



HAL
open science

**Caractérisation de l'impact des activités humaines sur la
qualité de la ressource en eau en milieu urbain
sub-saharien : étude de la contamination du bassin
versant de la Méfou (Région Centre du Cameroun) par
les pesticides et les résidus pharmaceutiques**

Perrine Branchet

► **To cite this version:**

Perrine Branchet. Caractérisation de l'impact des activités humaines sur la qualité de la ressource en eau en milieu urbain sub-saharien : étude de la contamination du bassin versant de la Méfou (Région Centre du Cameroun) par les pesticides et les résidus pharmaceutiques. Ingénierie de l'environnement. IMT - MINES ALES - IMT - Mines Alès Ecole Mines - Télécom, 2018. Français. NNT : 2018EMAL0003 . tel-02005690

HAL Id: tel-02005690

<https://theses.hal.science/tel-02005690>

Submitted on 4 Feb 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR D'IMT MINES ALÈS

En Chimie de l'environnement

École Doctorale GAIA – Filière Sciences de la Terre et de l'Environnement

Unités de recherche : Laboratoire de Génie de l'Environnement Industriel (IMT Mines Alès) et
HydroSciences Montpellier (UM/IRD/CNRS)

Caractérisation de l'impact des activités humaines sur la qualité de la ressource en eau en milieu urbain Sub- Saharien : étude de la contamination du bassin versant de la Méfou (Région Centre du Cameroun) par les pesticides et les résidus pharmaceutiques

Présentée par Perrine BRANCHET

Le 23 novembre 2018

Sous la direction de Catherine GONZALEZ
et d'Emmanuelle CADOT

Devant le jury composé de :

Estelle BAURES, Ingénieure de Recherche, à l'Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique à Rennes	Rapporteure
Céline DUWIG, Chargée de Recherche à l'Institut de Recherche pour le Développement	Rapporteure
Emmanuelle CADOT, Chargée de Recherche à l'Institut de Recherche pour le Développement	Co-encadrante de thèse
Catherine GONZALEZ, Professeure à l'Institut Mines Télécom Mines Alès	Directrice de thèse
Nicolas MASSEI, Professeur à l'Université de Rouen-Normandie	Président du jury
Roger MOUSSA, Directeur de Recherche à l'Institut National de Recherche Agronomique	Examineur
Laurent PARROT, Chargé de Recherche au Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement	Invité
David SEBAG, Maître de Conférences à l'Université de Rouen-Normandie, Chercheur associé à HydroSciences Montpellier (IRD/CNRS/Université de Montpellier)	Invité

A mon père,

A mon oncle,
A ma tante,
A mes grands-parents,
Qui ont vécu à Yaoundé.

Remerciements

La volonté et l'opportunité de réaliser un projet de recherche en Afrique se sont présentées en 2014, après une demande de stage dès le Master 1 à Emmanuelle Cadot, et se sont finalement concrétisées en 2015 par un stage de fin d'études de Master et le début du doctorat, sur le bassin versant de la Méfou, à Yaoundé. Que ce soit pour le stage Master ou pour le doctorat, j'ai eu la chance de bénéficier d'un encadrement et d'un soutien d'HSM (Université de Montpellier) et du LGEI (IMT Mines Alès). A l'issue de ces 3 ans et demi, je tiens donc à remercier très sincèrement et très chaleureusement ma directrice de thèse Catherine Gonzalez et ma co-encadrante de thèse, Emmanuelle Cadot, de m'avoir fait confiance pour mener ce projet, pour leur soutien, leur bienveillance, ainsi que pour toutes les compétences qu'elles m'ont transmises.

J'ai eu la chance de bénéficier d'une équipe encadrante venant de plusieurs horizons et, pour l'encadrement plus spécifique, je remercie également très sincèrement David Sebag, qui, du fait de sa connaissance du site d'étude et de la culture camerounaise, a donné les clefs scientifiques pour faire le lien entre les différents volets de la thèse ; et qui a été patiemment à l'écoute et toujours disponible pour répondre aux doutes et aux questions. Merci aussi à Hélène Fenet, qui, par ses conseils, a considérablement contribué à la cohérence de l'ensemble des travaux.

Je remercie l'IMT Mines d'Alès, et en particulier le LGEI et sa directrice, Anne Johannet, d'avoir soutenu financièrement cette thèse, me permettant de réaliser ces travaux de recherche dans des conditions très favorables et d'assurer les missions de terrain au Cameroun.

Je remercie les rapporteuses qui ont accepté d'évaluer ce travail : Estelle Baurès, Ingénieure de recherche à l'Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique à Rennes, et Céline Duwig, Chargée de recherche à l'Institut de Recherche pour le Développement et à l'Institut des Géosciences de l'Environnement de Grenoble.

Merci à l'ensemble des membres du jury et des membres invités, et en particulier à Nicolas Massei, Professeur à l'Université de Rouen-Normandie ; Roger Moussa, Directeur de recherche au Laboratoire d'étude des Interactions entre Sol-Agrosystème-Hydrosystème de Montpellier ; Laurent Parrot, Chargé de recherche au Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement de Montpellier ; et David Sebag, Maître de conférence à l'Université de Rouen-Normandie et Chercheur associé à HSM, d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

Ces travaux n'auraient pas eu de sens sans les collaborations avec les partenaires camerounais. Merci donc à Benjamin Ngounou Ngatcha (Université de Ngaoundéré) ; Ives Kengne, Jules Remy Ndam Ngoupayou et Moïse Nola de l'Université de Yaoundé I ; Henriette Massussi et Jean-Claude Ntonga de l'Institut de Recherches Géologiques et Minières, pour leur accueil au Laboratoire d'Analyses Géochimiques des Eaux. Merci à Bruno Bordage et à Jean-Jacques Braun, représentants successifs de l'Institut de Recherche pour le Développement à Yaoundé, qui ont permis le bon déroulement des missions de terrain à Yaoundé.

Enfin, concernant des initiatives de collaborations plus récentes, je tiens à remercier Joseph Kamgno du Centre de Recherche sur les Filarioses et autres Maladies Tropicales, Symplince Ngah de l'Institut Sous-régional de Statistiques et d'Economie Appliquée et Kalliopi Ango Ela de la Fondation Paul Ango Ela, car ils ont accordé une attention particulière à notre projet de recherche et nous ont permis ensemble de le soumettre au Comité d'Ethique du Cameroun. J'espère que cette étude épidémiologique trouvera une suite favorable dans les prochains mois.

Je remercie très chaleureusement mes collègues de travail sans qui ce projet n'aurait pu aboutir. En particulier, à Alès au LGEI, Sylvie et Murielle, qui m'ont transmis leur savoir et leur expertise pour la réalisation l'analyse de pesticides, et l'emploi des échantillonneurs passifs. Leur bonne humeur et leur dynamisme, et parce qu'elles étaient toujours disponibles pour répondre à mes questionnements (« Sylvie... J'ai une question... ») me laisseront d'excellents souvenirs.

A Montpellier, je tiens à remercier sincèrement Jacques Gardon, qui a consacré du temps sur la partie « enquête sur les usages de l'eau », mais aussi sur d'autres points de la thèse, et m'a fournie de précieux conseils.

Merci à Camille Jourdan, qui a souvent contribué, tant au cours d'une mission de terrain à Yaoundé, que très régulièrement lors de mes passages à HSM à (essayer !) de me faire comprendre l'hydrologie, l'hydraulique et les principes de modélisation...

Je remercie également Nancy Ariza (HSM), pour nos récents échanges lors de la co-écriture d'un article scientifique sur l'occurrence des résidus pharmaceutiques, qui ont été (bien que stressants) fructueux, et empreints de motivation, de réactivité et de dynamisme.

Je remercie aussi l'ensemble des chercheuses et chercheurs qui m'ont aidée à un moment ou un autre au cours de la thèse : à Alès, Pierre-Alain Ayrat pour les heures de cartographie, Jérôme Tixier, Ingrid Bazin ; à Montpellier, Frédérique Courant, Elena Gomez et Valérie Borrell ; ainsi qu'aux autres personnels du LGEI et de HSM qui ont contribué au bon déroulement des travaux (Sandra, Andrée, Corinne, et tous les autres).

Au Cameroun, je remercie en particulier Alain Fezeu pour son indispensable et essentielle aide sur le terrain, lors de nos patageages dans les bas-fonds du Mfoundi, qui a été à la fois guide, conseiller et ami sur place. Merci aussi à l'ensemble du personnel IRD qui a contribué à la réalisation des missions et aux échanges sur la culture camerounaise.

Souvent, la réalisation de ce projet a été le lieu d'une croisée des chemins, et je pense aux étudiants, aux stagiaires et aux thésards qui ont contribué, approfondi et amélioré ces travaux de recherche. Ainsi, je remercie Maixent qui, lors de notre stage de Master 2 en commun et notre première mission au Cameroun a été un agréable binôme de terrain ; une nouvelle fois Camille dont la thèse se déroule sur le même bassin versant. Merci à l'équipe motivée d'étudiants en Master, Mathilde, Karima et Simon, avec qui j'ai construit le questionnaire d'enquête en 2016 ; et aux étudiants camerounais, Valentin, Christelle, Yvan et Guy Valery, avec qui j'ai conduit les enquêtes sociologiques à Yaoundé en 2018. Je remercie aussi Carole et Toussaint, rencontrés lors de la première mission de terrain en 2015, avec qui j'ai effectué les premiers prélèvements dans le Mfoundi.

Je remercie aussi les élèves-ingénieurs de l'IMT Mines Alès avec qui j'ai travaillé lors des missions de R&D sur les organophosphorés, les bracelets en silicone et la cartographie : Alexandre et Nicolas ; Coralie, Gwendoline et Manon ; Théo, Benjamin et Marion.

Enfin, un grand merci à Pierre Boutet, avec qui j'ai partagé la dernière campagne de terrain au Cameroun, pour son efficacité, son écoute et sa rigueur, et qui a grandement contribué à la réussite de la mission, mais aussi pour sa patience, son humour et son grand calme pendant les périodes de tension ! « Tu dis... ? ».

Autour de ces travaux scientifiques, la conduite d'un tel projet n'aurait pas été possible sans le soutien et les échanges avec toutes les personnes qui travaillent au LGEI, les amis et la famille.

Merci « aux filles » : Milou, Pascale, Sandrine, Cathy, pour tous ces moments joyeux, de courses effrénées contre le chrono, de supputations, de déjeuners au soleil ; pour leur bonne humeur, leur dynamisme et leur soutien si précieux lors des épreuves de la vie.

Merci à l'ancien bureau de l'association des thésards : Alexandra, Benjamin, Brahim (et Milou et Pascale !), pour tous ces moments intenses que nous avons vécu.

Merci aussi aux anciens thésards, stagiaires, chercheurs (Erwan, Adrien, Jocelyn, Takoua, Ibrahim, Charlotte, Ugo, Stella, Billy, Caroline, J.-B., Thomas...) croisés sur la route, et aux anciens colocos (Fifou, Roland, Thibault, Clément) pour les bons moments partagés (souvent autour d'un gratin).

Au Cameroun, je remercie Jocelyn, Nicolas et Jean-Matthieu pour leurs conseils, leur entrain, leur ouverture d'esprit et leur goût de la culture africaine ; ainsi que Line Laure Jokam pour son soutien et son accueil, et notre travail en équipe.

Enfin, merci pour les encouragements, les conseils et le réconfort trouvés auprès de mes amis et de mes proches.

En particulier, aux Alésiens : aux actuels réunionnais - Marie qui m'a initiée à l'escalade - et Pierre ; Benjamin et son chapeau ; aux grimpeurs qui ont permis de superbes sorties sur les rochers dans le Gard, l'Hérault, les Bouches du Rhône et ailleurs,

A mes amis proches, de l'Aveyron (Margot), de Montpellier (Alexandra, Erin), de Paris (Surya, Kilian, Sarah), de Nancy (Lola) et d'outre-mer (Alexis), qui m'ont soutenue et accompagnée, de près ou de loin,

A Maxime (« Et comme on dit au Cameroun... Même le poisson qui vit dans l'eau a toujours soif. »),

A toute ma petite famille répartie dans le Sud, à Paris, en Martinique et Suisse, soutien le plus précieux, pour se lancer, persévérer, rebondir, relativiser, et achever un tel travail.

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse n'auraient pu aboutir sans les organismes de soutien logistique et financier et sans les collaborations avec les partenaires camerounais. A ce titre, les remerciements sont adressés :

- A l'IMT Mines Alès, à l'UMR HSM (Université de Montpellier/IRD/CNRS), à l'Institut Montpellierain de l'Eau et de l'Environnement (IM2E), au Laboratoire Mixte International Picass'Eau et à l'IRD pour leur soutien financier ;
- A l'Université de Ngaoundéré, à l'Université de Yaoundé I et à l'Institut de Recherches Géologiques et Minières (IRGM) (Centre de Recherche en Hydrologie/Laboratoire d'Analyses Géochimiques des Eaux) pour leur collaboration et leur aide logistique et matérielle.



Institut Montpellierain
de l'Eau
et de l'Environnement



Institut de Recherche
pour le Développement



PICASS'EAU
Laboratoire Mixte International



Résumé de la thèse

La croissance démographique et le phénomène d'urbanisation entraînent des pressions anthropiques sur les ressources en eau. En particulier, parmi les polluants urbains, les pesticides et les résidus pharmaceutiques sont émis dans le milieu aquatique principalement par les activités agricoles et les eaux usées non traitées. Leur occurrence a été mise en évidence partout dans le monde, à des concentrations pouvant engendrer des effets délétères sur les organismes aquatiques, et exposant les populations humaines à ces composés. En Afrique Sub-Saharienne, ces problématiques commencent à être mises en évidence. Les pratiques agricoles et la consommation en médicaments font émerger des enjeux spécifiques quant à la contamination de la ressource.

Afin de contribuer à l'identification de ces enjeux, la problématique de la thèse porte sur la caractérisation de l'impact des activités humaines sur la qualité de la ressource en eau, par l'étude de la contamination par les pesticides et les résidus pharmaceutiques. Le site d'étude choisi est le bassin versant de la Méfou, qui draine la capitale du Cameroun, Yaoundé.

Dans un premier temps, le site est caractérisé par ses spécificités environnementales (relief, occupation des sols) et sociodémographiques afin d'identifier les pressions anthropiques. Les pratiques d'agriculture urbaine, et en particulier le maraîchage intensif dans les bas-fonds, peuvent entraîner l'utilisation massive de pesticides. L'absence d'assainissement efficace et les multiples latrines, drains et fosses septiques constituent autant de sources diffuses de contamination par les résidus de médicaments.

En prenant le cas des pesticides, une méthode cartographique basée sur la construction de cartes d'aptitude à produire et à accumuler le ruissellement a permis de confirmer l'hypothèse selon laquelle les parcelles agricoles pourraient être identifiées comme des sources de pollution diffuses de pesticides via le ruissellement. Certaines zones du bassin sont favorables à l'accumulation de ruissellement. La méthode multicritère SIRIS-Pesticides de l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) appliquée sur deux scénarios de pratiques agricoles indique un potentiel transfert des pesticides ciblés vers les eaux de surface.

Afin de conforter ces hypothèses, deux diagnostics de pollution ont été réalisés entre 2015 et 2018 en saisons pluvieuses, couplant des méthodes d'échantillonnages ponctuels et passifs. Une liste de 32 pesticides et de 23 résidus pharmaceutiques a été recherchée dans les eaux de surface et les eaux souterraines du bassin versant de la Méfou. Les résultats généraux indiquent (i) de fortes concentrations en herbicides et en anti-inflammatoires non stéroïdiens ainsi que la détection et la quantification d'une large gamme de composés recherchés, (ii) une contamination bien plus marquée en milieu urbain qu'en milieu péri-urbain, (iii) un risque environnemental identifié pour deux herbicides (diuron et atrazine) et (iv) la contamination de certains points d'eau souterraine (forages, puits, sources) par les résidus pharmaceutiques.

Une enquête sociologique réalisée autour des points d'eau de prélèvement a permis d'identifier les enjeux liés à l'utilisation de cette ressource en eau. L'absence d'assainissement et la gestion des eaux usées rejetées majoritairement dans le milieu environnant confirment des pratiques conduisant probablement à des contaminations des points d'eau étudiés. De plus, les eaux souterraines constituent une alternative pour l'eau de consommation au réseau de distribution de la ville. Leur contamination pourrait entraîner une exposition potentielle des populations aux résidus pharmaceutiques présents dans les eaux de consommation.

Ces résultats constituent donc une base de connaissances sur les pressions anthropiques, les niveaux de contamination et les enjeux liés à l'eau à Yaoundé. Ils soulèvent des questionnements sur (i) les transferts des pesticides et des résidus médicamenteux dans l'hydrosystème de la Méfou, et (ii) à propos de l'exposition et des risques sanitaires potentiels posés par leur occurrence et leurs niveaux de contamination dans la ressource en eau.

Abstract

Demographic growth and urbanization create pressure on water resources. Among urban contaminants, pesticides and pharmaceuticals can be discharged into the aquatic environment through agricultural activities and untreated waste waters. Their presence is also reported in global water bodies. Measured contamination levels can have ecotoxicological effects on aquatic organisms as well as on human populations. In Sub-Saharan Africa, these problems are beginning to be highlighted. Local agricultural practices and consumption of pharmaceuticals lead to specific concerns.

The aim of this thesis is to identify and characterize the impacts of human activity on the quality of the water resource in urban Sub-Saharan Africa, by analyzing pesticide and pharmaceutical contamination. The study area was the Méfou watershed that drains the political capital of Cameroon, Yaoundé (Center Region).

First, the study area was characterized by its environmental (reliefs, land use) and socio-demographic specificities to identify anthropogenic pressures. Urban agricultural practices and in particular the intensive market gardening in the humid lowlands involves the use of massive amounts of pesticides. The absence of a sewage system and the numerous pit-latrines, drains and septic tanks are the sources of diffuse pharmaceutical contamination.

Using the example of pesticides, a contaminated runoff mapping method based on susceptibility maps (from the IRIP method) confirmed that some treated plots located in situations that favor runoff were sources of diffuse pesticide contamination. Several areas in the study basin can accumulate this polluted runoff. Next, the multi-criteria SIRIS-Pesticides method from INERIS was applied based on two agricultural scenarios constructed with data sources from the literature. Results pointed to the potential transfer of pesticides from crops to both surface and groundwater.

To reinforce these hypotheses, two water quality surveys were conducted in the rainy season between 2015 and 2018, combining grab and passive sampling. Thirty-two pesticides and twenty-four pharmaceuticals were searched for in surface and groundwater in the Méfou watershed. The main results indicate that (i) high concentrations of herbicides and analgesics were detected and quantified in the water samples along with a wide range of targeted compounds; (ii) the contamination pattern showed that the urban area is more polluted than the peri-urban area of Yaoundé; (iii) the measured concentrations pose an environmental risk, in particular the herbicides atrazine and diuron; and (iv) some groundwater sampling points used for drinking water were contaminated by the targeted pharmaceuticals.

A social survey conducted in March 2018 around the sampling points identified the risks related to water use. The lack of a sewage system and the discharge of untreated waste water into the immediate surroundings facilitate contamination of the sampling sites. As groundwater is used as an alternative to the tap water network in Yaoundé, the population is also exposed to the risk of pharmaceutically contaminated drinking water.

The main results provide baseline information about anthropogenic pressures, contamination levels and related issues in Yaoundé. They raise questions about (i) the transfer of contaminants in the Méfou hydrosystem and (ii) population exposure and potential health risks due to their presence and to the levels of contamination of the water resources.

