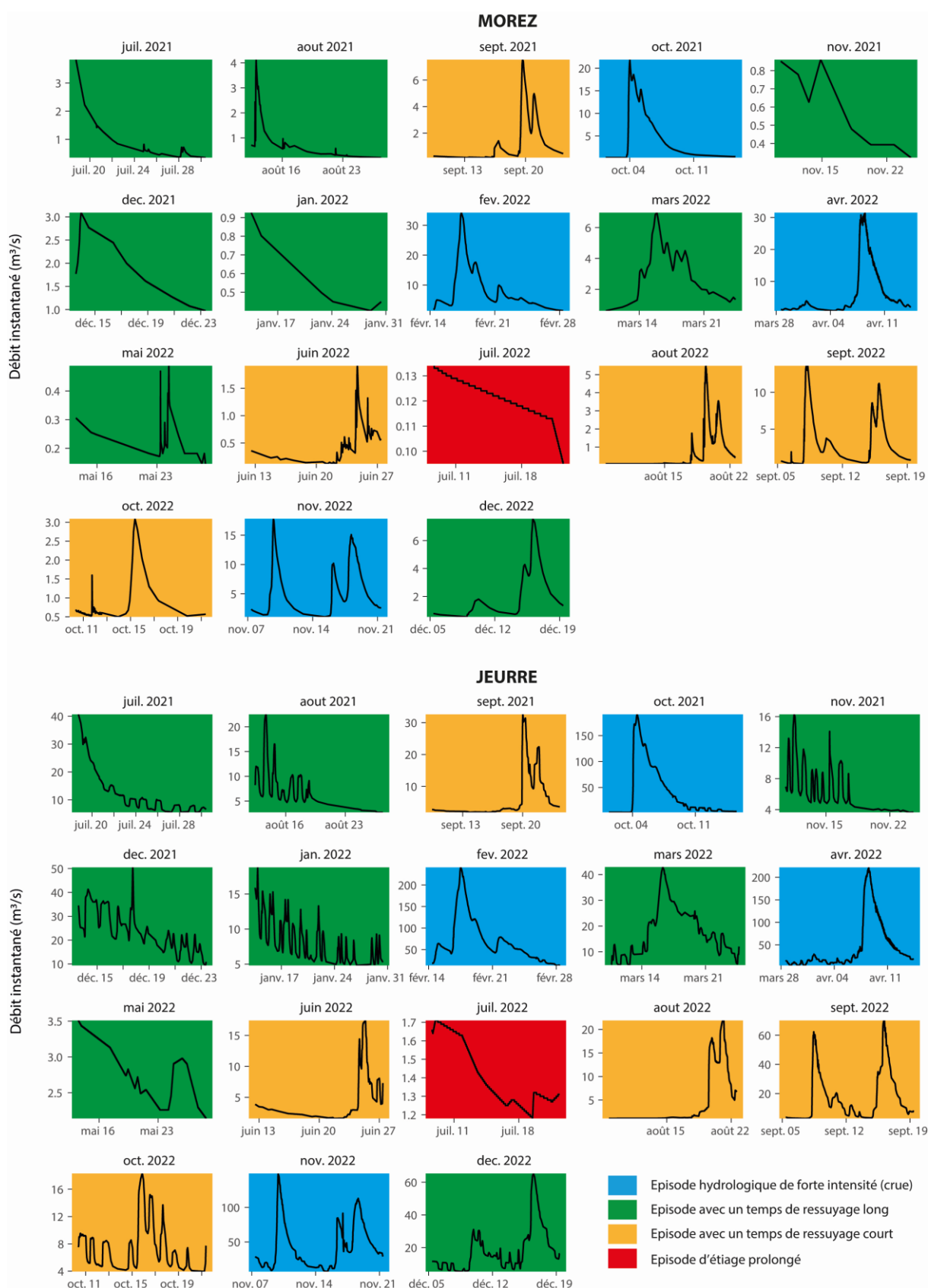


Figure 1.2 – 4 groupes d'épisodes hydrologiques échantillonnés avec les capteurs passifs en fonction de la distribution des débits.