Liste des sigles et des acronymes

ACHé : Acétylcholinestérase
ACTA : Association de Coordination Technique Agricole
ADN : Acide désoxyribonucléique
AMM : Autorisation de Mise sur le Marché
AINS : Anti-Inflammatoires Non Stéroïdiens
ASM-X : Activated Sludge Model for Xenobiotics
ATC-DDD : Anatomique Thérapeutique Chimique-Defined Daily Dose
BFP : Bonnes Pratiques de Production
BGR : Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe [Federal Institute for Geosciences and Natural Resources]
BRICS : Brésil, Russie, Inde, Chine, Afrique du Sud
BSM : Benchmark Simulation Model
CAS : Chemical Abstract Service
CAMWATER : Cameroon Water Utilities Corporation
CDE : Camerounaise Des Eaux
CEE : Communauté Economique Européenne
CEMAC : Communauté Economique et Monétaire de l'Afrique Centrale
CGLS : Copernicus Global Land Services
CILSS : Comité Inter-états pour la Lutte contre la Sécheresse dans le Sahel
CIRAD : Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement
CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer
CN : Curve Number
CNRS : Centre National de Recherche Scientifique
COP : Conférence des Parties
CPAC : Comité d'homologation des Pesticides d'Afrique Centrale
CPC : Centre Pasteur du Cameroun
CR : Coefficient de Ruissellement
CUI : Communauté Urbaine de Yaoundé
CYP450 : Cytochrome P450
DBO : Demande Biochimique en Oxygène
DCE : Directive Cadre Eau
DCO : Demande Chimique en Oxygène
DCMU : Dichlorophényldiméthylurée
DDE : Dichlorodiphényldichloroéthylène
DDD : Dichlorodiphényldichloroéthane
DDT : Dichlorodiphényltrichloroéthane
DEA : Déséthylatrazine
DIA : Désiopropyl atrazine
DJA : Dose Journalière Admissible
DQD : Dose Quotidienne Définie
DT50 : Temps de demi-vie
EFSA : European Food Safety Agency
EPI : Equipements de Protection Individuels
ESA-CCI : European Spatial Agency climate change initiative
FAO/UN : Food and Agriculture Organization of the United Nations
foc : Fraction en matières organiques du sol
FOCUS : FORum for Co-ordination of pesticide fate models and their Use
GABA : Acide γ -aminobutyrique
GREAT-ER : Geo-referenced Regional environmental Exposure Assessment Tool for European Rivers
HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
H : Constante de Henry
HCH : Hexachlorocyclohexane
HRU : Hydrological Response Unit
HSM : HydroSciences Montpellier

HYSACAM : Hygiène et Salubrité du Cameroun
IFT : Indice de Fréquence de Traitement
IM2E : Institut Montpellierain pour l'Eau et l'Environnement
IMT Mines Alès : Institut Mines Télécom – Mines Alès
INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
INRA : Institut National de Recherche Agronomique
INS : Institut National de Statistique du Cameroun
Inserm : Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale
IPE : Installations classées pour la Protection de l'Environnement
IPPC : Integrated Pollution Prevention Control
IRAD : Institut de Recherche Agricole pour le Développement
IRD : Institut de Recherche pour le Développement
IRGM : Institut de Recherches Géologiques et Minières
IRIP : Indicateur de Ruissellement Intense Pluvial
ISO : International Organization for Standardization
ISSEA : Institut Sous-régional de Statistique et d'Economie Appliquée
IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry
IUWM: Integrated Urban Water Management
Kd: Coefficient d'adsorption
KGE: Kling and Gupta efficiency
Koc : Coefficient de partage carbone organique/eau
Kow : Coefficient de partage octanol/eau
LEEM : Regroupement des entreprises du médicament français
LGEI : Laboratoire de Génie de l'Environnement Industriel
LISAH : Laboratoire d'Etude des Interactions entre Sol-Agrosystème-Hydrosystème
LMR : Limite Maximale de Résidu
M2C : Morphodynamique Continentale et Côtière
MHYDAS : Modélisation Hydrologique Spatialisée des AgroSystèmes
MINADER : Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural
MIP : Molecular Imprinted Polymer
MNT : Modèle Numérique de Terrain
NADPH : Nicotinamide Adénine dinucléotide phosphate
NQE : Norme de Qualité Environnementale
NQE-MA : Norme de Qualité Environnementale – Moyenne Annuelle
NSE : Nash-Sutcliffe model Efficiency
OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Economiques
ODD : Objectifs pour le Développement Durable
OGM : Organisme Génétiquement Modifié
OIE : Organisation Internationale pour l'Elevage
OMS/WHO : Organisation Mondiale pour la Santé/ World Health Organization
ONU : Organisation des Nations-Unies
ORSTOM : Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer
OSU OREME : Observatoire de REcherche Méditerranéen de l'Environnement
PCB : Polychlorobiphényle
PEC : Predicted Environmental Concentration
PIC : Prior Informed Consent
PMPA : Plan pour la fabrication des produits pharmaceutiques pour l'Afrique
POP : Polluants Organiques Persistants
POCIS: Polar Organic Compounds Integrative Samplers
RMS : Root Mean Square
RP : Runoff Potential
SABC: Société Anonyme des Brasseries du Cameroun
SCDP : Société Camerounaise des Dépôts Pétroliers
SCS : Soil Conservation Service
SIDA: Syndrome d'ImmunoDéficiency Acquis
SIG: Système d'Information Géographique
SIRIS-Pesticides : Système d'Intégration des Risques par Interaction des Scores pour les Pesticides

SOFAVINC (ou Sofavinc) : Société de Fabrication des Vins du Cameroun

STEU : Station de Traitement des Eaux Usées

STICS : Simulateur Multidisciplinaire pour les Cultures Standard

STREAM-UE : Spatially and Temporally Resolved Exposure Assessment Model for European basins

SWAT : Soil Water Assessment Tool

TWI : Topographic Wetness Index

UMR : Unité Mixte de Recherche

US EPA: United States Environmental Protection Agency

ZNS : Zone Non Saturée

Lexique

Les définitions synthétiques des termes et des notions *suivis d'un astérisque (*) dans le corps de la thèse sont regroupées dans ce lexique.*

Acétylcholinestérase

Enzyme responsable de la transmission de l'influx nerveux. Son activité est inhibée par certaines substances chimiques, dont les pesticides organophosphorés et les carbamates.

Adventice

[Plante] qui croît sur les terres de culture indépendamment de tout ensemencement par l'Homme (CNRTL).

Agriculture conventionnelle

Modèle d'agriculture productiviste et intensive, nécessitant de fait une utilisation accrue d'intrants (pesticides, engrais), ainsi qu'une homogénéisation et une spécialisation des cultures (Murura and Laajimi, 1995).

Agro-écosystème

Ecosystème cultivé, correspondant généralement à l'unité spatiale qu'est l'exploitation agricole et dont les fonctions écosystémiques sont valorisées par l'Homme sous forme de biens agricoles et de services. Il est ainsi co-produit par la nature et l'Homme (INRA, n.d.).

Auxiliaire (des cultures)

Organisme vivant (microorganismes, invertébrés, oiseaux, mammifères, amphibiens...) qui fournit des services écosystémiques permettant de faciliter la production agricole (INRA, n.d.).

Bactéries fécales

Bactéries pathogènes faisant partie des micro-organismes indicateurs de contamination fécale de l'eau et des aliments.

Cytochrome P450

Famille d'enzymes dans le réticulum endoplasmique (organite intracellulaire qui synthétise les protéines) des hépatocytes (cellules du foie) et des entérocytes (cellules de l'intestin grêle). Leur principale fonction est la catalyse de l'oxydation de substances endogènes et xénobiotiques.

Densité hydrographique

Nombre de canaux d'écoulement par unité de surface.

Densité de drainage

Rapport entre le linéaire total (longueur) du cours d'eau et la superficie du bassin versant.

Diagnostic de contamination

Etat des lieux de l'occurrence (présence exprimée en fréquences de détection et de quantification) et des niveaux de contamination (concentrations) des molécules ciblées par une méthode analytique dans une matrice environnementale.

Eaux de consommation

Désignent l'ensemble des types d'eau (eau du robinet ; eaux souterraines de forages, puits et sources ; eaux minérales et eaux de sources en bouteille ; eau en sachet, etc.) utilisés pour la boisson.

Ecosystème

Ensemble formé par une communauté d'êtres vivants, animaux et végétaux, et par le milieu dans lequel ils vivent (CNRTL).

Empreinte écologique

Quantité de terre ou d'eau nécessaires aux habitudes de consommation d'une population, de production, d'activité ou de service (Wackernagel and Rees 1996 cités par Sanderson et al., 2002).

Epidémiologie

Discipline qui a pour objet l'influence de divers facteurs (constitution individuelle, environnement, mode de vie, milieu social) sur les maladies, notamment sur leur fréquence, distribution et étiologie, ainsi que sur tout autre phénomène biologique ou social déterminé (CNRTL, 2012).

Equations de Barré de Saint-Venant

Equations décrivant les écoulements quasi-unidimensionnels en eau peu profonde, comme ceux dans les cours d'eau.

Equation de Richards

Equation décrivant le mouvement de l'eau en milieu insaturé (par exemple, dans les sols).

Evitement

Aptitude d'un organisme à éviter une situation de stress, comme par exemple la présence d'un xénobiotique dans l'environnement. Le test d'évitement est utilisé en écotoxicologie.

Exposition (aux polluants environnementaux)

Grandeur à visée sanitaire qui prend en compte à la fois les concentrations mesurées ou estimées (dose) et les durées d'exposition dans le temps ; elle exprime le contact ou la probabilité de contact d'un être vivant avec un agent physique ou chimique (RecyConsult, 2010).

GABA

Acide γ -aminobutyrique, acide aminé neurotransmetteur qui module l'activité du système nerveux central. Il se lie aux récepteurs GABA-ergiques appartenant à la famille des récepteurs à canaux ioniques, entraînant une entrée de chlorure donc une hyperpolarisation membranaire et une diminution du potentiel d'action. Il régule donc l'excitation prolongée des neurones (SCF, 2017).

Hydrogramme

Graphique représentant le débit (m^3/s) en fonction du temps.

Hyétogramme

Histogramme représentant l'intensité des pluies (mm) en fonction du temps.

Impact environnemental (écologique)

Effet des activités humaines et des événements naturels sur les organismes vivants et leur environnement (OECD, 2007).

Inselberg

Relief isolé qui domine une plaine.

Interfluve

Relief qui sépare deux vallées.

Itinéraire technique

Ensemble des pratiques agricoles qui caractérise les différentes manières de conduire une culture, selon des objectifs fixés (INRA, 2016).

Latrine à canon

Latrine possédant un tuyau pour rejeter les eaux usées directement dans le milieu récepteur (cours d'eau, drains).

Latrine à fond perdu

Latrine possédant une fosse réceptionnant les excréta.

Lessivage

Entrainement des particules de sol et des contaminants adsorbés sur le sol par ruissellement, à la surface du sol.

Limite de détection

La limite de détection d'une méthode est la plus basse concentration pour un composé analysé dans une matrice réelle qui, lorsqu'il subit toutes les étapes d'une méthode complète, incluant les extractions chimiques et le prétraitement, produit un signal détectable avec une fiabilité définie statistiquement différent de celui produit par un « blanc » dans les mêmes conditions (Centre d'expertise environnementale du Québec, 2015).

Limite de quantification

La limite de quantification d'une méthode est la concentration minimale qui peut être quantifiée à l'aide d'une méthode d'analyse avec une fiabilité définie (Centre d'expertise environnementale du Québec, 2015).

Lixiviation

Transfert vertical de contaminants solubles dans les différentes couches de sol par infiltration de l'eau.

Loi de Darcy

Loi physique exprimant le débit d'un fluide incompressible filtrant au travers d'un milieu poreux, déterminé par la conductivité hydraulique, la surface de la section étudiée et le gradient hydraulique (différence piézométrique entre l'amont et l'aval).

Ombrophile

Qui dépend des conditions atmosphériques propices aux pluies ou brumes fréquentes.

Opération d'alimentation animale concentrée

Alimentation d'un ensemble d'animaux (au moins 1000 « unités-animaux »¹) élevés dans un environnement confiné pendant au moins 45 jours par an (USDA, n.d.).

Perturbation d'un écosystème

Modification rapide d'un ou plusieurs paramètres (biologiques, physiques, chimiques) conduisant à une rupture dans l'équilibre écologique (RecyConsult, 2010).

Pharmacocinétique

Étude quantitative de la résorption, de la distribution dans les divers organes, de l'élimination d'un médicament et de ses métabolites, au cours du temps (CNRTL, 2012).

Pharmacodynamie

Domaine de la pharmacologie qui concerne l'étude des mécanismes permettant d'expliquer l'action, l'intensité d'action et la dynamique de l'action d'une drogue considérée (CNRTL, 2012).

Population source

Population d'où est extrait l'échantillon lors de la réalisation d'une étude.

Raster

Couche d'informations matricielles, c'est-à-dire assemblées dans le maillage d'une grille formée de cellules (pixels) de taille (résolution) prédéterminée. Les rasters sont des images (plans, photographies, images satellitaires, élévations, etc.) géoréférencées (i.e. repérées dans l'espace).

Résilience

Capacité d'un écosystème à résister et à survivre à des altérations ou à des perturbations affectant sa structure ou son fonctionnement, et à trouver, à terme, un nouvel équilibre (RecyConsult, 2010).

Ressource en eau

La ressource en eau désigne la quantité d'eau dont dispose, ou peut disposer, un utilisateur ou un ensemble d'utilisateurs pour couvrir ses besoins (RecyConsult, 2010).

¹ Unité-animal : équivalent en poids de 1000 livres (454 kg) d'animal vivant (USDA, n.d.).

Risque environnemental

Probabilité d'exposition à un danger pour les populations des écosystèmes. Le risque attaché à un événement particulier se caractérise par sa probabilité et par la gravité de ses effets (RecyConsult, 2010).

Risque sanitaire

Probabilité que survienne un événement nuisible à la santé humaine d'un individu ou d'un groupe d'individus (Géococonfluences, 2006).

Services écosystémiques

Biens et services que l'Homme peut tirer des écosystèmes, directement ou indirectement (agriculture, qualité de l'eau, paysages, etc.) (INRA, n.d.).

Symptômes

Signe, manifestation d'une maladie, d'une affection, d'un état (CNRTL, 2012).

Stabilisateur d'azote

Substance ou mélange de substances destiné(e) à prévenir ou à bloquer les processus de nitrification, dénitrification, volatilisation de l'ammonium ou la production d'uréase par action sur les bactéries du sol.

Toxicité aigue

Ensemble des effets délétères sur un organisme vivant survenant après une exposition à une dose unique et massive d'une substance. Elle est évaluée par la mesure de la DL50 (dose létale provoquant la mort de 50% des organismes exposés).

Toxicité chronique :

Ensemble des effets délétères sur un organisme vivant survenant après une exposition prolongée à des doses faibles et répétées au cours du temps.

Vecteur

Données graphiques comme sous forme de points, lignes, courbes ou surfaces (aires).

Vulnérabilité

Aptitude d'un milieu, d'un bien, d'une personne à subir un dommage à la suite d'un événement, naturel ou anthropique (RecyConsult, 2010).

Xénobiotique

Substance fabriquée par l'homme qui n'existe pas naturellement dans l'environnement. Elle possède des propriétés toxiques, même à très faible concentration. Les médicaments sont aussi considérés comme des xénobiotiques dans l'organisme soigné (RecyConsult, 2010).

Zone non saturée (ZNS)

Zone du sous-sol comprise entre la surface du sol et la surface d'une nappe libre. Il coexiste dans cette zone de l'eau et de l'air dans les interstices de la roche. Les écoulements se font de manière verticale (AFB, n.d.).

Liste des figures

Figure 1 : Démarche de recherche générale adoptée pour répondre à la problématique de la thèse	4
Figure 2 : Intérieur de la boutique d'un détaillant de produits et d'équipement phytosanitaires à Yaoundé.....	5
Figure 3 : Bilan des processus de transferts et de dispersion intervenant dans le devenir environnemental des pesticides	16
Figure 4 : Variations spatio-temporelles des échelles d'observation des processus de transfert de pesticides, et domaines d'application des modèles numériques et des indicateurs environnementaux (adapté de (Colin, 2000) ; (Bedos et al., 2002; Buah-Kwofie et al., 2017; Hilz and Vermeer, 2013; Macary, 2013; Poulard et al., 2015; Wauchope et al., 2002))	22
Figure 5 : Méthodologie générale pour la construction de cartes d'aptitude au ruissellement, tirée de la méthode IRIP (Dehotin and Breil, 2011)	29
Figure 6 : Structure de la méthode spatialisée PHYTOPIXAL et échelles de résultats possibles (tiré de (Macary et al., 2014))	30
Figure 7 : Schéma simplifié du cycle de vie du médicament humain et des sources de contamination des compartiments eau, sol et atmosphère (adapté de (Jançon et al., 2008) et (Peake et al., 2015)).....	47
Figure 8 : Bilan des processus de transferts et de dispersion intervenant dans le devenir environnemental des résidus pharmaceutiques, d'après (Hammad et al., 2018; Lapworth et al., 2018; Osenbrück et al., 2007; Riml et al., 2013; Wilkinson et al., 2017; Zhao et al., 2015).....	51
Figure 9 : Démarche adoptée pour répondre à la problématique de la thèse.....	73
Figure 10 : Quartiers nord de Yaoundé et ses reliefs (Camille Jourdan, 2016).....	75
Figure 11 : Localisation de la zone d'étude au Cameroun et au sein du bassin versant de la Méfou (SRTM 2014).....	77
Figure 12 : Environnement des cours d'eau de la région (Perrine Branchet 2015, 2018 ; Camille Jourdan, 2016)	79
Figure 13 : Hyéto gramme moyen mensuel sur la période 1926-2010 à Yaoundé (Jourdan, 2016)	80
Figure 14 : Carte de l'expansion urbaine de Yaoundé entre 1964 et 2004 par Sarah Dauvergne (Dauvergne, 2011).....	82
Figure 15 : Localisation des principaux quartiers de Yaoundé	83
Figure 16 : Localisation des centres de santé (hôpitaux, cliniques, dispensaires, pharmacies, etc.) à Yaoundé, d'après les données OSM 2016.....	84
Figure 17 : Evolution de l'occupation du sol entre 1992 et 2015 (ESA-CCI)	85
Figure 18 : Occupation du sol sur la zone d'étude (amont du bassin versant de la Méfou) en 2015 (ESA-CCI)	86
Figure 19 : Parcelles de maraîchage intensif dans les bas-fonds Nkié et Odza (Perrine Branchet, 2018)	88
Figure 20 : Représentation des acteurs étatiques, para-étatiques et non gouvernementaux œuvrant dans le secteur de l'eau au Cameroun (d'après Kouam Kenmogne, 2006).....	91
Figure 21 : Bilan des enjeux liés à l'impact des activités anthropiques sur la ressource en eau en milieu urbain Sub-Saharien, en prenant l'exemple de l'état des lieux à Yaoundé.....	94
Figure 22 : Schéma simplifié des mécanismes d'écoulement des eaux de ruissellement (adapté de Dehotin and Breil, 2011).....	95
Figure 23 : Localisation de la zone d'étude cartographique : le bassin versant de la Méfou à Nsimalen ; réseau hydrographique (SRTM 2014) et occupation du sol (ESA-CCI 2015)	97
Figure 24 : Méthodologie de l'Indicateur de Ruissellement Intense Pluvial (IRIP) (Dehotin and Breil, 2011) (A) et méthodologie IRIP adaptée dans cet article (B) pour la construction de cartes d'aptitude à la production et à l'accumulation de ruissellement	99
Figure 25 : Exemple de classification de Jenks de la distribution des valeurs de pente moyenne dans les mailles d'une grille vecteur (30*30 m) sur la zone d'étude avec QGIS	99
Figure 26 : Démarche pour la construction de carte d'aptitude avec une « grille vecteur », à partir du MNT (exemple avec les données de pente du SRTM 2014) avec QGIS	100
Figure 27 : Carte d'aptitude de la topographie (critères : pente, indice topographique) à la production de ruissellement sur l'amont du bassin versant de la Méfou.....	101
Figure 28 : Carte d'aptitude du type de sol (critères : pédologie en fonction de la topographie) à la production de ruissellement sur l'amont du bassin versant de la Méfou	103
Figure 29 : Aptitude de l'occupation du sol au ruissellement sur l'amont du bassin versant de la Méfou (ESA-CCI 2015).....	106

Figure 30 : Carte d'aptitude à la production de ruissellement sur l'amont du bassin versant de la Méfou	107
Figure 31 : Aptitude des parcelles agricoles à produire du ruissellement sur l'amont du bassin versant de la Méfou	108
Figure 32 : Influence de la forme d'un bassin versant sur la réponse hydrologique (hydrogramme de crue) (EPFL, 2005).....	109
Figure 33 : Indice de compacité des aires drainées calculé sur 374 sous bassins versants de l'amont de la Méfou	109
Figure 34 : Carte de l'accumulation de flux sur le bassin versant de la Méfou à Nsimalen	110
Figure 35 : Carte de l'aptitude de la rugosité du terrain à l'accumulation de ruissellement.....	110
Figure 36 : Carte d'aptitude du bassin versant de la Méfou à Nsimalen à accumuler le ruissellement	111
Figure 37 : Carte d'aptitude à l'accumulation de ruissellement issu des parcelles agricoles	112
Figure 38 : Rivière Mfoundi sur la zone de Sofavinc à Yaoundé : (A) vue aérienne (Imagerie 20018 © CNED, Airbus, DigitalGlobe), (B) parcelles productrices de ruissellement potentiellement contaminé et (C) accumulation de ruissellement potentielle contaminé.....	113
Figure 39 : Représentation des huit directions que peut prendre un flux d'eau, lors d'une analyse en raster (USU, n.d.).....	114
Figure 40 : Classements SIRIS-Pesticides pour les eaux de surface (ESU) (A) et les eaux souterraines (ESO) (B).....	120
Figure 41 : Enfants jouant dans la mare temporaire d'un quartier spontané de Yaoundé (Carole Tchinda, 2015)	123
Figure 42 : Localisation de l'ensemble des points de prélèvement pour le diagnostic de contamination des eaux de surface (campagnes de 2015 à 2018 pour l'analyse de pesticides et de résidus pharmaceutiques) et des stations pluviométriques mises en place depuis 2014 sur la partie amont du bassin versant de la Méfou....	125
Figure 43 : Parcelles d'ananas sur les versants au-dessus de Méfou1 (Camille Jourdan, 2016).....	126
Figure 44: Rivière Méfou à Nsimalen (Méfou5) après sa confluence avec le Mfoundi (Perrine Branchet, 2018)	126
Figure 45 : Pont sur le Mfoundi au niveau de Sofavinc (Mfoundi2) (Catherine Gonzalez, 2015)	127
Figure 46 : Localisation et environnement des sites CHU et Olézoa1 sur l'affluent Olézoa (Open Street Map 2018).....	127
Figure 47 : Compartiments impliqués dans le transfert de masse de composés ciblés dans l'eau, du milieu aqueux à la phase réceptrice d'un échantillonneur passif (d'après (Seethapathy et al., 2008)).....	128
Figure 48 : Cinétique d'accumulation des composés dans les échantillonneurs passifs, en fonction des différentes phases correspondant aux transferts de masse (Alvarez et al., 2004)	130
Figure 49 : Représentation du copolymère de divinylbenzène et de N-vinylpyrrolidone constituant la phase Oasis HLB des POCIS et des cartouches d'extraction sur phase solide (SPE) (www.waters.com).....	130
Figure 50 : Vue éclatée d'un POCIS (Ansanay-Alex, 2013)	131
Figure 51 : Stratégie d'échantillonnage pour l'analyse des pesticides et des résidus médicamenteux, couplant des prélèvements ponctuels et le déploiement d'échantillonneurs passifs (POCIS)	132
Figure 52 : Pluviométrie journalière (mm) en mars 2015 (début de la petite saison des pluies) à Nsimalen (Méfou5) (données Institut de Recherches Géologiques et Minières)	134
Figure 53 : Pluviométrie journalière (mm) du mois d'octobre et jusqu'au 16 novembre 2015 (milieu et fin de la grande saison des pluies) à Nsimalen (Méfou5) (données Institut de Recherches Géologiques et Minières).....	134
Figure 54 : Pluviométrie journalière (mm) relevée entre le 15 février et le 26 mars 2018 (début de la petite saison des pluies) au niveau des stations de mesure de Messi, Mvolyé, Canaboïs et Nsimalen (données Institut de Recherche pour le Développement, Camille Jourdan)	134
Figure 55 : Représentation de l'aptitude de l'amont du bassin versant de la Méfou à l'accumulation du ruissellement potentiellement contaminé, et des concentrations moyennes en pesticides mesurées avec les POCIS (ng/L).....	164
Figure 56 : Localisation des eaux souterraines contaminées par les résidus pharmaceutiques (mars 2018) dans le contexte urbain du bassin versant du Mfoundi (sources potentielles de contamination : habitations (bâtiments), centres de santé)	208
Figure 57 : Localisation des ménages enquêtés et des points d'eau prélevés sur la période 2015-2018	210
Figure 58: Forage dans la zone « Vin de palme » (Perrine Branchet, 2018).....	212
Figure 59 : Puits dans la zone « Sofavinc » (Perrine Branchet, 2018)	213
Figure 60 : Source prélevée dans la zone « Gare Marchandises » (Yvan Ngandjui, 2018)	213
Figure 61 : Répartition des ménages interrogés (n=73) dans les 8 zones enquêtées, entre le 7 et le 14 mars 2018 à Yaoundé.....	215

Figure 62 : Usages des différents types d'approvisionnement en eau souterraine parmi l'ensemble des ménages enquêtés (n=73)	216
Figure 63 : Répartition des sources d'approvisionnement en eau de consommation parmi les ménages enquêtés	216
Figure 64 : Indice de vulnérabilité en fonction des critères inclus pour 5 quartiers enquêtés (n>10)	219

Liste des tableaux

Tableau 1 : Classification des pesticides selon les organismes ciblés (Zacharia and Tano, 2011)	7
Tableau 2 : Structures chimiques, formules brutes, modes d'action et effets de quelques substances actives pesticides appartenant à différentes familles chimiques.....	10
Tableau 3 : Normes de Qualité Environnementale pour quelques pesticides.....	15
Tableau 4 : Synthèse des réactions physico-chimiques conditionnant les transferts de pesticides dans l'environnement	19
Tableau 5: Temps de demi-vie et produits de dégradation principaux de l'atrazine, du chlorpyrifos-méthyl et du DDT	21
Tableau 6 : Exemples de méthodes pour appréhender les transferts de pesticides dans le milieu aquatique..	31
Tableau 7 : Aperçu de différents profils de contamination par les pesticides de plusieurs types d'eau (rivière, lac, aquifère, eaux pluviales, ressource en eau brute, eaux de consommation).....	36
Tableau 8 : Classification anatomique, thérapeutique et chimique (ATC) de l'OMS	41
Tableau 9 : Structures chimiques, formules brutes, modes d'action et actions thérapeutiques de quelques principes actifs pharmaceutiques.....	43
Tableau 10 : Abattement de quelques principes actifs pharmaceutiques par différents procédés de STEU ...	49
Tableau 11 : Temps de demi-vie par photolyse et hydrolyse et principaux produits de dégradation de la carbamazépine, de l'acétaminophène et du sulfaméthoxazole	52
Tableau 12 : Exemple de modèles numériques pour simuler le devenir des pharmaceutiques dans différents compartiments (STEU, sol, eaux naturelles)	55
Tableau 13 : Exemples d'études d'occurrence des résidus pharmaceutiques dans différents types d'eau	58
Tableau 14 : Synthèse de quelques études portant sur l'occurrence des pesticides dans l'environnement (eau, sédiments, sol, air, aliments, organismes aquatiques, végétaux) effectuées en Afrique Sub-Saharienne depuis 2003	64
Tableau 15 : Synthèse des études relatives à la contamination des eaux naturelles, des eaux et des boues de STEU par les résidus pharmaceutiques en Afrique Sub-Saharienne, sur la période 2012-2018	69
Tableau 16 : Textes internationaux en matière de ressource en eau signés par le Cameroun (tirés du PANGIRE, GWP).....	91
Tableau 17 : Classification des trois types de sols (ferralitiques des sommets, ferralitiques des versants et hydromorphes) en fonction de la topographie (altitudes) sur l'amont du bassin versant de la Méfou (données ORSTOM, SRTM 2014, terrain).....	102
Tableau 18 : Valeurs des critères de la nature du sol (texture, porosité, perméabilité, profondeur) selon (Bachelier, 1959; Humbel and Pellier, 1969; Pellier, 1969), hiérarchisation des scores et score d'aptitude au ruissellement pour chaque type de sol.....	104
Tableau 19 : Coefficients de ruissellement sur des parcelles cultivées en fonction de la pente et du type de sol (adapté de Mahmoud and Alazba, 2015).....	105
Tableau 20 : Détermination des scores d'aptitude au ruissellement des occupations du sol en fonction de leur coefficient de ruissellement (CR)	106
Tableau 21 : Ordre des classes de la méthode SIRIS-Pesticides	115
Tableau 22 : Valeurs des seuils des modalités o, m et d pour les eaux de surface (ESU) et les eaux souterraines (ESO).....	116
Tableau 23 : Exemple des valeurs des modalités lorsqu'il y a deux critères dans une classe.....	116
Tableau 24 : Rangs maximum possibles obtenus pour les quatre grilles de pénalités (ESU ou ESO x Quantité ou Dose/ha).....	116
Tableau 25 : Valeurs de référence de rang SIRIS (%) pour les potentiels de transfert	117
Tableau 26 : Scénarios de pratiques agricoles pour la détermination des doses en substances actives potentiellement appliquées (kg/ha).....	119
Tableau 27 : Correspondance entre les noms des quartiers enquêtés et le nom des points rivière associés et détails des échantillonnages d'eau souterraine (mars 2018).....	211
Tableau 28 : Attribution des scores de vulnérabilité à chaque réponse aux questions de déterminants de santé	214
Tableau 29 : Détails des campagnes de prélèvements ponctuels des eaux de surface en 2015, 2016 et 2018	232
Tableau 30 : Détails des échantillonnages passifs dans les eaux de surface en 2015, 2016 et 2018.....	233

Table des matières

REMERCIEMENTS

RESUME DE LA THESE

ABSTRACT

LISTE DES SIGLES ET DES ACRONYMES

LEXIQUE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

TABLE DES MATIERE

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART DE LA CONTAMINATION DU MILIEU AQUATIQUE PAR LES
PESTICIDES ET LES RESIDUS PHARMACEUTIQUES 5

I. Les pesticides..... 7

I.1. Définition et classification..... 7

I.2. Origine, évolution, état actuel de l'usage de pesticides et réglementation 11

I.2.1. Origine et évolution de l'emploi de pesticides en agriculture 11

I.2.2. Consommation mondiale en pesticides 13

I.2.3. Réglementation mondiale liée aux usages de pesticides 14

I.3. Devenir des pesticides dans le milieu aquatique 16

I.3.1. Processus de transfert et de dégradation des pesticides dans le milieu aquatique 16

I.3.1.1. Dispersion environnementale des pesticides 16

I.3.1.2. Dégradation environnementale 20

I.3.2. Méthodes d'évaluation du devenir des pesticides 21

I.3.2.1. Modélisation numérique 23

I.3.2.2. Indicateurs environnementaux 26

I.3.3.3. Approche cartographique des transferts de pesticides par ruissellement 28

I.4. Occurrence et niveaux de contamination des pesticides dans les ressources en eau 34

I.5. Impacts des pesticides sur l'environnement et effets sur la santé humaine 38

I.5.1. Impacts sur l'environnement..... 38

I.5.2. Effets sur la santé humaine 38

I.5.3. Résistance des ravageurs..... 39

II. Les résidus pharmaceutiques 39

II.1. Définition et classification 39

II.2. Origine du médicament, consommation actuelle et réglementation..... 45

II.2.1. Origine et consommation..... 45

II.2.2. Réglementation 46

II.3. Sources de contamination du milieu aquatique par les résidus pharmaceutiques 47

II.3.1. Résidus pharmaceutiques dans les eaux usées..... 47

II.3.2. Autres sources d'émission de résidus pharmaceutiques dans le milieu aquatique 50

II.4. Processus de transfert et de dégradation des résidus pharmaceutiques dans le milieu aquatique 50

II.4.1. Dispersion et dégradation environnementales des résidus pharmaceutiques 50

II.4.2. Modélisation du devenir des résidus pharmaceutiques 53

II.5. Occurrence et niveaux de contamination des résidus pharmaceutiques dans les ressources en eau 57

II.6. Impacts des résidus pharmaceutiques sur l'environnement et questionnements sur les risques sanitaires .. 59

III. Contexte et enjeux en Afrique Sub-Saharienne 60

III.1. Pesticides en Afrique Sub-Saharienne 60

III.1.1. Usages, consommation et réglementation 60

III.1.2. Contamination de l'environnement 62

III.2. Pharmaceutiques en Afrique Sub-saharienne 67

III.2.1. Place du médicament et consommation 67

III.2.2. Contamination du milieu aquatique..... 68

IV. Problématique de la thèse 72

CHAPITRE 2 : CARACTERISATION DU SITE D'ETUDE : YAOUNDE ET LE BASSIN VERSANT DE LA
MEFOU (CENTRE CAMEROUN) 75

Partie 1 : Présentation du milieu physique et anthropisation du bassin versant de la Méfou

.....	77
I. Caractéristiques physiques	77
I.1. Hydrographie.....	77
I.2. Climat et pluviométrie.....	79
I.3. Géologie, géomorphologie, pédologie et végétation	80
II. Socio-démographie et conséquences sur l'occupation du sol	81
II.1. Croissance démographique	81
II.2. Croissance urbaine	81
II.3. Offre de soins à Yaoundé et consommation en médicaments	84
II.4. Conséquences de l'anthropisation sur l'occupation du sol.....	85
III. Importance de l'agriculture urbaine à Yaoundé	86
III.1. Définition et fonctions de l'agriculture urbaine	86
III.2. Spécificités de l'agriculture urbaine à Yaoundé	87
III.3. Utilisation de pesticides au Cameroun.....	89
IV. Gestion de l'eau et pressions anthropiques sur la ressource en eau à Yaoundé	90
III.1. Gestion de l'eau au Cameroun.....	90
III.2. Usages et pressions anthropiques sur la ressource en eau à Yaoundé	92

Partie 2 : Caractérisation de sources de contamination et du devenir potentiel des pesticides dans le bassin de la Méfou

.....	95
I. Approche cartographique d'identification des sources de pollution par les pesticides	95
I.1. Processus de transfert des contaminants vers l'hydrosystème par ruissellement	95
I.2. Données disponibles et méthodologie générale.....	96
I.3. Construction de la carte d'aptitude à la production de ruissellement	100
I.4. Construction de la carte d'aptitude à l'accumulation de ruissellement	108
I.5. Discussion	112
II. Evaluation du transfert potentiel des pesticides avec la méthode SIRIS-Pesticides	114
II.1. Méthodologie, données utilisées et hypothèses de calcul	115
II.1.1. Méthode SIRIS-Pesticides	115
II.1.2. Données et hypothèses de calcul	117
II.2. Résultats du classement SIRIS-Pesticides.....	120
Conclusion du Chapitre 2	121

CHAPITRE 3 : DIAGNOSTIC DE LA CONTAMINATION ET USAGES DE LA RESSOURCE EN EAU 123

Partie 1 : Méthodologie pour la réalisation d'un diagnostic de contamination de la ressource en eau

.....	125
I. Présentation des sites de prélèvement d'eau de surface	125
II. Stratégie d'échantillonnage et campagnes de prélèvement des eaux de surface	128
II.1. Principe et intérêt des échantillonneurs passifs pour le diagnostic de pollution	128
II.2. Cinétique d'accumulation des composés dans les POCIS	130
II.3. Avantages et limites de l'échantillonnage passif	132
III. Campagnes de prélèvement des eaux de surface	132

Partie 2 : Diagnostic environnemental de la contamination du bassin de la Méfou par les pesticides et les pharmaceutiques

.....	135
I. Contamination des eaux de surface par les pesticides	135
Article 1, publié dans Environmental Science and Pollution Research.....	135
II. Contamination des eaux de surface et des eaux souterraines par les résidus pharmaceutiques	165
Article 2, accepté pour publication dans Science of the Total Environment.....	165

Partie 3 : Enquête sur les enjeux liés aux usages de l'eau à Yaoundé.....

.....	209
I. Contexte et objectifs de l'enquête sur les usages de l'eau	209
II. Méthodologie de l'enquête auprès des ménages	209
II.1. Quartiers enquêtés et questionnaire	209
II.2. Prélèvements d'eau souterraine.....	212
II.3. Construction d'un indice de vulnérabilité	213
III. Résultats des enquêtes	215
III.1. Données socio-économiques des répondants.....	215
III.2. Usages de l'eau.....	215
III.3. Perception des risques de pollution et des risques sanitaires associés	218
III.4. Résultats des analyses de pesticides dans les puits	218
III.5. Indice de vulnérabilité selon les quartiers enquêtés.....	218

IV. Conclusions générales sur les résultats de l'enquête.....	220
Conclusion du Chapitre 3	220
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	223
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

ANNEXES

- Annexe 1 : Calcul des doses moyennes de pesticides pour chaque scénario (application de la méthode SIRIS-Pesticides)**
- Annexe 2 : Localisation et caractérisation de l'ensemble des sites de prélèvement**
- Annexe 3 : Détails des campagnes de prélèvement des eaux de surface**
- Annexe 4 : Paramètres analytiques utilisés pour l'analyse des pesticides en HPLC/MS/MS**
- Annexe 5 : Fréquences de détection et de quantification des 32 pesticides recherchés dans les eaux de surface (2015-2016)**
- Annexe 6 : « Supplementary information » pour l'article sur la contamination des eaux de surface et des eaux souterraines par les résidus pharmaceutiques**
- Annexe 7 : Résultats des concentrations en pharmaceutiques (ng/g) issus des prélèvements passifs (POCIS) en mars 2018**
- Annexe 8 : Questionnaire d'enquête déployé auprès des ménages**
- Annexe 9 : Fiche type de description des puits**

Introduction générale

L'anthropisation concerne l'ensemble des activités liées à l'Homme qui transforme les milieux pour exploiter les ressources, établir et développer les sociétés humaines (Elissalde, 2014; Michon et al., 1996). Associées à une démographie croissante – les prévisions démographiques à l'échelle mondiale sont de 10 milliards d'individus en 2056 selon les Nations-Unies (UNDESA/PD, 2017) –, les activités anthropiques peuvent engendrer des perturbations* des écosystèmes. Leurs impacts* s'illustrent globalement par la modification des habitats (destruction, fragmentation), la perte de la biodiversité associée (Caitano et al., 2018) et l'introduction de contaminants dans l'environnement. Ces derniers peuvent entraîner des effets délétères sur les organismes vivants (Arenas-Sánchez et al., 2016).

Des changements dans les cycles biogéochimiques (carbone, azote, phosphore, soufre, métaux, etc.) ont aussi été mis en évidence (Charlson et al., 1992; Chen et al., 2018; Petranich et al., 2018), témoignant de l'ampleur du phénomène d'anthropisation. La cartographie de l'empreinte humaine² (Sanderson et al., 2002) indique qu'en 2002, plus de 80% de la surface de la Terre est sous l'influence de facteurs anthropiques liés à la densité de population, aux changements d'occupation du sol et aux accès par les routes et les voies navigables. Les aires éloignées des activités humaines se raréfient avec la densification des réseaux routiers et l'augmentation des zones habitées (Guetté et al., 2018). L'empreinte humaine sur Terre a pris une telle ampleur (Waters et al., 2016), que la communauté scientifique s'est globalement accordée sur la définition du terme « Anthropocène ». Il désigne une nouvelle ère géologique succédant à l'Holocène, aux alentours de la Révolution Industrielle à la moitié du XIX^{ème} siècle (Steffen et al., 2011). L'Anthropocène résulte des actions de l'Homme sur l'environnement et conduit par exemple à des marqueurs géologiques (e.g. modifications de la composition des strates sédimentaires), climatiques (e.g. augmentation globale des températures) et des perturbations écologiques (e.g. entrée dans la sixième extinction de masse des espèces) (Ceballos et al., 2015). Les capacités de résilience* des écosystèmes ne peuvent pas complètement faire face aux modifications intenses et rapides qu'ils subissent (Liu et al., 2018) et qui constituent les raisons majeures de la crise environnementale actuelle.

Parmi les multiples facettes de l'anthropisation des milieux, le phénomène d'urbanisation est prégnant et correspond à la croissance des populations urbaines et à l'extension des villes (CNRTL, 2012). Les projections des Nations-Unies indiquent que 68% de la population sera urbaine en 2060. En milieu urbain, le terme de « petite cycle de l'eau » désigne les systèmes mis en place par l'Homme pour s'approprier la ressource afin de desservir ses besoins en termes de quantité et de qualité d'eau. L'eau ressource (rivières, lacs, réservoirs, eaux souterraines) est pompée, traitée puis acheminée jusqu'aux consommateurs (habitants, industries, etc.) ou stockée dans des réservoirs ou des châteaux d'eau. Les eaux usées et parfois, les eaux pluviales, sont canalisées dans des stations de traitement des eaux usées (STEU). L'eau traitée est délivrée dans le milieu naturel ou réutilisée, par exemple pour l'irrigation des cultures. Les aménagements hydrauliques peuvent détourner, canaliser et assécher les cours d'eau et les zones humides ; des retenues, des bassins d'orage et des rigoles peuvent être créés pour contenir et drainer les eaux pluviales (Marsalek, 2008). Ces aménagements peuvent être établis à des échelles locales (commune, métropole) mais aussi à l'échelle d'une région toute entière (Mohamed et al., 2017) afin de permettre l'extension de la zone urbaine, modifiant profondément les milieux et les réponses hydrologiques des bassins versants (Ferreira et al., 2018; Marsalek, 2008; Matthews, 2016; Whitney et al., 2015). Les problématiques environnementales et sociétales d'accès à l'eau en ville font émerger des défis pour leur développement durable, notamment en termes d'approvisionnement, d'assainissement et de préservation de la ressource (Niemczynowicz, 1999).

En effet, les conséquences de l'urbanisation sur le milieu sont représentées par l'augmentation de la demande en eau potable, l'imperméabilisation des sols, la canalisation des cours d'eau ou la modification des zones humides et l'augmentation des effluents (eaux résiduaires urbaines, traitées ou non par les STEU). En termes d'hydrologie et d'hydraulique, ces conséquences se traduisent par une diminution des temps de réponse hydrologiques, des phénomènes de ruissellement intense (Poulard et al., 2015) et une augmentation de la fréquence des inondations. L'érosion des sols et le transport de sédiments s'ajoutent à la modification des

² L'empreinte humaine est définie comme « la somme des empreintes écologiques* des populations humaines ». Elle est exprimée en termes d'influence de l'Homme sur la surface terrestre (Sanderson *et al.*, 2002).

écoulements (Whitney et al., 2015). Conjointement à la diminution de l'infiltrabilité des sols, la demande en eau peut contribuer à la diminution de la recharge des eaux souterraines (Marsalek, 2008).

L'entrée de contaminants dans l'hydrosystème (Mitchell and Diaper, 2006) découle de la concentration des activités anthropiques (industrielles, agricoles, développement de l'habitat, etc.) dans les zones urbaines et péri-urbaines (Archundia et al., 2017b; Duwig et al., 2014; Ferreira et al., 2018). Les effluents urbains (eaux résiduaires domestiques, industrielles et agricoles) traités ou non traités par les STEU, ainsi que les eaux de ruissellement sur les surfaces urbaines, atteignent le milieu aquatique et peuvent de fait, y introduire des contaminants organiques et inorganiques. Des contaminations peuvent se produire en plusieurs points du petit cycle de l'eau : lessivage* des sols et des décharges, fuite des réservoirs de station-service, retombées atmosphériques, effluents peu ou pas traités, etc. Les sources de contamination sont multiples et complexes du fait de leurs variabilités spatio-temporelles. Elles peuvent être ponctuelles (e.g. : effluents de STEU) ou diffuses (e.g. : intrants agricoles). Le réceptacle final des contaminants sont les eaux de surface ; puis en fonction de différents processus de transferts, ils peuvent atteindre les eaux souterraines (Burant et al., 2018; Castiglioni et al., 2018).

Parmi la large gamme de contaminants urbains, sont distingués les nutriments, les contaminants microbiologiques, les métaux lourds et les polluants prioritaires comme les composés chimiques industriels et les hydrocarbures issus du pétrole, les pesticides et les polluants dits « émergents » (plastifiants, détergents perfluorés, pharmaceutiques, drogues, etc.). Les polluants « émergents » sont caractérisés par leur découverte relativement récente, leurs faibles concentrations dans l'eau (quelques nanogrammes à quelques microgrammes par litre) et par leur toxicité chronique* difficile à évaluer (Pal et al., 2014). Du fait du manque d'informations de leurs impacts sur l'environnement et la santé publique, et de leur omniprésence dans les milieux (contamination diffuse et continue), ils représentent un enjeu pour les décennies à venir (Matthews, 2016; Taheran et al., 2018).