Annexe 2 : Zoom sur la démarche d'échantillonnage dans les anciennes décharges

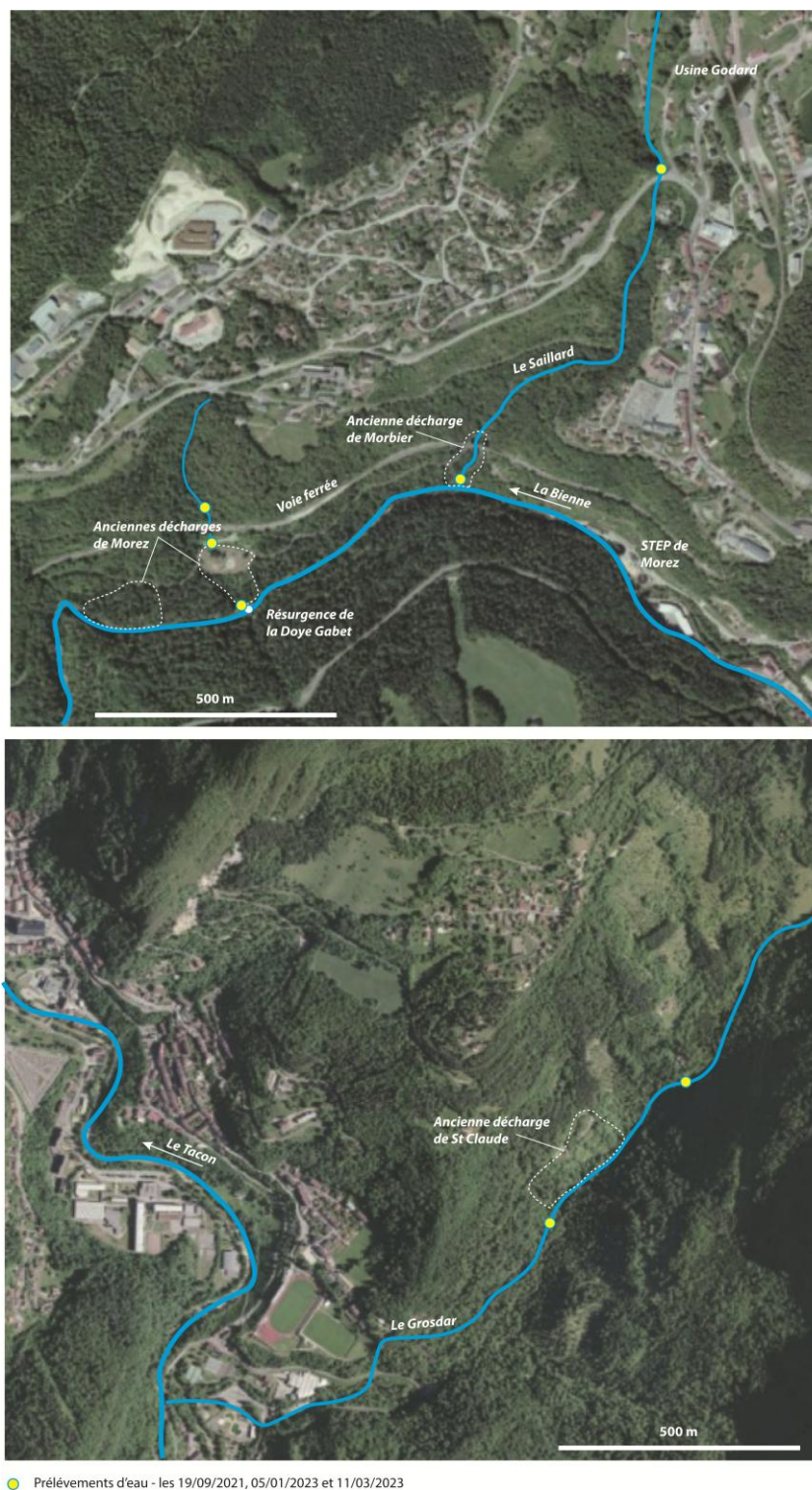
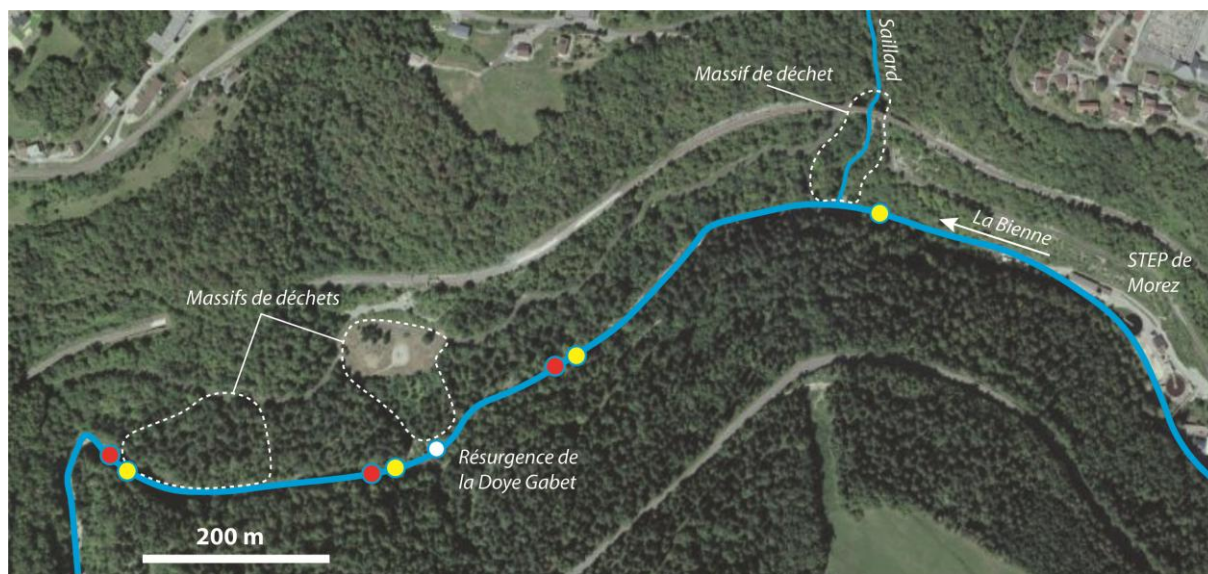