Les pesticides et les résidus pharmaceutiques sont l'objet d'étude de cette thèse comme indicateurs des pressions anthropiques appliquées sur la ressource en eau en milieu urbain. D'une part, le modèle d'agriculture conventionnelle, dont l'emploi de pesticides est prôné comme essentiel à la sécurité alimentaire (UIPP, 2010) mais dont les conséquences néfastes, notamment sur le milieu aquatique, sont identifiées comme des impasses écologiques et économiques (Caplat, 2014). D'autre part, la concentration et la croissance des populations urbaines sont les sources d'émission des effluents (eaux usées, médicaments jetés dans les décharges, déchets biomédicaux, etc.) contenant des résidus de médicaments.

Les pesticides et les résidus pharmaceutiques sont deux catégories de contaminants appartenant à des familles chimiques très différentes d'un point de vue physico-chimique et donc ayant des propriétés et des comportements variés en termes de dispersion environnementale, de mobilité et de toxicité. Certaines molécules ont des groupements chimiques leur conférant un comportement apolaire et sont donc préférentiellement retrouvées dans les sols, les sédiments ou les organismes vivants. Ceci est particulièrement le cas pour les pesticides de la famille des organochlorés, comme par exemple la chlordécone accumulée dans le sol des Antilles après son utilisation massive contre le charançon du bananier au cours des années 1970-1990. La population générale continue à être exposée à cette substance notamment via la consommation d'aliments contaminés (Crabit et al., 2016; Multigner et al., 2010). D'autres composés sont sujets à la volatilisation puis à l'interaction avec les particules dispersées dans l'air et peuvent être ainsi transportés sur de longues distances (Gong et al., 2015) ou, plus localement, induire une exposition de la population générale aux pesticides issus des cultures traitées proches des habitations (Wielgommas et al., 2013). Les pesticides les plus polaires et la majorité des résidus pharmaceutiques se retrouvent préférentiellement dans le compartiment eau. En fonction de leur mobilité (adsorption, transport, stockage) ils sont quantifiés fréquemment dans les eaux de surface continentales et marines et dans les eaux souterraines (Sousa et al., 2018; Wilkinson et al., 2017).

Le devenir de ces contaminants est fonction de leurs propriétés physico-chimiques (Grandcoïn et al., 2017; Wilkinson et al., 2017), ce qui implique une diversité d'impacts sur les organismes vivants. Des effets délétères ont été, en effet, démontrés pour les organismes aquatiques (végétaux, invertébrés, poissons) du fait de la présence des pesticides et des résidus pharmaceutiques dans le milieu aquatique (Boscolo et al., 2018; Santos et al., 2010).

Chez l'Homme, si les effets des intoxications aiguës par les pesticides sont assez bien connus, les conséquences de l'exposition chronique restent encore largement à démontrer. Toutefois, les effets cancérigènes, neurotoxiques ou de type perturbateurs endocriniens (Bloom et al., 2017; Multigner et al., 2016; Quandt et al.,

2016; Rohlman et al., 2016) sont les plus évoqués et documentés. Le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a déjà classé un certain nombre de pesticides comme cancérigènes certains (arsenic et ses dérivés inorganiques, oxyde d'éthylène comme l'oxacyclopropane), probables ou possibles (dichlorodiphényltrichloroéthane, DDT). De même, l'expertise conduite en 2008 par l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale (Inserm) conclut à la responsabilité probable des pesticides dans la plupart des cancers d'origine environnementale (Bompays et al., 2010; Boulanger et al., 2016). Les doses de résidus pharmaceutiques présentes dans les eaux de consommation* sont en général très inférieures aux doses thérapeutiques et à ce jour, les effets sur la santé humaine n'ont pas été prouvés.

Du fait de leurs impacts potentiels, les pesticides sont soumis à plusieurs types de réglementations internationales, nationales et des plans de gestion intégrée de la qualité de la ressource en eau sont développés. Nombre d'entre eux ont été classés dans des listes de polluants dangereux par l'OMS (Organization and Safety, 2010). Ils figurent en outre dans la liste des Polluants Organiques Persistants (liste POP) qui doivent être éliminés ou d'usage restreint (Convention d'Aarhus, Convention de Stockholm (Stockholm, 2008), Règlement européen n° 850/2004) et font l'objet de surveillance dans les masses d'eau conformément à la Directive Cadre Eau (DCE), en respect aux Normes de Qualité Environnementales (NQE). Concernant les résidus pharmaceutiques, des études sont en cours pour évaluer leurs effets et mettre en place des plans de gestion. L'arrêté du 7 août 2015 (modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 2012-22 du Code de l'Environnement) inclut huit composés pharmaceutiques dans la liste des substances à surveiller dans les eaux de surface.

Ainsi, les pesticides et les résidus pharmaceutiques sont deux classes de contaminants issus principalement des activités agricoles et des rejets d'eaux usées, dont les variations de concentrations environnementales dépendant des activités anthropiques sur le bassin versant considéré et des conditions climatiques (Piel et al., 2012). L'emploi de pesticides s'est développé de façon à se positionner aujourd'hui comme un recours nécessaire au maintien de l'agriculture conventionnelle. Les médicaments, employés depuis des siècles, voient leur consommation augmenter conjointement à l'accroissement démographique et au vieillissement de la population. Du fait de leur occurrence dans les eaux de surface, souterraines et dans les eaux de consommation, des impacts environnementaux ont été mis en évidence et l'exposition des populations humaines soulève la problématique des risques* sanitaires. En particulier, les effets chroniques d'une multi-exposition restent encore inconnus et difficiles à documenter.

Dans le contexte de l'Afrique Sub-Saharienne, ces problématiques sont accrues. Les Nations-Unies prévoient une croissance démographique comprise entre 3% et 5% des agglomérations urbaines dans cette région du Monde, et en particulier dans le golfe de Guinée (UNDESA/PD, 2018). Les centres urbains en pleine expansion doivent faire face à la fois à une augmentation soutenue de la population urbaine et à un manque d'infrastructures liées à l'eau. Dans les villes, la place de l'agriculture est cruciale pour assurer la sécurité alimentaire, tandis que les usages de pesticides restent peu encadrés. L'absence de stations d'épuration fonctionnelles aboutit à des contaminations directes par les eaux usées contenant entre autres des résidus pharmaceutiques. Les enjeux de développement dans ces métropoles urbaines comprennent donc la préservation de la ressource face à la multitude et à l'ampleur des contaminations potentielles, mais aussi de par les usages particuliers de la ressource en eau en Afrique.

Face à ce constat, l'objectif de la thèse est de **caractériser l'impact des activités humaines sur la qualité de la ressource en eau en milieu urbain Sub-Saharien à travers l'étude de la contamination par les pesticides et les résidus pharmaceutiques.**

Le cas d'étude est constitué par le bassin versant de la Méfou dans lequel se situe la capitale du Cameroun (Afrique Centrale), Yaoundé. Ce site est emblématique des capitales africaines qui ont connu ces dernières années une très forte croissance démographique non accompagnée d'une gestion et d'un aménagement urbain adapté. Les modalités d'approvisionnement et d'usage des substances chimiques comme les pesticides et les médicaments sont spécifiques. Il apparaît donc essentiel de conduire des travaux pour pouvoir renseigner la présence de ces molécules dans l'environnement urbain tout en prenant conscience des modalités d'usage des différentes ressources en eau.

Le sujet de thèse se base donc sur une approche d'observation du milieu, afin de fournir les premières informations de base concernant la contamination et les enjeux sur le bassin versant d'étude. Une approche

multidisciplinaire est privilégiée, permettant d'aborder plusieurs aspects complexes de la problématique, relatifs à la compréhension des usages des pesticides et des médicaments, aux usages de la ressource en eau, à la chimie de l'environnement et aux des transferts de contaminants.

La démarche de la thèse s'articule donc autour de trois étapes : l'identification des pressions anthropiques, la caractérisation des sources de pollution et des transferts potentiels des contaminants d'intérêt, le diagnostic de contamination* et enfin, la mise en évidence des enjeux sur la qualité de l'eau et les usages associés (Figure 1).

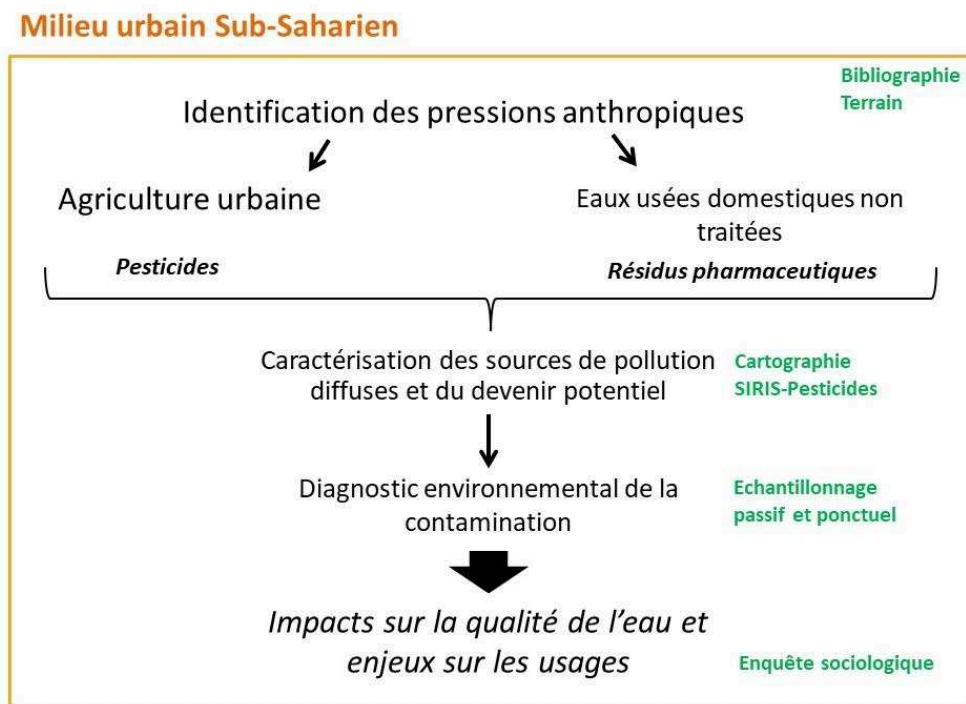


Figure 1 : Démarche de recherche générale adoptée pour répondre à la problématique de la thèse

La démarche de la thèse est détaillée à la fin du Chapitre 1.

Le manuscrit comprend ainsi trois chapitres :

- Le Chapitre 1 dresse un état de l'art sur la nature, les sources, les transferts et les impacts des contaminants d'étude et le contexte particulier en Afrique Sub-Saharienne ; au terme duquel la problématique, les hypothèses de recherche et la démarche adoptée pour y répondre sont présentées ;
- Le Chapitre 2 présente le site d'étude à travers les caractéristiques du milieu physique et de son anthropisation ; et identifie les sources et les transferts potentiels de contaminants ;
- Le Chapitre 3 établit un diagnostic de contamination et fait émerger les enjeux liés à l'usage de la ressource en eau.

Chapitre 1 : Etat de l'art de la contamination du milieu aquatique par les pesticides et les résidus pharmaceutiques



Figure 2 : Intérieur de la boutique d'un détaillant de produits et d'équipement phytosanitaires à Yaoundé (Perrine Branchet, 2015)

I. Les pesticides

I.1. Définition et classification

Le terme « pesticide » est issu du latin *pestis* (« fléau ») et *caedere* (« frapper, abattre, tuer ») (CNRTL, 2012). Selon la FAO et l'OMS (2014), il s'agit de « substances, ou d'un mélange d'ingrédients chimiques ou biologiques, destinés à repousser, détruire ou contrôler les nuisibles, ou réguler la croissance des plantes ». Les pesticides regroupent à la fois des biocides (usages chez les particuliers ou dans le domaine public) et des produits « phytosanitaires » (autrement dit « phytopharmaceutiques »). Dans la suite de la thèse, le terme « pesticide » sera utilisé pour désigner ces substances employées en agriculture conventionnelle*. Plus précisément, ils sont destinés à lutter contre les nuisibles qui pourraient impacter la production, la transformation, le stockage, la commercialisation des produits agricoles ; le bois et ses produits dérivés ; les aliments des animaux d'élevage. Ils comprennent aussi tous les produits permettant de contrôler les nuisibles des animaux d'élevage (Zacharia and Tano, 2011). Parmi ces usages agricoles, le terme « pesticide » n'inclut pas les engrais, les nutriments, les additifs alimentaires et les produits vétérinaires.

Un produit phytosanitaire est composé d'une ou plusieurs substances actives, d'adjuvants et de différents composants selon le type de formulation souhaité.

La substance active est la molécule qui possède une action contre une cible. Les pesticides sont identifiés et classés en fonction de leurs substances actives. Les noms systématiques sont donnés par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) et le Central Authentication Service (CAS) afin d'identifier précisément le composé chimique. L'organisation internationale de normalisation (International Organization of Standardization, ISO) approuve et enregistre le nom de la substance active proposée par l'industriel. Les pesticides sont aussi désignés par leur nom commercial (e.g. Roundup), qui ne permet pas seul d'identifier la substance active (e.g. glyphosate).

Classifications des substances actives phytosanitaires

Classification par cible

Les pesticides peuvent être classés selon l'organisme ciblé (Tableau 1).

Tableau 1 : Classification des pesticides selon les organismes ciblés (Zacharia and Tano, 2011)

Type de pesticides	Organismes vivants ciblés
Acaricides	Acariens
Algicides	Algues
Avicides	Oiseaux
Bactéricides	Bactéries
Fongicides	Champignons
Herbicides	Herbacées
Insecticides	Insectes
Mollusquicides	Mollusques
Rongicides	Rongeurs
Virucides	Virus

Classification par mode d'action

Les pesticides sont classés en deux catégories : les pesticides non-systémiques et systémiques. Les pesticides non-systémiques ou à mode d'action par contact ont une action sur la cible uniquement par contact et ne pénètrent pas dans l'organisme à éliminer, contrairement aux pesticides systémiques. Par exemple, le diuron (herbicide systémique de la famille chimique des phénylurées) est absorbé par les racines de la plante et atteint les tiges et les feuilles en circulant dans le xylème. Il inhibe alors la réaction de Hill de la photosynthèse, conduisant à la mort de la plante.

Au contraire, le chlorpyrifos-méthyl (insecticide non-systémique de la famille chimique des organophosphorés) inhibe l'acétylcholinestérase (AChE)* dans le système nerveux des insectes qui entrent en contact, l'ingèrent ou l'inhalent (branchies) lorsqu'ils se posent sur la plante cultivée traitée, provoquant la paralysie puis la mort de l'insecte (effet knock down) (Zacharia and Tano, 2011).

Classification par famille chimique

La classe chimique des pesticides permet d'évaluer leurs propriétés physico-chimiques dont découlent leur efficacité et leur mode d'application (relation structure/fonction). Il existe plusieurs dizaines de classes chimiques de pesticides dont quelques-unes sont présentées ci-dessous afin d'appréhender la diversité de structures qu'ils peuvent revêtir (Zacharia and Tano, 2011) (Tableau 2).

Organochlorés

Les organochlorés sont des molécules produites par chloration d'hydrocarbures insaturés. Certaines d'entre elles possèdent un cycle aromatique. Ils ont un poids moléculaire élevé (plusieurs centaines de g/mol) et possèdent au moins cinq atomes de chlore ce qui leur confère une grande stabilité chimique. Ils sont ainsi peu sensibles à l'oxydation et peu biodégradables. Ils sont apolaires et lipophiles et s'accumulent préférentiellement dans les solvants organiques, les organismes vivants (tissus gras) et le compartiment sol/sédiment. Ils sont peu volatils mais peuvent s'adsorber sur les particules de l'air où le vent et les précipitations peuvent les transporter sur de longues distances. Du fait de leur persistance, ils peuvent se retrouver à plusieurs kilomètres de leur source d'émission, en particulier dans l'air (Ali et al., 2017) et les sols (L. Chen et al., 2017). Leurs modes d'action dépendent des molécules mais ils sont susceptibles d'atteindre le système nerveux central (perturbation du potentiel de membrane et de la phosphorylation oxydative, en inhibant les enzymes membranaires ; action antagoniste du récepteur GABA*), le foie (stimulation du cytochrome P450*), le système hormonal (perturbation endocrine* agoniste des œstrogènes) et de provoquer ou de contribuer au développement de cancers (cancer du sein très documenté). Il s'agit majoritairement d'insecticides. Les pesticides organochlorés furent très utilisés dans les années 1940 à 1970 mais en raison de leur persistance dans l'environnement, ils ont été substitués par les organophosphorés.

Organophosphorés

Les organophosphorés possèdent un atome de phosphore dans leur structure chimique de base. Ce sont des esters, amides ou dérivés thiol des acides phosphorique, phosphonique, phosphorothioic ou phosphonothioic. Synthétisés à partir de 1942, ils ont succédé aux organochlorés trop rémanents dans l'environnement dans les années 1950. En effet, les organophosphorés sont plutôt facilement dégradés dans l'environnement bien qu'ils soient toxiques pour les animaux à sang chaud dont l'Homme, et qu'ils soient non sélectifs de leur cible (mort des insectes et des auxiliaires de culture*). Leur famille très diversifiée regroupe des herbicides, insecticides et fongicides. Leur mode d'action (systémique) se fait par contact, en perturbant notamment le système nerveux central des vertébrés et des invertébrés (inhibiteurs de l'AChE) (WHO, n.d.).

Carbamates

Les carbamates sont des dérivés de l'acide carbamique, possédant un azote, un méthyl et un hydrogène. En fonction de la substitution des hydrogènes liés à l'azote, les carbamates peuvent être des herbicides, des insecticides ou des fongicides. Les oximes et les aryyles sont des inhibiteurs des cholinestérases, de façon spécifique et réversible, contrairement aux organophosphorés (Stoytcheva, 2011).

Urées substituées

La famille chimique des urées substituées constitue la plus importante famille d'herbicides sélectifs et non sélectifs, systémiques, utilisés en post-émergence et sous forme d'émulsions aqueuses. Ces composés ont un groupement urée $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2\text{-R}$. Elle comprend les sulfonylurées dont un des hydrogènes est substitué par un groupement SO_2 . Les sulfonylurées inhibent l'enzyme acétolactate synthase responsable de la synthèse d'acides aminés ramifiés (valine, leucine et isoleucine) présents dans les plantes. Les benzoylurées, comprenant un noyau benzénique et un groupement carbonyle, sont quant à eux des régulateurs de croissance

des insectes en inhibant la synthèse de la chitine. Les phénylurées comme le diuron possèdent un groupement phényl et inhibent la photosynthèse des plantes en perturbant la chaîne des électrons .

Triazines

Les triazines sont majoritairement des herbicides sélectifs. Ils sont structurés autour d'un hétérocycle azoté, et inhibent le transport des électrons pendant la photosynthèse (Fishel, 2015).

Triazoles

Les triazoles comportent un hétérocycle avec trois azotes. L'un d'eux interagit avec la 14 α -déméthylase qui permet la synthèse de l'ergostérol, composant de la membrane des cellules fongiques (Sangshetti et al., 2009).

Néonicotinoïdes

Les néonicotinoïdes sont des dérivés de la nitroguanidine ou picrite issue de la base purique guanine. Ce sont des insecticides systémiques auxquels appartient l'imidaclopride, l'un des insecticides les plus utilisés dans le monde. Ils sont agonistes des récepteurs nicotinniques (Morrissey et al., 2015).

Classification en fonction de leur dangerosité

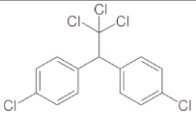
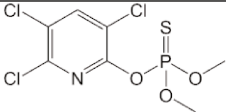
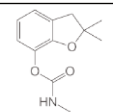
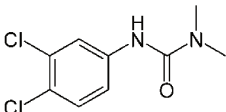
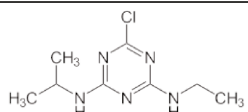
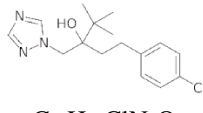
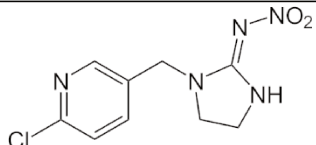
L'OMS et le CIRC se sont associés pour proposer une classification des substances actives, puis des produits phytosanitaires. En effet, en fonction de leur formulation, les produits phytosanitaires n'ont pas la même toxicité.

La liste des POP établie dans le protocole d'Aarhus³ (1998) et la convention de Stockholm⁴ (2004) comprend des produits de synthèse ou émis lors des activités anthropiques qui sont persistants dans l'environnement, pouvant se bioaccumuler, et potentiellement toxiques. Parmi les 23 composés chimiques de la liste, 14 sont des pesticides organochlorés (aldrine, chlordane, dieldrine, endrine, heptachlore, hexachlorobenzène, Mirex, toxaphène, DDT, alpha-hexachlorocyclohexane (HCH), bêta-HCH, chlordécone, lindane, pentachlorobenzène). Leur production, leur mise sur le marché et leur utilisation sont interdites selon les textes internationaux et entrent dans la législation de certains pays comme ceux de l'Union Européenne (Règlement 850/2004 du Parlement européen et du Conseil du 29 avril 2004 concernant les polluants organiques persistants et modifiant la directive 79/117/CEE).

³<http://www.unece.org/env/pp/treatytext.html>

⁴<http://chm.pops.int/>

Tableau 2 : Structures chimiques, formules brutes, modes d'action et effets de quelques substances actives pesticides appartenant à différentes familles chimiques

Substance active	Famille chimique	Structure chimique et formule brute	Généralité sur le mode d'action	Effet	Référence
DDT	Organochloré (dichlorodiphényléthane)	 <chem>C14H9Cl5</chem>	Ouverture du canal sodium des neurones → transmission continue de l'influx nerveux → convulsion, tétanie	Insecticide	(Zacharia and Tano, 2011)
Chlorpyrifos-méthyl	Organophosphoré	 <chem>C7H7Cl3NO3PS</chem>	Liaison sur l'AchE → blocage de l'influx nerveux → paralysie (irréversible)	Insecticide	(Zacharia and Tano, 2011)
Carbofuran	Carbamate	 <chem>C12H5NO3</chem>	Liaison sur l'AchE → blocage de l'influx nerveux → paralysie (réversible)	Insecticide	(Zacharia and Tano, 2011)
Diuron	Urée substituée (phénylurée)	 <chem>C9H10Cl2N2O</chem>	Blocage du transfert des électrons dans le photosystème II → blocage photosynthèse → mort de la plante	Herbicide	(Mansano et al., 2017)
Atrazine	Triazine	 <chem>C8H14ClN5</chem>	Blocage du transfert des électrons dans le photosystème II → blocage photosynthèse → mort de la plante	Herbicide	(Wood et al., 2017)
Tébuconazole	Triazole	 <chem>C16H22ClN3O</chem>	Inhibition de la biosynthèse de l'ergostérol de la membrane des champignons	Fongicide	(El Azhari et al., 2018)
Imidaclopride	Néonicotinoïde	 <chem>C9H10ClN5O2</chem>	Liaison au récepteur nicotinique → décharge neuronale spontanée puis blocage complet de l'influx nerveux → mort de l'insecte	Insecticide	(Morrissey et al., 2015)

Les adjuvants aux substances actives

Les adjuvants améliorent les performances et l'efficacité de la substance active (Houbraken et al., 2015) en modifiant les propriétés physico-chimiques du produit phytosanitaire et donc la formulation finale du pesticide (poudre, émulsion, etc.). Leur action intervient lors de la préparation du produit commercial (réduction de la précipitation, de la mousse, etc.), de la pulvérisation (diminution de la dérive, etc.) et de la cible (diminution des pertes par rebond, franchissement de la barrière cuticulaire, etc.) Ils sont complémentaires de l'utilisation des substances actives dans des conditions environnementales optimales (température inférieure à 25°C, hygrométrie supérieure à 60%, sol humide) et améliorent les propriétés suivantes du pesticide lors de son épandage : étalement, pénétration, rétention, adhésivité, limitation de la dérive, humectant, anti-mousse, homogénéisation de la bouillie, acidifiant (Chambre d'agriculture de Seine-et-Marne, n.d.). Bien qu'ils n'aient pas une action biocide directe, les adjuvants peuvent impacter les organismes vivants (Upham et al., 2007).

L'épandage de pesticides

L'étape d'épandage est essentielle dans la limitation des pertes dans l'environnement et dans l'efficacité sur les cibles (Jensen and Olesen, 2014), de fait elle est soumise, dans plusieurs pays, à une réglementation stricte. L'application de pesticides peut commencer par les semences enrobées, qui protègent la graine des ravageurs du sol et lui fournissent des facteurs de croissance. L'application proprement dite, très souvent par pulvérisation, peut se faire en pré-émergence (diminution des pressions environnementales sur la graine) ou en post-émergence de la graine (plus délicat puisque les cultures doivent être préservées). La taille des gouttes lors de la pulvérisation a une grande importance en termes de dispersion par dérive et d'atteinte de la cible. Ainsi, les plus grosses gouttes subiront moins de dérive par le vent mais nécessitent plus d'eau, tandis que les plus petites gouttes peuvent être très précises sur leurs cibles mais peuvent dériver (Bueno et al., 2017; Miranda-Fuentes et al., 2017).

Lors de l'épandage, des mesures de protection (aération de la cabine des tracteurs, port des équipements de protection individuelle (EPI), etc.) doivent être respectées pour limiter l'exposition de l'opérateur.

1.2. Origine, évolution, état actuel de l'usage de pesticides et réglementation

1.2.1. Origine et évolution de l'emploi de pesticides en agriculture

Afin de bien comprendre pourquoi l'emploi des pesticides reste prépondérant en dépit des effets délétères qu'ils présentent, cette partie de la thèse retrace un bref historique de l'origine, de l'évolution et de l'état actuel des usages de pesticides dans le monde.

Les grands fléaux agricoles qui ont sévi en Europe et en Amérique du Nord au XIX^{ème} siècle, comme le mildiou de la pomme de terre ou encore les ravages des essaims de criquets grégaires sur les graminées, ont entraîné de graves pertes de cultures et des famines qui ont décimées des cités entières (Bernard, 2017; Bouriquet, 1968). Selon l'Organisation des Nations-Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), la propagation des ravageurs et des maladies des végétaux s'est aggravée à cause des phénomènes de mondialisation, de changement climatique et de l'agriculture intensive qui a affaibli la résilience des systèmes de production.

Les utilisations des premières substances insecticides et fongicides à base de soufre et de plantes sont datées à 2500-1500 avant J-C chez les Sumériens et les Chinois (Oerke, 2006). Les produits minéraux comme l'arsenic, le soufre, le chlorate de sodium – très toxiques et peu efficaces – tandis que l'arsenal de substances toxiques provenant des plantes ont été découverts, souvent de manière empirique. Ainsi, la nicotine fut le premier insecticide organique ; les fleurs de *Chrysanthemum cinerariifolium* (pyrèthre de Dalmatie) écrasées et séchées constituent le pyrèthrum insecticide ; la roténone, une ichtyotoxine produite par certaines plantes végétales, est utilisée comme insecticide depuis des siècles. Des méthodes culturelles et les pratiques traditionnelles complétaient ces moyens de lutte.

Au milieu du XIX^{ème} siècle, l'utilisation intensive de l'arsenite de cuivre contre les doryphores aux Etats-Unis aboutit à la première législation en matière d'utilisation de produits phytosanitaires (OMS, 1991). A la même période, en France, l'action fongicide de la bouillie bordelaise (mélange de sulfate de cuivre et d'hydroxyde de calcium) fut mise en évidence en viticulture. A partir du XVIII^{ème} siècle, en Allemagne, les semences enrobées d'organomercuriel permettent de protéger les graines et les jeunes pousses des nuisibles

telluriques. En 1873, l'Autrichien Othmar Zeidler synthétise le DDT pour la première fois et son action insecticide a été découverte en 1939 par le Suisse Paul Muller.

Les deux grandes guerres mondiales participent au développement de la chimie de synthèse et des pesticides, utilisés à la fois pour améliorer le confort et l'hygiène des combattants dans les tranchées (utilisation du DDT dans la lutte contre le pou *Pediculus humanus*, vecteur du typhus) mais aussi en tant qu'armes de guerre avec les gaz neurotoxiques (organophosphorés). Le nombre et la complexité des substances actives augmentent pendant l'entre-deux guerre avec par exemple, le dinitro-orthocrésol (herbicide dont le brevet est déposé en France en 1932) et le thirame aux Etats-Unis qui est l'un des premiers dithiocarbamates (fongicides), en 1934. L'hexachlorobenzène (HCB) fut utilisé pour traiter les champignons des semences de blé, d'orge, d'avoine et de seigle contre la carie en 1933. Pendant la Seconde Guerre Mondiale, les organophosphorés et les carbamates sont synthétisés. Les décennies post-guerre voient le développement de produits plus efficaces à moindre dose : les herbicides issus de l'urée, les triazines, le glyphosate, les nouveaux composés pyréthrinoïdes de synthèse issus d'une industrie agrochimique florissante, qui reprend parfois des molécules anciennes utilisées comme pyréthroides comme la perméthrine et la deltaméthrine, basés sur les pyréthrines naturelles. La formulation améliore la toxicité sur les insectes. Les semences pelliculées et enrobées arrivent dans les années 1970, toujours pour la protection des cultures mais aussi pour stimuler leur germination et la croissance de la plante.

L'introduction de pesticides de plus en plus performants et efficaces a contribué au changement des modèles agricoles pour aboutir à une majorité de systèmes en monoculture, avec la production à grande échelle d'une seule denrée sans repos de la terre, pour augmenter les rendements. L'exemple de la Révolution Verte, une politique agricole qui commença à Mexico en 1944, puis fut étendue à l'Inde, au Pakistan et aux Philippines dans les années 1970, permit l'augmentation très importante des rendements agricoles des céréales pour répondre aux besoins alimentaires croissants dans les pays en voie de développement. Outre la mécanisation, l'utilisation de variétés hybrides (blé, riz) et les techniques d'irrigation, l'un des piliers de cette politique reposait sur l'emploi intensif de pesticides pour les monocultures. Profitant aux grandes exploitations, les outils de la révolution verte ont en partie accentué les disparités économiques et mis les agriculteurs sous la dépendance des industries agro-chimiques (Conway and Barbier, 1990), exposé les populations à de graves risques sanitaires (catastrophe de Bhopal en Inde) et contaminé l'environnement (Moseley, 2015; Zadoks and Waibel, 2000).

Ainsi, les composés de l'industrie chimique, qui ont permis un essor considérable dans de nombreux domaines, deviennent l'objet de préoccupations nouvelles (Truhaut, 1969). Les effets délétères des pesticides sur les écosystèmes sont dénoncés notamment dans le célèbre ouvrage *Silent Spring* de Rachel Carson en 1962. Les politiques agricoles doivent prendre alors en compte les externalités représentées par les conséquences sur l'environnement et la santé (Jansma et al., 1993; Oerke, 2006; Popp et al., 2013). La prise de conscience écologique, ainsi que l'établissement de réglementations plus strictes sur les pesticides au niveau national et international ont pour conséquence le développement d'une pharmacopée dite « moderne » en termes de biocides. Les substances actives, les modes d'action et les sites d'action sont diversifiés et l'emploi de molécules minérales recule. La chimie de synthèse est dite moins hasardeuse et plus imitative (substances de synthèse mimétiques). Par exemple, les modes d'action des insecticides vont plutôt agir sur les réponses comportementales (empêchement de la formation de la cuticule, dérangement du mode de nutrition, action sur les muscles, etc.), au lieu d'être neurotoxiques. Les produits de synthèse les plus toxiques (comme les organochlorés) sont soumis à une plus forte régulation et sont remplacés, comme les organophosphorés, par des substances avec une dose létale plus faible.

De nouveaux systèmes agricoles avec des pratiques plus raisonnées en termes d'emploi de pesticides sont mise en place (ever green revolution (Swaminathan, 2000), agriculture raisonnée, gestion intégrée des pesticides (FAO)) tandis que les pratiques d'agroécologie s'appuient sur les services écosystémiques* pour amplifier les productions agricoles tout en préservant l'environnement (Dalgaard et al., 2003). Citons aussi l'essor de la recherche et le développement en bio-pesticides (Hrachowitz et al., 2013), qui nécessitent néanmoins, des études complémentaires quant à leurs impacts environnementaux (Maia and Moore, 2011).

Avant 1993 en Europe, environ 800 substances actives étaient autorisées. En 2005, elles étaient de 489 et en 2015, l'Index phytosanitaire de l'Association de Coordination Technique Agricole (ACTA) recensait en France l'utilisation de 350 substances actives et de 453 moyens pour le traitement des cultures (ACTA, 2015). L'innovation en matière de pesticides devient de plus en plus difficile à cause des coûts. En 2005, le rapport de l'Institut National de Recherche Agronomique (INRA) sur la diminution de l'usage des pesticides indique

un montant de 100 à 200 millions d'euros pour le développement d'une molécule, dont 80% peuvent être consacrés à son évaluation toxicologique, écotoxicologique et environnementale (Aubertot et al., 2005). Les dossiers d'homologation prennent des années avant d'être clos.

Malgré cela, les pratiques agricoles actuelles sont toujours en majorité tournées vers des modes conventionnels. En particulier, l'utilisation d'Organismes Génétiquement Modifiés (OGM) destinés à être résistantes aux herbicides conduit à l'emploi de plus grandes quantités de pesticides, comme ce fut le cas au Mexique entre 2000 et 2012 (Almeida et al., 2017), ou la tendance observée avec l'utilisation du glyphosate aux Etats-Unis (Benbrook, 2016). D'une vingtaine de sociétés innovant dans le domaine des phytosanitaires, des séries de fusion-acquisitions entre firmes ont abouti en 2018 à trois grands groupes mondiaux contrôlant le marché des pesticides et des semences : Dow AgroSciences (fusion Dow/DuPont en 2015), ChemChina (fusion ChemChina/Syngenta en 2016) et Bayer (fusion Bayer/Monsanto en 2018). Ces tendances à la poursuite du modèle conventionnel (forte utilisation de pesticides, rotation simple des cultures, diminution de la variabilité des espèces cultivées, brevets sur les semences) n'assure pourtant pas une durabilité économique, sociale et environnementale, contrairement à des programmes comme la lutte intégrée contre les nuisibles (Vasileiadis et al., 2017).

1.2.2. Consommation mondiale en pesticides

A l'international, selon les données FAOSTAT de 2015, les dix pays qui utilisaient le plus de pesticides (total) étaient la Chine (1 763 000 t), le Brésil (395 646 t), la France (63 818 t), l'Italie (62 967 t), l'Espagne (59 018 t), l'Inde (56 120 t), l'Allemagne (48 593 t), la Turquie (39 026 t), la Pologne (23 996 t), la Corée du Sud (19 482 t) et le Royaume-Uni (18 302 t). Entre 1990 et 2015, tous ces pays ont eu une utilisation stable ou croissante de pesticides, sauf pour le Royaume-Uni (diminution après 2006). Si les données ne sont pas disponibles en 2015 pour les Etats-Unis, leur usage en 2012 était d'un peu de plus de 400 000 t de pesticides (utilisation constante depuis 1990).

Les ventes mondiales d'herbicides ont augmenté de 20% à 48% entre les années 1960 et 2005, tandis que les ventes d'insecticides ont reculé de 37% à 25%, et celles de fongicides et de bactéricides ont reculé de 40% à 20% (Zhang et al., 2011).

Aux Etats-Unis, entre 2005 et 2007, la majorité des ventes de pesticides étaient des herbicides destinés à être appliqués sur le maïs (1239-1385 millions \$US), tandis que les ventes d'herbicides, d'insecticides et de fongicides destinés aux cultures de fruits et de légumes se répartissaient quasiment à parts égales (369-486 millions \$US) (Zhang et al., 2011). Le glyphosate est l'herbicide le plus utilisé sur la période 1994-2014, avec les deux tiers de son utilisation concentrée sur ces dix années, en particulier depuis l'introduction de plantes OGM (soja, maïs, etc.) résistantes à cette substance (Benbrook, 2016).

En Europe, les deux principaux producteurs et consommateurs de pesticides sont la France et l'Allemagne (Zhang et al., 2011). Entre 1994 et 2003, les ventes d'herbicides ont augmenté de 14 834 t à 15 350 t en Allemagne, suivies par celles de fongicides (7698 t à 10033 t). Les ventes d'insecticides ont globalement diminué (de 969 t à 779 t) (PAN Germany, 2005). Entre 2009 et 2015, en France métropolitaine, les ventes de pesticides ont augmenté, avec environ 30 000 t d'herbicides et de fongicides/bactéricides vendues, tandis que les insecticides représentent moins de 5 000 t. Les cultures comme la pomme de terre (utilisation de fongicides) et le colza subissent le plus de traitements, suivies par la betterave, le blé, l'orge et le maïs. Aux Antilles, les cultures de bananes continuent d'être traitées avec des fongicides et des bactéricides (Dubois and Parisse, 2017), malgré le récent scandale de la chlordécone.

En France, le plan Ecophyto du gouvernement prévoyait une réduction de 50% pour l'utilisation de pesticides entre 2008 et 2018. Au cours de la période 2008-2013, l'utilisation des pesticides a pourtant augmenté de 5%. Cet objectif n'ayant pas été atteint, le plan Ecophyto 2 affiche une volonté de transition vers une agriculture annoncée comme plus « durable » et la prise en compte des impacts environnementaux et sanitaires. Néanmoins, l'interdépendance entre les acteurs du monde agricole et les enjeux économiques mondiaux restent une barrière à surmonter pour sortir des consommations massives (Guichard et al., 2017).

En Asie, la Chine a vu sa consommation en pesticides augmenter entre 1991 et 2011 (5% d'augmentation), avec une consommation de pesticides par hectare de 1,5 à 4 fois supérieure à la moyenne mondiale. Les changements de politique agricole, d'un système de taxation à un système de subventions après 2004 pour assurer la sécurité alimentaire et l'autosuffisance, seraient les causes de ce constat. En particulier, la culture du

riz, denrée incontournable du fait de ses bienfaits nutritionnels, s'accompagne d'un usage intensif de pesticides (Lai, 2017), avec presque 50% d'augmentation dans les ventes de pesticides sur la période 1997-2011. Cette problématique se fait aussi ressentir dans d'autres pays, comme en Sierra Leone, avec l'emploi massif d'insecticides (Sankoh et al., 2016). Concernant le Japon, il existe un fort marché d'exportation de pesticides en Asie qui s'est accru sur la période 1991-2011. Les cultures du riz et de légumes représentent les principales opérations de traitement, avec plutôt des traitements herbicides sur le riz et insecticides sur les autres végétaux (Zhang et al., 2011).

Les données de consommation sont plus rares pour les pays d'Océanie. La consommation en pesticides (tous confondus) a augmenté de 21 955 t en 1990 à 57 582 t en 2015 selon la FAOSTAT. L'Australie importe des pesticides, principalement de Chine, comme le glyphosate, le paraquat et compte dans sa consommation en 2011 47% d'herbicides. Les mêmes tendances sont observées ailleurs en Océanie (Zhang et al., 2011).

1.2.3. Règlementation mondiale liée aux usages de pesticides

De par leur action biocide et les impacts environnementaux et sanitaires qu'ils peuvent engendrer, les pesticides sont soumis à des réglementations, de leur production par les industries phytosanitaires jusqu'à leur occurrence dans l'environnement. De multiples textes législatifs, réglementations, normes et lignes directrices ont été mis en place à l'échelle internationale, nationale et régionale. De plus, le commerce international des pesticides nécessite un encadrement du marché des importations et des exportations, car le pays acheteur de la substance active doit être clairement informé de son usage et des risques qu'elle peut représenter, avant de l'autoriser sur son propre territoire. Les denrées issues d'un pays exportateur sont soumises à des limites maximales de résidus (LMR) et un pays acheteur peut refuser d'acheter des produits alimentaires ne respectant pas ces normes (Uram, 1990).

De façon paradoxale, la FAO et de l'OMS ont mis en place plusieurs textes concernant la production et la gestion des pesticides, en les considérant comme moyens indispensables pour une productivité agricole suffisante, mais conscientes de leurs impacts environnementaux et sanitaires.

Le Code de conduite international sur la gestion des pesticides (FAO, 2012a) concerne la production, la réglementation et la gestion des pesticides pour les gouvernements et les industries phytosanitaires, mais n'a pas d'implications légales. Le Codex alimentarius⁵, créé en 1963, regroupe un ensemble de normes et de lignes directrices sur les produits alimentaires à l'échelle internationale. Il vise à assurer, en réponse à la production et au commerce mondial des produits alimentaires, la sécurité, la qualité et l'équité de ces produits pour les consommateurs. Concernant les pesticides, il regroupe les LMR dans les aliments. Le Codex sert de bases aux réglementations dans de nombreux pays.

La Conférence des Parties (COP), qui réunit les pays signataires de la Convention de Rio en 1992 sur la diversité biologique, est à l'origine de plusieurs conventions sur le plan environnemental. La convention de Stockholm⁶ (convention des Nations-Unies sur l'environnement) du 22 mai 2001 et entrée en vigueur le 17 mai 2004, met en place une liste de 21 POP à éliminer ou limiter, dont huit pesticides organochlorés (aldrine, chlordane, dieldrine, endrine, heptachlore, hexachlorobenzène, Mirex, toxaphène).

La convention de Rotterdam⁷ (adoptée le 10 septembre 1998 et entrée en vigueur le 24 février 2004) concerne les produits chimiques, dont 73% sont des pesticides, faisant l'objet d'un commerce international. Son objectif est de mettre en place des échanges d'informations sur ces produits chimiques entre les pays concernés. Si un produit chimique est interdit au niveau national par au moins deux pays signataires dans deux régions du monde différentes, ce produit chimique est soumis à un comité scientifique qui peut le placer en annexe de la convention. Dans ce cas, le produit chimique passe devant la COP qui décide s'il doit être banni ou non. Une fois la décision prise, la procédure du PIC (Prior Informed Consent) s'applique et le pays où le produit a été

⁵ <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-home/en/>

⁶ <http://chm.pops.int/>
<http://www.pic.int>
<http://www.basel.int/>

⁷ Texte de la convention de Rotterdam :

<http://www.pic.int/LaConvention/Aper%C3%A7u/TextedelaConvention/tabid/1786/language/fr-CH/Default.aspx>

banni doit donner toutes les informations nécessaires au pays acheteur, pour qu'il connaisse les risques encourus et, le cas échéant, décider d'importer ou non le produit en question. La Convention de Bâle⁸ (adoptée le 22 mars 1989 et entrée en vigueur le 5 mai 1992) portant sur le contrôle des mouvements transfrontaliers de déchets dangereux et sur leur élimination, vise à réduire leur circulation, et en particulier l'export de ces déchets vers les pays en voie de développement. La convention de Bamako (adoptée en 1991 et entrée en vigueur en 1998), reprend les principes de la convention de Bâle, interdisant l'import en Afrique de déchets dangereux provenant d'autres pays. Ces trois conventions agissent en principe en synergie.