Fig. 2.1 – Localisation des prélèvements d'eau d'infiltration et de ruissellement dans les anciennes décharges de Morez, Morbier et Sat Calude



- Capteurs passifs DGT - exposition du 01 au 15/10/2021
- Prélèvements d'eau - les 05/01 et 11/03/2023

Fig. 2.2 – Localisation des stations d'exposition des capteurs passifs DGT et des prélèvements d'eau dans la Bienne en aval de Morez

Annexe 3 : Résultats du suivi par les capteurs passifs POCIS

	DiaD5 (ng/g de résine)	Ke (%)
juil-21	89,5	49%
août-21	73,1	40%
sept-21	98,9	54%
oct-21	93,6	51%
nov-21	106,0	58%
déc-21	118,4	65%
janv-22	112,6	62%
févr-22	106,6	59%
mars-22	118,5	65%
avr-22	96,7	53%
mai-22	113,6	62%
juin-22	97,7	54%
juil-22	78,2	43%
août-22	96,1	53%
sept-22	76,0	42%
oct-22	92,4	51%
nov-22	91,9	50%
déc-22	96,3	53%
LOD	6,2	
LOQ	20,7	

Fig. 3.1 – Analyse du PRC dans les capteurs POCIS exposés dans la Bienne

Familles de médicaments	Composés	2021						2022												LoD	LoQ
		7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
Lactones macrocycliques	Doramectine	0,86	11,24	7,21	9,52	8,26	11,59	4,79	7,90	7,11	8,34	1,41	7,08	4,57	1,17	2,97	0,96	0,65	<LD	0,64	2,14
	Eprinomectine	5,02	6,98	8,44	NA	5,19	13,31	<LD	4,18	8,43	5,96	4,93	11,46	2,57	2,05	5,97	4,48	5,65	<LD	1,42	4,74
	Ivermectine	3,46	9,58	6,99	15,62	3,79	1,37	4,44	5,10	4,02	6,09	0,58	3,51	1,17	1,80	1,05	9,06	1,19	1,02	0,19	0,63
	Moxidectine	8,49	<LD	4,78	<LD	8,59	4,22	2,28	<LD	2,29	6,63	15,31	<LD	3,20	<LD	<LD	2,93	5,71	<LD	1,49	4,97
Imidazothiazoles	Levamisole	3,87	1,10	0,73	0,38	0,36	0,68	0,07	0,46	0,05	0,08	0,30	0,32	0,16	0,79	0,09	0,94	0,35	0,06	0,00	0,01
Organophosphorés	Phoxime	3,46	2,30	5,10	2,30	3,21	<LD	<LD	<LD	NA	NA	16,38	<LD	2,34	6,44	2,83	3,06	5,99	5,69	1,53	5,08
Formamidine	Amitraze	<LD	4,00	7,77	1,58	1,27	3,82	5,76	10,64	3,91	5,00	2,93	3,68	<LD	<LD	6,32	2,23	2,53	2,62	1,22	4,06
Antibiotiques	Doxycycline	<LD	3,84	4,79	1,37	1,25	<LD	<LD	3,80	5,34	3,50	7,82	0,79	4,46	3,77	4,34	5,41	2,45	8,86	0,54	1,79
	Enrofloxacin	3,89	4,08	3,19	4,58	0,20	3,25	2,91	0,36	3,49	8,65	3,32	NA	NA	3,71	<LD	2,66	1,20	7,49	0,16	0,54
	Fluméquine	2,82	3,67	0,84	0,24	0,74	0,46	1,28	0,11	0,32	0,37	0,32	0,87	0,95	5,29	0,26	1,36	0,33	0,33	0,03	0,11
	Lincomycine	8,50	4,23	0,98	1,80	2,47	5,95	2,85	3,23	1,40	0,17	2,59	2,12	0,88	4,08	3,02	2,64	1,11	2,69	0,12	0,40
	Marbofloxacin	3,09	8,51	3,49	5,96	2,30	0,81	NA	3,72	0,61	2,85	4,94	3,43	7,69	9,11	20,28	3,34	2,14	3,29	0,02	0,07
	Oxytétracycline	0,54	4,17	3,72	0,84	3,85	9,54	0,70	3,43	2,43	3,67	10,54	2,23	9,86	5,55	4,30	4,34	4,69	9,12	0,19	0,62
	Sulfaméthazine	1,56	2,86	0,41	3,76	0,74	3,54	0,76	0,89	<LD	1,35	1,13	0,30	0,05	0,99	2,02	1,55	2,79	3,55	0,02	0,08
	Spiramycine	12,35	4,54	0,79	3,91	0,37	1,98	5,26	1,36	0,64	2,55	0,20	8,01	1,08	13,93	2,92	4,99	5,82	9,26	0,05	0,16
	Triméthoprim	0,47	2,96	0,51	0,39	0,80	0,89	0,49	0,12	0,16	0,61	0,10	0,88	0,83	1,43	1,46	3,51	1,34	0,54	0,01	0,03
Anti-inflammatoire	Tylosine	2,20	4,63	0,20	0,74	3,04	4,78	1,54	0,18	0,79	2,89	3,01	3,80	3,89	5,79	1,09	0,36	0,31	0,85	0,07	0,22
	Flunixin	2,41	5,33	3,50	4,08	3,54	4,59	10,77	0,85	1,43	2,23	4,42	2,65	2,37	2,72	1,35	5,71	1,72	0,61	0,11	0,37