Les produits phytosanitaires sont soumis à une réglementation au niveau européen et au niveau de chaque état membre. Lorsqu'une industrie propose une nouvelle substance active, celle-ci est évaluée par les états membres et par l'EFSA (European Food Safety Agency). Puis, la Commission Européenne et les états membres l'autorisent ou non. Ensuite, le pesticide est soumis aux états membres qui proposent une LMR. S'il est autorisé, il fait l'objet d'une surveillance environnementale et dans les aliments. Dans le compartiment eau, la présence de certaines substances chimiques est surveillée dans le cadre de la DCE du 23 octobre 2000, qui met en place un système cohérent entre les états membres concernant la qualité de l'eau. En particulier, la directive 2013/39/UE⁹ établit en Annexe II les NQE pour une liste de 45 substances prioritaires de l'Annexe I, « présentant un risque significatif pour ou via l'environnement aquatique », dont de nombreux pesticides. Quelques NQE-MA (NQE-Moyenne Annuelle) pour les eaux de surface intérieures sont présentées dans le Tableau 3. De plus, en application de la directive européenne 98/83/CE du 3 novembre 1998, le Code français de la Santé Publique (21 mai 2003) a édicté que les eaux de consommation (eau de boisson distribuée) ne devaient pas contenir plus de 0,1 µg/L de pesticide individuel et pas plus de 0,5 µg/L en concentration totale de pesticides.

Tableau 3 : Normes de Qualité Environnementale pour quelques pesticides

Pesticide	NQE-MA (ng/L)
Atrazine	600
Diuron	200
Chlorpyriphos-éthyl	30
DDT total	25
Endosulfan	5
Cyperméthrine	0,08

Les pays de l'Union Européenne bénéficient donc d'un système qui permet de contrôler, dès leur production, le devenir des produits, et leur surveillance dans le milieu.

⁸ Texte de la convention de Bâle : <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FRA/TXT/?uri=LEGISSUM:128043>

⁹ Directive 2013/39/UE : http://www.oreau.eu/upload/news/34Directive_2013_39_UE.pdf

I.3. Devenir des pesticides dans le milieu aquatique

I.3.1. Processus de transfert et de dégradation des pesticides dans le milieu aquatique

I.3.1.1. Dispersion environnementale des pesticides

Une fois appliqués sur les cultures, les pesticides ont une action sur leur cible et sont internalisés dans la plante en fonction de leur nature et de leur mode d'action (Fantke et al., 2011). Cependant, en fonction de leurs propriétés physico-chimiques et des conditions abiotiques (température, humidité, vent, pluie, occupation du sol...), ils peuvent être dispersés dans tous les compartiments environnementaux (eau, sol, air) et pénétrer dans les organismes (animaux et végétaux) (Figure 3) (Barbash, 2014). Dans le cas extrême de la volatilisation, 90% de la dose appliquée pourraient être dispersés dans l'atmosphère (Bedos et al., 2002). Plusieurs réactions physico-chimiques et biologiques ainsi que des processus de transport régissent la dispersion environnementale des pesticides, décrits dans la Figure 3 et le Tableau 4.

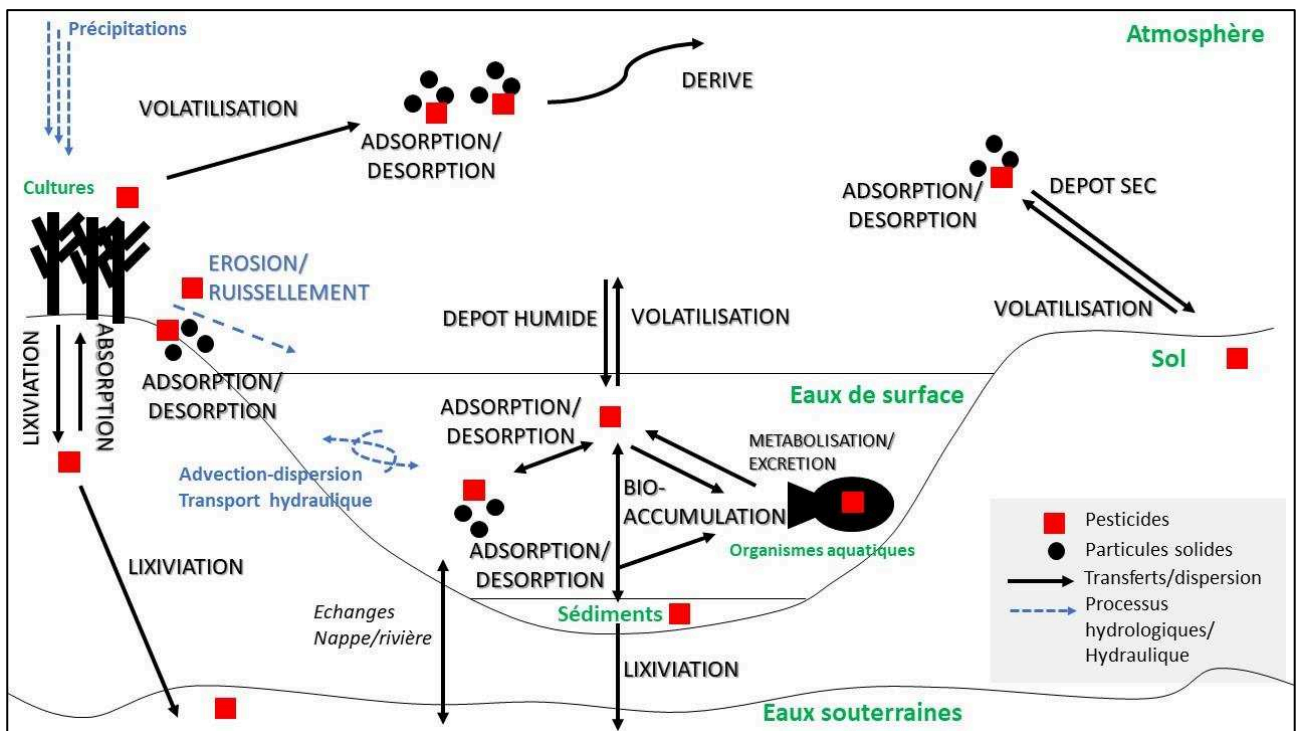


Figure 3 : Bilan des processus de transferts et de dispersion intervenant dans le devenir environnemental des pesticides

Les processus de dégradation ne sont pas représentés sur ce schéma. A noter que l'absorption racinaire de pesticides conduit à l'internalisation dans la plante et donc à la présence de résidus phytosanitaires dans les aliments (Fantke et al., 2011). De même, la bioaccumulation peut conduire à la biomagnification le long de la chaîne alimentaire (Buah-Kwofie et al., 2017). Les processus hydrologiques (précipitations, ruissellement, érosion) et hydrauliques (transports dans les cours d'eau, échanges nappe/rivière) sont vecteurs du transport des pesticides (Kilic and Aral, 2009). L'ensemble de ces processus est dépendant des conditions abiotiques (température, humidité, vent) et des propriétés physico-chimiques des pesticides considérés.

Sorption

La sorption regroupe les phénomènes d'adsorption (liaison à un sorbant), d'absorption (pénétration dans une phase solide ou dans un organisme vivant) et de précipitation (formation d'une phase cristalline à la surface des particules du sol). En particulier, l'adsorption correspond à des interactions de type van der Waals, des liaisons hydrogènes et apolaires, des complexations ou des échanges d'ions avec le sorbant, ici les sédiments ou les particules du sol (Bollag et al., 1992; Gourdon, 1997). Les pesticides peuvent s'adsorber en fonction de leur coefficient d'adsorption (K_d) déterminé en laboratoire, selon l'Équation 1. Le K_d augmente avec la concentration en carbone organique du sol.

Équation 1 : Coefficient d'adsorption (Kd)

$$Kd = \text{Concentration adsorbée} / \text{Concentration dissoute}$$

Le coefficient de partage carbone organique-eau (Koc) est obtenu en divisant le Kd par la fraction en matières organiques (foc) du sol (Équation 2).

Équation 2 : Coefficient de partage carbone organique-eau (Koc)

$$Koc = Kd / foc$$

Comme la fraction et la nature des matières organiques varient entre différents types de sol (Bollag et al., 1992; Smernik and Kookana, 2015), le Koc est spécifique de chaque molécule et de chaque type de sol.

L'adsorption des pesticides est formalisée à l'équilibre thermique pour un système solide-fluide par une cinétique d'adsorption caractérisée par différentes isothermes. Les isothermes d'adsorption représentent la quantité de pesticides adsorbée en fonction de leur concentration en solution. Leur forme, c'est-à-dire le type de modèle d'adsorption considéré (équation), détermine la nature des interactions entre le pesticide et son sorbant (Calvet, 2005).

L'isotherme de Langmuir est un modèle conceptuel qui fait intervenir l'adsorption sur une seule couche de l'adsorbant, en prenant pour hypothèses que tous les sites d'adsorption ont une énergie équivalente (même affinité des groupes chimiques fonctionnels avec le pesticide), qu'une seule molécule s'adsorbe par site (monocouche) et qu'il n'y a aucune interaction entre les pesticides adsorbés (en cas de faibles quantités de pesticides ou si les pesticides sont apolaires). L'isotherme de Freundlich quant à elle, est un modèle empirique qui considère qu'il peut y avoir des interactions entre les molécules adsorbées et que la surface des sites de fixation est hétérogène, avec pour conséquence une diminution de la densité des sites d'adsorption avec l'augmentation de l'énergie d'adsorption (Alfonso et al., 2017; Calvet, 2005). Ce modèle est le plus couramment utilisé. L'adsorption est réversible et le phénomène de désorption conduit à la libération du pesticide en phase dissoute.

La caractérisation de l'isotherme et de la cinétique d'adsorption est primordiale pour appréhender le comportement des pesticides en fonction du contexte environnemental. Une fois adsorbés, ils peuvent être stockés (dans le sol ou les sédiments), transportés par ruissellement (via l'érosion des particules sur lesquelles ils sont adsorbés (Shi et al., 2011)) ou par le vent (adsorption sur les particules de l'air). La fraction adsorbée n'est plus soumise aux processus de biodégradation (Colin, 2000). Les lignes directrices de l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE) permettent d'appliquer un temps d'équilibre pour les expériences de sorption. Par exemple, après 72 heures de contact entre quatre pesticides organophosphorés (sulfotep, diméthoate, méthyl parathion et diazinon) et quatre types de sols tropicaux, Alfonso et al. (Alfonso et al., 2017) ont obtenu des isothermes (modèle Freundlich) indiquant que ces pesticides sont plutôt susceptibles de se trouver en phase dissoute plutôt qu'adsorbés. Or, les auteurs ont mesuré des concentrations de plusieurs microgrammes par litre dans les eaux souterraines de l'aquifère karstique de la zone d'étude, confirmant le comportement de ces produits. D'autre part, la phase particulaire (particules de diamètre supérieur à 0,7 µm) pourrait contribuer à plus de 40% dans l'export de pesticides hors de la parcelle via le ruissellement (Lefrancq, 2014).

Ruissellement

Le ruissellement est une lame d'eau à la surface du sol qui s'écoule par effet gravitaire en dehors du réseau hydrographique permanent (Comité National Français des Sciences Hydrologiques, 2003). Les transferts de l'eau sur le sol suivent des cheminements parfois complexes et s'opèrent le long d'axes d'écoulements, qu'ils soient naturels (thalwegs...) ou artificiels (drains agricoles, canalisations des eaux pluviales, voirie...) pour aboutir aux eaux de surface. Le ruissellement est un facteur d'érosion des sols et de pollutions diffuses des eaux de surface (Poulard et al., 2015). En effet, les eaux de ruissellement peuvent drainer une large gamme de contaminants dépendamment du contexte local (occupations du sol, activités anthropiques, sources de pollution, etc.) et de facteurs climatiques (Bale et al., 2017; Burant et al., 2018; Revitt et al., 2014), et contribuent à impacter la qualité des rivières (Wang et al., 2017). Le transport des pesticides vers les rivières a été particulièrement étudié du fait de la proximité entre les zones traitées, les eaux de surface pour l'irrigation

et les connexions possibles entre ces deux espaces. Les surfaces agricoles traitées aux pesticides peuvent, en fonction des conditions climatiques et des types de culture, être qualifiées de « sources critiques de pollution », c'est-à-dire contribuant à l'export de pesticides hors de la parcelle via le ruissellement (Doppler et al., 2014). La littérature démontre que ce processus peut être majeur parmi les autres processus de transfert de la contamination vers les rivières (Zhang et al., 2018).

La contamination des rivières via le ruissellement a été mise en évidence en milieu rural (Dabrowski et al., 2002; Dabrowski and Balderacchi, 2013; Lennartz et al., 1997), mais aussi en milieu urbain (Blanchoud et al., 2007, 2004), même si les usages de pesticides sont différents en ville (tournés vers les usages domestiques, l'entretien des jardins et des espaces verts, etc.). L'aménagement des rivières a été identifié comme ayant un rôle sur le transfert des pesticides par ruissellement, qui peut être limité par la végétalisation des berges par exemple (Carluer et al., 2017; Clément et al., 2000).

Dérive

La dérive est spécifique aux pesticides appliqués par pulvérisation ; elle est normalement limitée par la présence de certains adjuvants. Le phénomène de dérive correspond donc au mouvement en fonction du vent du nuage de gouttelettes au-delà de la zone cible traitée (Stephenson et al., 2006). Les conditions environnementales et météorologiques (vent, température), ainsi que la technique de pulvérisation (pulvérisation avec flux dirigé ou multidirectionnelle) et le type de culture influencent la dérive. Elle constitue une perte en termes de traitement et une source de contamination de l'atmosphère (Hilz and Vermeer, 2013). Cette dérive peut correspondre à une perte de 1% à 75% en pesticides dans l'atmosphère (Barbash, 2014). La dérive des pesticides induit une action contre des organismes non ciblés et constitue une problématique professionnelle et environnementale (Gil and Sinfort, 2005; Hilz and Vermeer, 2013).

Volatilisation

La volatilisation est l'évaporation des pesticides pendant et après leur application (Stephenson et al., 2006). La volatilisation se fait majoritairement à partir des cultures traitées et du sol (Lichiheb et al., 2015). Elle est conditionnée par la constante de Henry et la pression de vapeur; ainsi que par les conditions météorologiques (température, humidité, ensoleillement) (L. Chen et al., 2017). La pression de vapeur saturante caractérise l'équilibre d'un pesticide avec sa phase condensée pure (liquide ou solide). Elle permet de déterminer la répartition du pesticide entre les phases gazeuse et particulaire. La constante de Henry (H) (Équation 3) traduit quant à elle l'équilibre du pesticide entre les phases aqueuse et gazeuse. Elle correspond au coefficient de partage air-eau. Plus H est élevée, plus le pesticide aura tendance à se retrouver en phase gazeuse.

Équation 3 : Constante de Henry (H)

$$H = \text{pression de vapeur} / \text{fraction molaire dans l'eau}$$

Les pesticides peuvent être volatilisés dans l'atmosphère, être transportés puis être déposés par les précipitations (dépôt humide) et les gaz ou les particules (dépôt sec), pour ensuite atteindre les eaux de surface et les eaux souterraines. Plusieurs études démontrent qu'une grande partie (50% à 90%) des pesticides appliqués pourrait être perdue via la volatilisation (Barbash, 2014). La contamination peut s'étendre alors sur de grandes distances, comme les organochlorés quantifiés en Arctique (Zhang et al., 2015). Le DDT et le lindane peuvent se retrouver à 5 km de leur source d'émission. L'isomère alpha de l'hexachlorobenzène (HCB) peut se volatiliser de la surface du sol dans la troposphère et être transporté sur de grandes distances sans que sa composition chimique soit modifiée (Bailey, 2001; Barber et al., 2005). Sous sa forme particulaire, il peut être précipité via les pluies dans le compartiment eau où il se stocke dans les sédiments. Les différentes formes de l'eau (neige, lac, rivière) peuvent être polluées (Mast et al., 2007).

Bioaccumulation

Le coefficient de partage octanol-eau (Kow) conditionne l'affinité des pesticides avec des matrices apolaires. Il correspond au ratio à l'équilibre entre les concentrations de pesticide dissous dans une phase de n-octanol et une phase aqueuse (Équation 4) et est exprimé sous la forme du log base 10 (Zacharia and Tano, 2011).

Équation 4 : Coefficient de partage octanol-eau (Kow)

$Kow = \frac{\text{Concentration du pesticide dans le n-octanol}}{\text{Concentration du pesticide dans l'eau}}$
--

S'il est élevé, la molécule aura tendance à s'accumuler dans les sédiments et le tissu adipeux des organismes vivants. En fonction des espèces et leur capacité à métaboliser les xénobiotiques*, la bioaccumulation conduit au stockage des xénobiotiques avec une possibilité de biomagnification le long de la chaîne alimentaire (F. Chen et al., 2017).

Tableau 4 : Synthèse des réactions physico-chimiques conditionnant les transferts de pesticides dans l'environnement

Réactions	Paramètres physico-chimiques associés	Conséquences sur le devenir du pesticide dans les compartiments environnementaux	Références
Adsorption/désorption des pesticides sur des sites de sorption Interactions de type van der Waals, liaison hydrogène, liaison apolaire, complexation, échanges d'ions	$Kd = \frac{\text{Concentration adsorbée}}{\text{Concentration dissoute}}$ $Koc = \frac{Kd}{foc}$ Cinétiques d'adsorption selon les isothermes de Langmuir, Freundlich et Henry	Adsorption sur le sol, les sédiments, les particules en suspension dans l'eau ou dans l'air Stockage dans le sol ou les sédiments Relargage à partir des sédiments dans la colonne d'eau Transferts lors de l'érosion par ruissellement Dérive, dépôt humide ou sec	(Alfonso et al., 2017; Bollag et al., 1992; Calvet, 2005)
Volatilisation	Pression de vapeur P de vapeur < 10 ⁻⁴ Pa : pesticide semi-volatile P de vapeur > 10 ⁻⁴ Pa : pesticide volatil Constante de Henry $H = \frac{\text{Pression de vapeur}}{\text{Fraction molaire dans l'eau}}$	Volatilisation depuis les plantes traitées, le sol et les eaux de surface Adsorption sur les particules de l'air Dérive, dépôt humide ou sec	(Bedos et al., 2002; Lichiheb et al., 2016)
Bioaccumulation dans les tissus gras Accumulation dans les sédiments	$Kow = \frac{\text{Concentration pesticide n - octanol}}{\text{Concentration pesticide eau}}$ Log Kow < 3 : pesticide polaire 3 ≤ Log Kow ≤ 7 : pesticide modérément polaire Log Kow > 7 : pesticide apolaire	Métabolisation et élimination par les organismes aquatique Accumulation dans les tissus adipeux des organismes vivants Accumulation dans les sédiments Biomagnification, toxicité	(Buah-Kwofie et al., 2017; Zacharia and Tano, 2011)

I.3.1.2. Dégradation environnementale

Une fois dans les compartiments environnementaux, les pesticides subissent des modifications aboutissant à des produits de dégradation par des processus abiotiques (hydrolyse, photolyse) et biotique (biodégradation). La dégradation environnementale est responsable de l'atténuation des concentrations en pesticides (molécules mères) et de la genèse de produits de dégradation (Grandcoin et al., 2017). La dégradation ultime des pesticides correspond à des composés minéraux (CO_2 , H_2O , HCl , SO_2 , etc.). En fonction du temps de demi-vie (DT50) d'une molécule, il est possible de prévoir sa persistance dans l'environnement. La DT50 correspond au temps nécessaire à la dégradation de la moitié de la substance. Elle est caractéristique de chaque molécule et de chaque type de dégradation (Calvet, 2005).

La photolyse se réalise dans le milieu aquatique en fonction des conditions d'ensoleillement, du pH et de la turbidité du milieu. De façon directe (absorption des photons) ou indirecte (réactions avec radicaux oxydants), la photolyse casse des liaisons covalentes entre les groupements chimiques. Par exemple, en présence de matière organique dissoute dans les zones humides, l'acétochlore est dégradé par les radicaux OH créés par l'action de l'irradiation UV sur la matière organique. Cette réaction est favorisée par la diminution du pH (Yuan et al., 2018). La photolyse directe s'exerce sur des molécules avec des groupements chimiques photosensibles, les groupements chromophores (fonctions carbonyles, thiocarbonyle et nitro), comme c'est le cas pour le diuron par exemple (Jirkovský et al., 1997; Tixier et al., 2001).

L'hydrolyse, dépendante du pH, correspond à la cassure d'une liaison covalente par fixation d'une molécule d'eau, ce qui a pour effet de décomposer la substance active en remplaçant un atome ou un groupement d'atomes par un groupe hydroxyle. Elle est catalysée par des enzymes microbiennes ou par des métaux en solution (état d'oxydation +II du cuivre, plomb, fer, etc.). La matière organique (acides humiques, acides fulviques) influence l'hydrolyse en modifiant le pH en solution (Calvet, 2005; Diop, 2013).

La biodégradation fait intervenir des enzymes de micro-organismes (bactéries, champignons, algues, protozoaires) pour dégrader les pesticides. Certaines zones sont favorables aux biodégradations, comme l'interface entre l'eau et les sédiments et les zones humides, en fonction de l'humidité, de la température et de la disponibilité en nutriments (Wilkinson et al., 2017). Les enzymes ont aussi un rôle important dans le transport, la diffusion intracellulaire, les liaisons, les réactions avec les cofacteurs et le relargage des produits de transformation. Récemment, il a été démontré que la présence d'antibiotiques (oxytétracycline) sur les sols issus de l'épandage de fumier peut limiter la biodégradation des herbicides (atrazine, simazine, terbuthylazine) et augmenter leur persistance dans les sols, mettant en évidence que la présence combinée de plusieurs contaminants influe sur leur devenir (Jiang et al., 2018).

A titre d'exemple, le Tableau 5 illustre la variabilité des phénomènes de dégradation pour trois pesticides aux propriétés physico-chimiques très différentes : l'atrazine, un herbicide polaire ; le chlorpyrifos-méthyl, un insecticide apolaire et très peu soluble dans l'eau et le DDT, un insecticide organochloré qui s'adsorbe sur les sols. Les DT50 pour chacun des processus peuvent varier de quelques jours à plusieurs années. Des pesticides très apolaires comme le DDT sont stockés dans les sols où ils sont très peu biodégradés et peuvent persister très longtemps. Au contraire, le chlorpyrifos-méthyl est susceptible d'être dégradée relativement rapidement par photolyse dans les eaux de surface. L'atrazine est relativement plus mobile mais plutôt persistente avec une DT50 par photolyse de 335 jours, par exemple.

Tableau 5: Temps de demi-vie et produits de dégradation principaux de l'atrazine, du chlorpyriphos-méthyl et du DDT

Pesticides	Atrazine		Chlorpyriphos-méthyl		DDT	
Propriétés physico-chimiques*	log Kow = 2,5 Koc = 100 Solubilité** = 35,00 mg/L H = 1,500.10 ⁻⁴		log Kow = 4 Koc = 4645 Solubilité** = 2,74 mg/L H = 0,235		log Kow = 6,91 Koc = 151000 Solubilité** = 0,06 mg/L H = 8,430.10 ⁻¹	
	DT50* (j)	Produits de dégradation***	DT50* (j)	Produits de dégradation***	DT50*	Produits de dégradation
Photolyse aqueuse (exposition à la lumière artificielle)	335	2-HO-DEA 2-HO-DIA DIA Hydroxyatrazine	1,8-9	3,5,6-trichloro-2-pyridinol	Pas une voie de dégradation majeure	DDE, DDD (Burrows et al., 2002)
Hydrolyse à 20°C, pH=7	86		21		4 mois en pH acide ou alcalin	
Biodégradation (sol, aérobie)	75		12		6200 jours	

* Données issues des bases de données SIRIS-Pesticides, Pesticide Properties Database (PPDB) (Université de Hertfordshire) et PubChem (US National Library of Medicine) ¹⁰

** Solubilité dans l'eau à 25°C

*** Principaux produits de dégradation

DEA : Déséthylatrazine

DIA : Désiopropyl atrazine

DDD : Dichlorodiphényldichloroethane

DDE : Dichlorodiphényldichloroéthylène

Malgré les difficultés analytiques qui peuvent être rencontrées pour analyser les produits de dégradation (Lefrancq, 2014), ceux-ci peuvent être toxiques ou présenter des comportements différents des molécules mères.

Par exemple, lors de l'étude de la photodégradation en conditions de laboratoire (photocatalyse) dans une matrice d'eau environnementale, l'atrazine était plus rapidement dégradée (DT50=5-11 min) que son sous-produit la DEA (DT50=19-26 min) (Peñuela and Barceló, 2000). L'hydroxyatrazine est moins soluble dans l'eau (5,9 mg/L) que l'atrazine (35 mg/L) et s'adsorbe plutôt sur les sols puis est transportée dans les eaux souterraines (Barbash, 2014). Les sous-produits de l'acétochlore sont eux plus résistants à la photodégradation (Sándor, 1994). En comparant les concentrations efficaces médianes (EC50¹¹), le 3,4-dichloroaniline, produit de dégradation du diuron, est plus toxique pour les niveaux trophiques des invertébrés (EC50=0,16 mg/L) et des poissons (EC50=1,94 mg/L) que le diuron (EC50 Invertébrés=1,4 mg/L ; EC50 Poissons=6,7 mg/L) (données INERIS-Substances¹²).

1.3.2. Méthodes d'évaluation du devenir des pesticides

Les études en laboratoire consacrées aux processus de transfert et de dégradation ne peuvent se focaliser que sur un nombre limité de molécules et de processus. Par exemple, des études sur la biodégradation des organophosphorés (Deng et al., 2015), l'hydrolyse et la photolyse de phénylurées (Farran and Ruiz, 2004) ou le rôle de la composition de la matière organique du sol sur la sorption du diuron (Smernik and Kookana, 2015) permettent de bien comprendre les processus mis en jeu, sans toutefois pouvoir appréhender leur simultanéité dans le milieu naturel. En effet, le devenir des pesticides dans les eaux de surface et les eaux souterraines est conditionné par sa répartition spatio-temporelle (Figure 4) (Colin, 2000; Lefrancq, 2014; Macary, 2013; Thiollet-Scholtus, 2004).

¹⁰ SIRIS-Pesticides : <https://siris-pesticides.ineris.fr/accueil> , PPDB:

<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm> et PubChem : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

¹¹ EC50 : Concentration d'un composé où 50% de l'effet maximal est observé sur une courbe dose-réponse

¹² INERIS-Substances : <https://substances.ineris.fr/fr/>

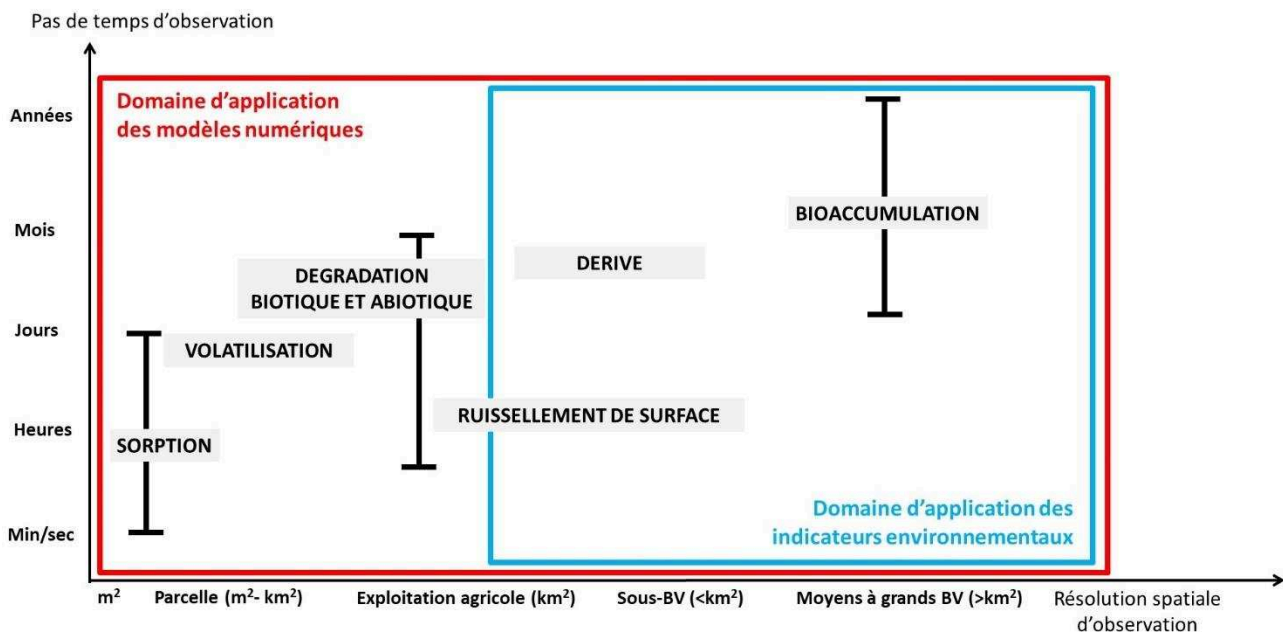


Figure 4 : Variations spatio-temporelles des échelles d'observation des processus de transfert de pesticides, et domaines d'application des modèles numériques et des indicateurs environnementaux (adapté de (Colin, 2000) ; (Bedos et al., 2002; Buah-Kwofie et al., 2017; Hilz and Vermeer, 2013; Macary, 2013; Poulard et al., 2015; Wauchope et al., 2002))

La sorption est étudiée au niveau de plusieurs horizons de sol et la durée peut s'échelonner jusqu'à plusieurs jours (Wauchope et al., 2002). La volatilisation à partir des cultures (mais aussi des eaux de surface) peut s'opérer jusqu'à plusieurs jours après l'application des pesticides (Bedos et al., 2002). Le ruissellement de surface s'observe dès les premières minutes de pluie jusqu'à plusieurs heures (Poulard et al., 2015). La dérive est un phénomène large qui peut se dérouler jusqu'à plusieurs kilomètres et plusieurs semaines après l'application (Hilz and Vermeer, 2013). La bioaccumulation s'opère en plusieurs jours, voire plusieurs années, d'un organisme à la chaîne alimentaire (Buah-Kwofie et al., 2017).

Au niveau spatial, le devenir des pesticides peut être appréhendé aux échelles de la parcelle (Marín-Benito et al., 2018), de l'exploitation agricole (Lennartz et al., 1997), du petit bassin versant (Camenzuli et al., 2012) ou à l'échelle de régions plus larges (Ouedraogo et al., 2016), en fonction des objectifs de l'étude. Au niveau de l'interface plante-sol-air, les mécanismes d'internalisation, de volatilisation ou d'infiltration peuvent être étudiés (Jarvis, 1995; Juraske et al., 2009; Lichiheb et al., 2016). Parfois, des parcelles expérimentales sont élaborées, sur lesquelles les bilans hydriques sont connus et où les paramètres sont partiellement maîtrisés, afin d'étudier le devenir des pesticides à partir de la source de contamination, au niveau de la plante, du sol et de la zone racinaire. Plus largement, l'échelle de l'exploitation agricole combine plusieurs parcelles et sous unités hydrologiques pour prendre en compte les transferts par ruissellement et les contributions des pratiques agricoles aux flux de contaminants aux exutoires (Moussa et al., 2010). L'échelle de l'unité hydrologique ou du bassin versant permet de rendre compte de l'impact de l'hétérogénéité du milieu (topographie, occupation du sol, etc.). Les transferts peuvent aussi être étudiés à l'échelle de zones définies par des gestionnaires et des décideurs afin de pouvoir modifier les pratiques et les impacts sur l'environnement (Bellec et al., 2013).

L'échelle temporelle détermine les processus à étudier. De l'ordre de quelques minutes, elle permet d'appréhender l'impact physique du sol sur l'eau, comme l'érosion (Shi et al., 2011). Le devenir physico-chimique des pesticides s'évalue de l'heure à la journée, de même que des flux de contaminants à l'exutoire d'un bassin, les transferts particuliers par érosion des sols, la biotransformation et le transfert en subsurface vers les aquifères, par exemple. Des périodes plus longues (année, cycle culture, etc.) permettent de dresser des bilans plus globaux ou d'évaluer des changements de pratiques agricoles sur le long terme (Boithias, 2012).

Ainsi, différentes méthodes ont été développées afin de rendre compte des transferts de pesticides dans les compartiments environnementaux (air, eau, sol), de comprendre le fonctionnement hydro(géo)logique des hydrosystèmes et d'effectuer des évaluations agri-environnementales, i.e. de prédire les impacts de pratiques agricoles (occupations des sols, aménagements, travail de la terre, utilisation d'intrants, etc.) sur la qualité de l'eau en fonction de différents scénarios (Wohlfahrt et al., 2010).

Les modèles doivent être paramétrés, calibrés et validés. La fiabilité des résultats est évaluée par des critères de validation. Des analyses de sensibilité permettent de les améliorer. L'idéal est que les résultats soient validés par des études de terrain. Tous les types de modèle conduisent à des incertitudes, liées à leur construction ou aux incertitudes des données d'entrée (mesures sur site, variabilités spatio-temporelles, incapacité du modèle à représenter l'ensemble des processus en jeu, etc.). L'avantage des modèles stochastiques est qu'ils expriment la valeur de cette incertitude (Borah and Bera, 2003).

Une multitude de méthodologies a été développée depuis la fin des années 1970 (Payraudeau and Gregoire, 2012). Elles peuvent être réparties en différentes catégories : les modèles numériques, les indicateurs agri-environnementaux, les méthodes multicritère et les approches spatialisées. La suite de cette partie s'attache donc à donner une vue d'ensemble des approches et des finalités existantes sur ces méthodes d'évaluation des transferts de pesticides vers le milieu aquatique, ainsi que quelques applications (Figure 4 et Tableau 6).

I.3.2.1. Modélisation numérique

Définition, classifications et principes généraux

Un modèle numérique est une simplification de la réalité, retranscrite dans ses grandes caractéristiques afin de répondre à un ou des objectifs précis. Il s'agit d'une représentation théorique et simplifiée d'un système, comportant une structure définie, la formulation de lois et d'hypothèses qui relient les données d'entrée au données de sorties, ainsi que les constantes ou les variables qui entrent en jeu dans ces relations (Castany and Margat, 1977).

Les modèles numériques permettent de produire des données quantitatives relatives à la mobilité, à la persistance et aux quantités (exprimées en concentrations ou en flux) de pesticides dans l'eau et le sol selon des contextes hydrologiques ou hydrogéologiques particuliers. De façon générale, les modèles numériques relatifs aux transferts des contaminations prennent la forme de modules complémentaires à un modèle hydrologique ou hydrogéologique (Beckers and Degré, 2011).

Les modèles numériques peuvent être classés selon différentes approches : qualitative ou quantitative, déterministe ou stochastique, empirique ou mécaniste, dynamique ou statique, analytique ou numérique. Cette typologie peut être complétée en fonction de leur discrétisation spatiale (modèles globaux, distribués ou semi-distribués) et de leur résolution temporelle (continue ou événementielle) (Beckers and Degré, 2011; Macary et al., 2014). En particulier, les modèles empiriques se fondent sur des processus fondamentaux simplifiés du cycle de l'eau et du devenir environnemental des pesticides. Ils fonctionnent comme une « boîte noire » en ne prenant en compte que les relations entre les flux d'entrée et de sortie. Le cycle de l'eau est divisé en plusieurs « réservoirs » qui ont un fonctionnement homogène et qui sont connectés entre eux (Beckers and Degré, 2011; Payraudeau and Gregoire, 2012). Les modèles mécanistes ou « à base physique » sont décrits par des équations mathématiques et physiques pour reproduire les processus fondamentaux d'hydrologie (loi de Darcy*, équations de Richards*, de Saint-Venant* etc.), de transfert de masse (loi de Fick) ou de réactions physico-chimiques (équations de minéralisation, d'oxydo-réduction, etc.) Ils permettent de simuler l'état d'un système en chaque point et à chaque pas de temps définis. Ils nécessitent une quantité importante de données, ce qui peut constituer un facteur limitant de leur utilisation et/ou pour l'interprétation des résultats (Philippe, 2011). Parfois, comme le modèle SWAT (Soil Water Assessment Tool), la modélisation est à la fois empirique et conceptuelle. Les modèles numériques doivent être « calés ». Pour cela, les variables des équations ou les paramètres doivent être ajustées pour que les sorties soient aussi proches que possible des valeurs observées.

La spécificité des données disponibles (sites expérimentaux, sites peu instrumentés, densité spatiale et/ou temporelle) et les objectifs de la modélisation (études des crues, analyse des étiages, évaluation des débits annuels, etc.) contraignent le choix du modèle (global/semi-distribué/distribué ; empirique/à base physique) et son évaluation (choix de la fonction critère).

L'optimisation des paramètres d'un modèle inclut les procédures de calibration et de validation de variables simulées à partir des données observées.

La performance des modèles numériques est évaluée grâce à un choix de fonctions critères (moyenne quadratique (Root Mean Square, RMS), critère de Nash (Nash-Sutcliffe model Efficiency, NSE), coefficient de

détermination R^2 , Kling and Gupta efficiency (KGE)) ou de fonctions multicritères calculées sur des variables de sorties d'un modèle défini (débits de pointes, hydrogramme, volume écoulé, etc.)

Le risque d'équifinalité (même performance d'un modèle pour des paramétrisations différentes) augmente avec la complexité des modèles. Le principe de parcimonie dans le choix et l'élaboration de modèle permet de limiter ce risque, c'est-à-dire que la limitation du nombre de paramètres engendre une phase de calibration/validation moins fastidieuse et limite l'équifinalité (Moussa and Cheviron, 2015).

Objectifs, avantages et limites

L'objectif de la modélisation conditionne le choix du modèle (Beckers and Degré, 2011; Borah and Bera, 2003). Dans le cadre des transferts de pesticides ils peuvent répondre aux objectifs généraux suivants :

- obtenir des données quantitatives de transfert de pesticides pour comprendre le fonctionnement d'un hydrosystème ;
- obtenir des données quantitatives sur le comportement d'un pesticide dans les compartiments environnementaux ;
- évaluer les impacts de pratiques agricoles en cours sur la qualité de l'eau ;
- évaluer les impacts de changements de pratiques agricoles sur le long terme.

Ils peuvent permettre de prédire des comportements de pesticides sans avoir forcément recours à des mesures chimiques in situ, de simuler des scénarios en prenant en compte des données réelles disponibles (concentrations, mesures de gestion agricole, etc.). Ils se révèlent être des outils efficaces pour la gestion de la qualité de la ressource en eau. Certains d'entre eux sont reconnus comme des aides à la prise de décision et aux respects des réglementations. Par exemple, MACRO est utilisé pour simuler le comportement des pesticides en milieu macroporeux (Tableau 6), et en particulier prédire le potentiel de lessivage des substances actives (FOCUS, 2000)¹³. Le devenir des pesticides peut être inclus dans les évaluations de risque participant aux processus d'homologation des produits phytosanitaires dans l'Union Européenne¹⁴.

Plusieurs limites dans l'utilisation des modèles peuvent être évoquées. Ils nécessitent des données d'entrée nombreuses, en particulier pour les modèles mécanistes, qui ne sont pas toujours accessibles ou sont incertaines. Les modèles peuvent ne pas prendre en compte certains facteurs environnementaux comme les zones humides, la nature des berges, la présence de ripisylve ou de haies entre les parcelles par exemple, jouant pourtant un rôle important dans les transferts d'eau. Ils sont très sensibles à la calibration. En particulier, les paramètres liés à l'érosion et aux concentrations en pesticides sont souvent peu connus (Colin, 2000). Le recours à des tables de données peut pallier à ce manque mais n'assure pas forcément une représentativité du contexte local. Enfin, leur utilisation peut se révéler ardue pour les non spécialistes (Colin, 2000; Macary, 2013; Wohlfahrt, 2008).

Quelques exemples de modèles numériques

Afin d'illustrer la variété des applications en modélisation numérique (des centaines de modèles existent), il a été choisi de présenter quelques exemples qui recouvrent plusieurs échelles spatio-temporelles et plusieurs objectifs. Ainsi, les modèles à l'échelle de la parcelle de type déterministe (MACRO) et stochastique (AgriFlux-PestiFlux), à l'échelle d'unité hydrologique ou de bassins versants (Modélisation Hydrologique Spatialisée des AgroSystèmes (MHYDAS) ; SWAT) et d'approche orientée gestionnaire (SACADEAU) couramment utilisés et en cours de développement sont présentés.

MACRO (Jarvis, 1995) est un modèle unidimensionnel qui permet de simuler les transports de pesticides en milieu macroporeux en régime transitoire, de la zone racinaire aux eaux souterraines, à l'échelle de la parcelle. Le milieu physique est divisé en micropores et en macropores, ces derniers pouvant être créés après gonflement puis retrait des argiles, par le passage de vers de terre ou par la mort de racines par exemple. Les transferts d'eau et donc les mouvements et les échanges de pesticides se font différemment en fonction du milieu microporeux et du milieu macroporeux. Pour le modèle MACRO, les mouvements de pesticides sont décrits par des équations de convection-dispersion, leur sorption est représentée par l'isotherme de Freundlich et leur

¹³ FOCUS : <https://esdac.jrc.ec.europa.eu/projects/focus-dg-sante>

¹⁴ (Regulation (EC) No 1107/2009 of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 concerning the placing of plant protection products on the market and repealing Council Directives 79/117/EEC and 91/414/EEC, 2009)

dégradation suit une cinétique de premier ordre. Les sorties du modèle sont des flux de pesticides pour une situation climatique et pour un type de sol particuliers. Le modèle MACRO peut être combiné à au modèle Simulateur mulTIdisciplinaire pour les Cultures Standard (STICS) (Brisson et al., 2009), un modèle de pratiques culturales qui prend en compte les systèmes de culture en fonction des conditions pédoclimatiques, afin d'identifier les pratiques agricoles qui peuvent permettre de réduire les transferts de pesticides vers les eaux souterraines. Ainsi, la gestion des résidus organiques, le travail du sol, les pratiques de semis et les besoins en eau de la culture ont été identifiés comme les pratiques qui ont le plus d'effet sur le transfert d'eau et la lixiviation* des pesticides (Mamy et al., 2017).

AgriFlux-PestiFlux représente les mécanismes du devenir des pesticides dans le sol de manière conceptuelle en intégrant la variabilité spatiale des paramètres associés au transport et à l'atténuation de ces composés. Il s'agit donc d'un modèle mécaniste à approche stochastique, car les paramètres inclus dans le modèle sont représentés par les caractéristiques de leur distribution spatiale (moyenne et écart-type des valeurs). Chaque valeur est tirée aléatoirement avec la technique de Monte Carlo afin d'obtenir des distributions statistiques de valeurs, considérées comme représentative des conditions locales.

PestiFlux est le module consacré aux pesticides (Banton et al., 1997). Il comprend deux réservoirs¹⁵. Dans le premier réservoir, le pesticide peut être en solution et adsorbé sur un site d'adsorption par complexation avec la matière organique du sol. Dans le deuxième réservoir, le pesticide est en équilibre lent d'adsorption/désorption avec le premier réservoir. Les processus de volatilisation (pression de vapeur), de biodégradation (cinétique d'ordre 1), d'hydrolyse (cinétique d'ordre 1) de lessivage, de drainage entre le premier réservoir et l'extérieur du profil de sol, et de ruissellement sont pris en compte dans les équilibres de chaque réservoir. PestiFlux fonctionne en boucle pour tous les pesticides et leurs produits de dégradation. Les résultats sont présentés sous forme de flux de pesticides en fonction du temps dans le profil de sol.