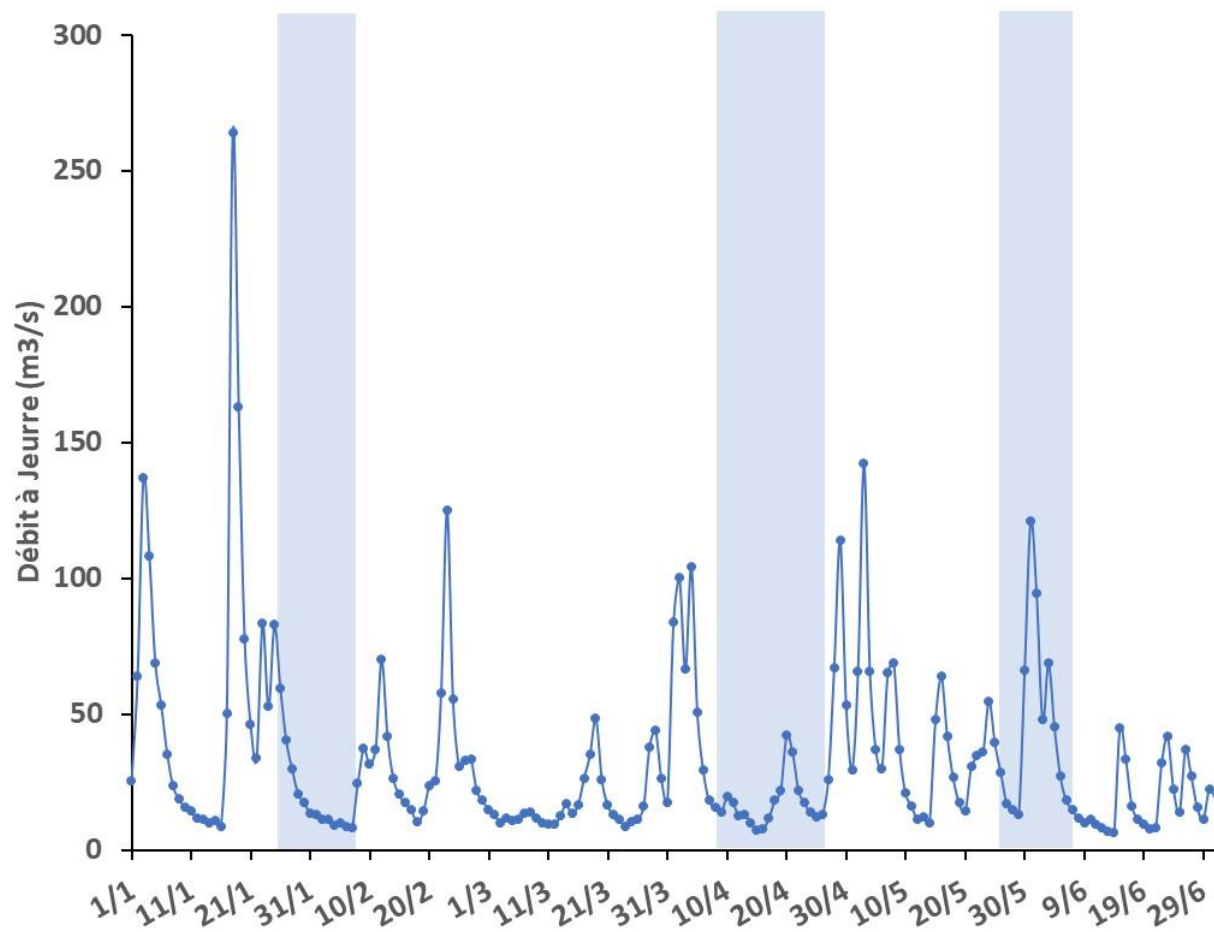
En ng/g de résine

Fig. 3.2 – Données brutes des analyses de pharmaceutiques vétérinaires dans les POCIS exposés dans la Bienne

	LogKow	Rs	Delta	Détail
Amitraze	5,5	206	68	modélisé
Doramectine	3,1	206	68	modélisé
Doxycycline	-0,02	66	55	modélisé
Enrofloxacin	0,7	206	68	modélisé
Eprinomectine	4,9	206	68	modélisé
Flumequine	2,8	206	68	modélisé
Flunixin	4,9	206	68	modélisé
Ivermectine	3,2	206	68	modélisé
Levamisole	2,3	206	68	modélisé
Lincomycine	0,3	216	66	moyenne
Marbofloxacin	-1,1	66	55	modélisé
Moxidectine	4,1	206	68	modélisé
Phoxime	4,39	206	68	modélisé
Spiramycine	1,87	206	68	modélisé
Sulfamethazine	0,25	142	47	moyenne
Trimethoprim	0,73	258	130	moyenne
Tylosine	1,05	336	111	moyenne - ET reconstitué
Oxytétracycline	-0,9	23	19	moyenne - ET reconstitué

Fig. 3.3 – détails sur les coefficient Rs utilisés pour reconstituer les concentrations à partir des capteurs POCIS

Annexe 4 : Conditions hydrologiques lors de l'exposition des capteurs passifs en 2024



**MONITORING MULTIMATRICIEL DU
BASSIN DE LA BIENNE (2021-2025)**
Janvier 2026

Elie DHIVERT, ANTHROPOSED, 235 route de St
Claude, 39130, Etival

Contact :

Tel : 06 88 58 20 30

Email : elie.dhivert@gmail.com