Des analyses de métolachlor dans le système de drainage de sols dans l'Est de la France comparée à la simulation des concentrations avec AgriFlux ont révélé que la macroporosité dans les sols argileux et les cinétiques de sorption étaient les facteurs qui influençaient le plus le transport du métolachlor (Novak et al., 2003).

MHYDAS a été développé pour comprendre les processus hydrologiques sur des bassins versants agricoles et pour prédire les effets des occupations du sol et des pratiques agricoles sur les contaminations de l'eau, en permettant de mettre en place différents scénarios (Moussa et al., 2002). Il est basé sur les événements pluie-ruissellement, et peut aussi être mis en place sur plusieurs années. Le bassin versant est divisé en une multitude d'unités de réponse hydrologique qui sont homogènes en termes d'occupation du sol, de pente et de type de sol (Hydrological Response Unit, HRU). Les HRU sont reliées par un drain, en prenant en compte la topographie du site. Un module permet d'intégrer les composantes « pesticides » et « érosion » au phénomène de ruissellement. Les sorties sont constituées par les flux de pesticides à l'exutoire de chaque HRU (Louchart et al., 2001). En couplant MHYDAS avec un modèle de type décisionnel (DHIVINE) dans ses travaux de thèse, Pare (Pare, 2011) a permis de représenter des itinéraires techniques* de pratiques agricoles à l'échelle de la parcelle et de l'exploitation toute entière, en mettant en avant la distribution spatiale et la dynamique de l'infiltrabilité à l'échelle du bassin versant, en fonction des états de surface du sol (Pare, 2011).

SWAT permet de modéliser le transfert de pesticides en phases dissoute et particulaire, à l'échelle de bassins versants pouvant atteindre plusieurs milliers de km² (Arnold et al., 1998). Il se situe entre le modèle conceptuel et le modèle mécaniste, car il est à la fois divisé en réservoirs et il prend en compte les équations physiques qui régissent le devenir environnemental des pesticides. Le bassin versant est divisé en HRU et le cycle de l'eau est simplifié en réservoirs. Un bilan hydrique est effectué sur chaque réservoir, puis une composante de transfert les relie à un exutoire. La modélisation est réalisée en mode continu, à l'échelle journalière (Borah and Bera, 2003). Concernant le module « pesticides », les processus qui conditionnent le devenir des pesticides à l'interface air-plante (volatilisation, dégradation, lessivage), dans le sol (dégradation, lessivage), lors du transfert entre une HRU et la rivière (ruissellement de surface, ruissellement de sub-surface), dans le lit sédimentaire (dégradation, mise en suspension, diffusion, enfouissement) et dans la rivière (dégradation, volatilisation, déposition) sont pris en compte, comme décrit par (Boithias, 2012). Une base de données des caractéristiques physico-chimiques des pesticides est disponible dans le module afin de calculer les équations régissant ces processus.

¹⁵ Bien que le terme « réservoir » soit utilisé dans ce modèle, AgriFlux est bien un modèle mécaniste et non conceptuel.

La gestion de l'occupation du sol, les rotations de cultures, le labour et le moment d'application des pesticides sont pris en compte dans SWAT, permettant ainsi l'analyse des effets à long terme de changements de pratiques agricoles (Neitsch et al., 2011). Par exemple, appliqué sur le bassin agricole de la Save (Garonne, France) sur la période 1998-2008, Boithias (Boithias, 2012) a mis en évidence qu'entre 52% et 62% de pesticides (métholachlor et trifluralin) ont été exportés en période de crue, avec des flux variant de 0,01 kg à 2,3 kg par an. En particulier, la limite de 0,5 µg/L a été dépassée durant 24 jours sur cette période. Les transferts de pesticides se sont effectués surtout par ruissellement, et, en phase dissoute, ces deux pesticides sont corrélés aux flux de matières en suspension. Selon les prédictions du modèle, des pratiques agricoles ciblées peuvent alors être proposées.

SACADEAU¹⁶ a été construit pour proposer un outil d'aide à la décision pour les gestionnaires de bassins versants agricoles de taille moyenne (10 km² à 50 km²) avec une résolution journalière et fonctionnant par événement pluvieux (Gascuel-Oudou et al., 2009). Il est précisément adapté à des régions tempérées et des cultures de maïs. Il combine plusieurs modules : un modèle biophysique pour les transferts d'herbicides (proche du modèle STREAM (Cerdan et al., 2002), voir II.4.2.), un module climatique, un module sur les pratiques agricoles et un module spatial sous le logiciel de Système d'Information Géographie (SIG) ArcGIS. Il prend en compte les voies de circulation des chemins de l'eau en fonction de la topographie et de l'état du sol, pour simuler des flux d'eau et les transports de pesticides par pixel. La simulation repose sur un arbre de décision après des jugements d'experts, à partir de mesures de terrain sur une région précise.

Le débit aux exutoires est considéré comme un facteur de dilution des quantités de pesticides. Les processus de sorption et de dégradation sont pris en compte. Les résultats permettent de connaître des concentrations et des flux de pesticides dans les écoulements de surface ainsi que les quantités de pesticides qui peuvent atteindre les eaux souterraines. Ils sont exprimés sous forme de cartes qui indiquent l'évolution des contaminations jour après jour pour différents événements de pluie. Gascuel-Oudou et al. (Gascuel-Oudou et al., 2009) ont appliqué ce modèle à un bassin versant de 15 km² dans l'ouest de la France et ont ainsi pu identifier quelles parcelles contribuaient le plus au ruissellement de surface et à la contamination des rivières, en fonction du temps et de trois événements différents de pluie. Les aires où les herbicides sont appliqués ne contribuent pas au ruissellement ; par contre, les herbicides sont susceptibles de s'infiltrer dans le sol.

1.3.2.2. Indicateurs environnementaux

Les indicateurs environnementaux représentent un moyen indirect de mesurer ou de modéliser un phénomène. Ils se basent sur le modèle « Pression-Etat-Réponse » reposant sur la notion de causalité comme décrit dans la thèse de Colin (Colin, 2000). Dans le contexte de l'étude, l'activité agricole exerce une pression sur le milieu aquatique par l'introduction de pesticides. Les décideurs politiques et les gestionnaires de l'environnement mettent en place des mesures pour limiter ces pressions. Les indicateurs de réponse se positionnent donc comme un outil d'aide à la décision et à l'information sur ces pressions, tandis que les indicateurs de pression aident à la compréhension des phénomènes.

Leur développement s'est positionné comme une alternative aux mesures sur site et aux modèles numériques dont la faisabilité, la masse de données requise et les processus complexes peuvent constituer un frein à leur accès et à leur application. Ils répondent au besoin d'évaluation environnementale des pratiques agricoles, tout en proposant des outils aisément utilisables (Bockstaller et al., 2008; Thiollot-Scholtus, 2004).

Tout comme les modèles numériques, l'objectif conditionne le choix de l'indicateur ou de la méthode d'évaluation, face à la multitude d'outils disponibles (Payraudeau and Gregoire, 2012; Reus et al., 2002; Riley, 2001).

Les indicateurs peuvent être classés selon un gradient de complexité croissante (Bockstaller et al., 2015; Pierlot et al., 2017). Les plus simples prennent en compte la quantité d'un pesticide utilisé, afin de décrire l'évolution de son utilisation. Par exemple, l'Indice de Fréquence de Traitement (IFT) prend en compte la dose de pesticide appliquée sur une surface agricole (Brunet et al., 2008). La méthode Système d'Intégration des Risques par Interaction des Scores pour les Pesticides (SIRIS-Pesticides) (Vaillant et al., 1995) combine la dose aux propriétés physico-chimiques de la molécule pour estimer les transferts dans les eaux souterraines et de surface.

¹⁶ Interface SACADEAU : <http://www.irisa.fr/dream/SACADEAU/index.html>

Des indicateurs plus complexes et composites prennent en compte les données environnementales dans la prédication du risque de contamination par les pesticides, comme I-Phy de la méthode Indigo®.

Leur construction repose sur la définition d'hypothèses (échelles de travail, structure, mode de calcul) et leur résultat se réfère toujours à une norme ou valeur scientifique issue de travail d'experts, ou encore à des seuils. Leurs résultats s'expriment de façon quantitative, sous la forme de score (rang) ou encore de classes (Thiollet-Scholus, 2004).

Pierlot et al. (Pierlot et al., 2017) ont évalué la qualité prédictive de 26 indicateurs représentatifs de l'ensemble des indicateurs existants de complexité croissante, englobant ceux qui ne considèrent que la dose de substance active à ceux qui incluent des pratiques agricoles. Ils les ont comparés au modèle MACRO, en comparant leurs résultats à des mesures environnementales de pesticides. La période d'application et l'état hydrique du sol sont des paramètres actuellement peu pris en compte dans le développement des indicateurs et pourtant très importants en termes de transfert. Les indicateurs composites de type I-Phy sont plus appropriés à rendre compte des transferts de pesticides.

A titre d'exemple, la méthode multicritère SIRIS-Pesticides et l'indicateur I-Phy sont présentés.

Indicateur I-Phy (méthode Indigo® de l'INRA)

L'outil I-Phy appartient à la méthode Indigo® (INRA) qui propose 10 indicateurs thématiques pour évaluer les impacts des pratiques agricoles sur l'air, le sol, les eaux de surface et les eaux souterraines (Bockstaller and Girardin, 2006). I-Phy se positionne comme un outil d'aide à la décision pour limiter les impacts environnementaux des pratiques agricoles à l'échelle de la parcelle agricole.

La construction de l'indicateur repose sur la méthode mathématique de système expert à logique floue, dont la théorie a été développée par Zadeh (Zadeh, 1965). De façon synthétique, la logique floue permet de manipuler des valeurs de vérité intermédiaire entre le « complètement vrai » et le « complètement faux » afin de traiter les problèmes d'incertitude. Elle permet de manipuler des classes « vaguement définies ». En effet, les données relatives au devenir des pesticides sont relativement imprécises. Par exemple, si un ensemble est défini comme contenant des pesticides avec une demi-vie inférieure à 21 jours (peu persistant), les pesticides qui ont une demi-vie égale exactement de 21 jours ne peuvent être classés ni peu persistant ni persistant (van der Werf and Zimmer, 1998).

L'indicateur I-Phy peut être calculé pour les eaux de surface, les eaux souterraines et l'air en utilisant trois modules. Par exemple, le module « eaux de surface » comprend les variables relatives au ruissellement et à la dérive, à la couverture du sol, à la DT50, à la toxicité et à la Dose Journalière Admissible (DJA) du pesticide considéré. Ces variables sont classées en trois catégories : favorable pour l'environnement (F), défavorable (D) et dans une classe de transition liée à la logique floue (Bockstaller et al., 2008). Un degré d'appartenance à F et D leur est attribué selon des règles de décision qualitatives, compris entre 0 et 1. Ensuite, selon un arbre de décision, l'indicateur I-Phy est calculé en prenant en compte plusieurs hypothèses. La sensibilité du milieu (ruissellement, dérive) joue un rôle majeur dans le calcul de I-Phy. Le risque de contamination est limité par la couverture du sol et la persistance. I-Phy est basé sur la notion de risque. Pour les modules « eaux souterraines » et « air », les propriétés du pesticide prennent plus d'importance que le milieu. Enfin, les indicateurs intermédiaires calculés pour chaque module sont agrégés en classe de façon similaire aux variables. Ces classes sont croisées avec la dose de pesticide appliqué pour obtenir l'I-Phy final.

L'outil I-Phy est accessible aux professionnels agricoles via un moteur de calcul¹⁷. En fonction du type de culture (grandes cultures, viticulture, arboriculture), trois modules sont à remplir (sensibilité de la parcelle, conditions d'application et pesticides) afin d'obtenir un indice entre 0 et 10 (0 : risque maximal pour l'environnement, 10 : risque nul pour l'environnement). L'INRA recommande un indice de 7, qui d'après leurs considérations, présenterait un risque jugé « minimum » atteint de manière réalisable en appliquant des recommandations de production intégrée (cependant, cette dernière notion reste relativement floue).

Bien que la construction de l'indice ne prenne pas en compte le sol et les processus de sorption et de biodégradation par exemple, cet outil se révèle utile pour les agriculteurs, afin qu'ils puissent choisir quels

¹⁷ Utilisation de l'outil I-Phy de la méthode Indigo® de l'INRA : <http://www7.inra.fr/indigo/fra/demo.html>

traitements appliquer. L'indice est synthétique et modulaire, il est possible de l'affiner en fonction d'avis d'experts (van der Werf and Zimmer, 1998). Dans sa thèse, Thiollet-Scholtus (Thiollet-Scholtus, 2004) a repris le module « eaux de surface » en l'adaptant à l'échelle du bassin versant grâce à la construction d'un indice de connectivité parcellaire. Ce dernier permet de prendre en compte les zones tampons et les parcelles adjacentes et les caractéristiques hydrographiques du bassin versant dans la construction de l'indice I-Phy (renommé alors I-Phy-BVci).

Méthode multicritère SIRIS-Pesticides

La méthode Système d'Intégration des Risques par Interaction des Scores pour les Pesticides (SIRIS-Pesticides) est une méthode multicritère mathématique combinatoire de facteurs de risque de contamination des eaux par les pesticides (Pierre, 2006; Vaillant et al., 1995). Elle est disponible sous la forme d'un moteur de calcul développé par la société Geo-Hyd¹⁸. Elle permet de classer la potentialité des pesticides à être transférés vers les eaux de surface ou les eaux souterraines, en fonction des pratiques culturales et des propriétés physico-chimiques des pesticides.

Les pesticides sont classés en fonction de cinq critères : un critère d'usage (quantité de substance active utilisée sur un territoire ou combinaison de la dose et de la surface traitée) et quatre critères relatifs aux propriétés des substances actives (Koc, solubilité, hydrolyse, temps de demi-vie dans le sol). Lors de la dernière mise à jour en 2012, 645 substances actives phytosanitaires étaient répertoriées dans la base de données SIRIS-Pesticides. Après évaluation d'expert, une importance est attribuée aux critères (critère 1 > critère 2 > critère 3 > critère 4). Les valeurs de ces critères sont réparties en modalités en fonction de plusieurs seuils. Les critères sont de différente importance en fonction des eaux de surface ou des eaux souterraines. Par exemple, le Koc sera classé en critère 1 pour les eaux souterraines, tandis que les usages (dose, surface) seront classés en critère 1 pour les eaux de surface.

Ensuite, une méthode mathématique « hiérarchique de rang » possédant trois grands principes (Pierre, 2006) est mise en place. Le premier principe est d'établir un système d'inéquation entre les critères et leurs modalités, le deuxième principe est de déclasser par pénalisation et le troisième principe est d'établir des règles pour le calcul des pénalisations.

Les combinaisons des modalités sont réparties dans une grille de pénalités qui attribue un rang à chaque combinaison. Le rang est ensuite normalisé entre 0 et 100 pour pouvoir comparer les grilles de pénalités entre elles. Les rangs sont classés en potentiels de transfert pour les eaux souterraines et les eaux de surface.

Les limites de la méthode SIRIS-Pesticides sont qu'elle ne prend pas en compte les métabolites de pesticides dans sa base de données. Elle n'est pas applicable sur des surfaces non agricoles, elle est basée sur des processus de transfert très simplifié et ne permet donc pas de caractériser les expositions aux pesticides.

Néanmoins, Le Gall (Le Gall, 2007) a établi un retour d'expérience de la méthode SIRIS-Pesticides en comparant la classification SIRIS-Pesticides avec des mesures chimiques de terrain. Ils ont établi le taux de substances actives recherchées, détectées et quantifiées à des concentrations supérieures à 0,1 µg/L sur le nombre de substances actives dans la classification SIRIS-Pesticides. Il en résulte que la méthode permet bien de classer les pesticides qui sont détectés dans les eaux, et classe en priorité les substances dites préoccupantes (concentrations supérieures à 0,1 µg/L).

I.3.3.3. Approche cartographique des transferts de pesticides par ruissellement

La contribution importante du ruissellement dans le transfert de pesticides peut être modélisée à l'aide des outils de géomatique (SIG, télédétection, cartographie). D'après Colin (Colin, 2000), ils permettent l'analyse spatiale et statique d'un phénomène via la production de cartes qui identifient des zones sensibles ou des zones identifiées comme prioritaires. Dans le contexte d'étude, les zones sensibles représentent la capacité de certaines parcelles agricoles à produire du ruissellement, en fonction de leur topographie et de leur aménagement. La résolution temporelle est limitée à l'événement pluvieux (par exemple, zones à risque d'inondation après une crue). La construction se fait sur la base de la prise en compte de plusieurs facteurs responsables de la production et de transferts de polluants. Ils sont découpés en classes déterminées par avis d'expert, puis un indice de sensibilité global est construit. Ce sont des supports de décision et de

¹⁸ Méthode et moteur de calcul SIRIS-Pesticides de l'INERIS : <https://siris-pesticides.ineris.fr/accueil>

communication (Dąbrowska et al., 2018). La validation de la modélisation se fait en comparant avec des réalités de terrain : zones inondées, mesures de pollution, dire d'experts, etc.

Concernant le ruissellement, les méthodes cartographiques permettent de prendre en considération l'hétérogénéité spatiale de la zone d'étude ainsi que les facteurs topographiques dépendamment de la résolution du Modèle Numérique de Terrain (MNT) à disposition.

Plusieurs études sur le ruissellement sont basées sur l'approche SIG. Le développement de la méthode IRIP (Indicateur de Ruissellement Intense Pluvial) (Dehotin et al., 2015; Dehotin and Breil, 2011) permet d'identifier des zones susceptibles de produire, transférer et accumuler le ruissellement à partir de la combinaison de cartes d'aptitude. Les données sont issues de MNT, de caractéristiques du sol et d'occupations du sol (Figure 5).

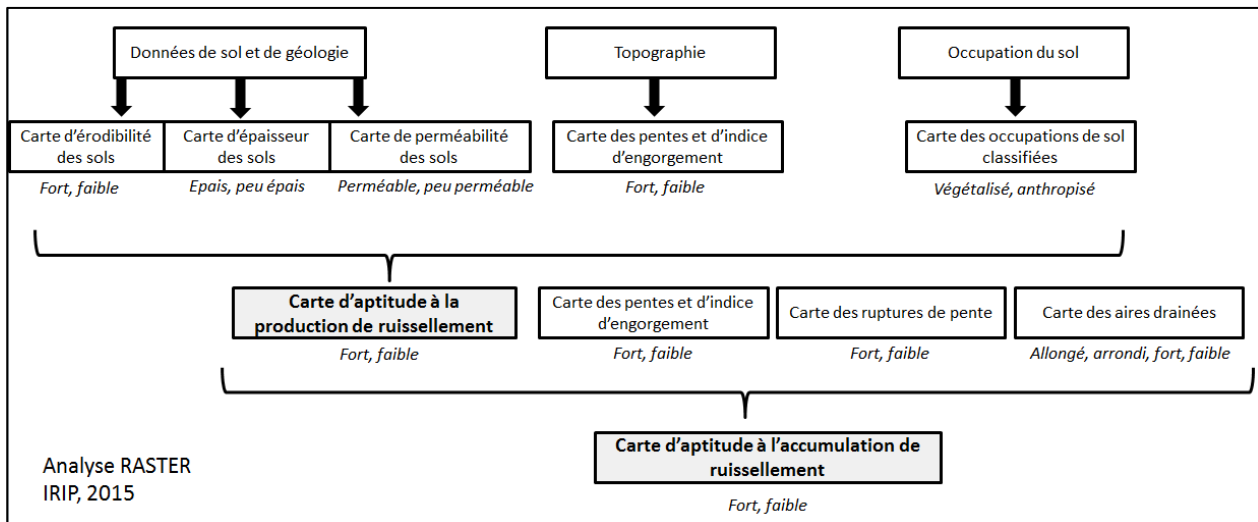


Figure 5 : Méthodologie générale pour la construction de cartes d'aptitude au ruissellement, tirée de la méthode IRIP (Dehotin and Breil, 2011)

Les approches avec les SIG relatives au risque de contamination par les pesticides via le ruissellement sont moins abondantes.

Par exemple, Schriever et al. (Schriever et al., 2007; Schriever and Liess, 2007) ont proposé le runoff potential (RP) comme indicateur générique pour distinguer les cours d'eau qui reçoivent le plus de ruissellement. Le RP peut intégrer la quantité de pesticides appliquée sur des parcelles agricoles situées dans un environnement agricole proche. La construction repose sur une modélisation mathématique simplifiée qui prend en compte l'occupation du sol, la topographie, la pédologie et les précipitations, ainsi que le Koc et la teneur en carbone organique du sol. Les processus de dégradation, les zones tampons (berges végétalisées, par exemple), les cours d'eau adjacents ne sont pas considérés dans cette approche. En se basant sur plusieurs événements pluvieux, il est possible d'obtenir des concentrations standardisées en pesticides dans les eaux de ruissellement, par site et par année. Cette méthode permet donc de façon rapide et peu coûteuse d'identifier les cours d'eau susceptibles d'être contaminés via le ruissellement ainsi que l'impact écotoxicologique (Schriever and Liess, 2007).

L'identification des zones agricoles contributrices à la contamination des eaux de surface à l'échelle du petit bassin versant agricole (0,2-7,5 km²) a été effectuée dans les travaux de Colin (Colin et al., 2000). En fonction de la position du réseau hydrographique par rapport aux zones contributives, une série de mesures chimiques environnementales a permis de conforter l'hypothèse selon laquelle l'augmentation de la distance entre les rivières et les parcelles de maïs, dans ce contexte, diminue leur contamination par les triazines en basses eaux. Une série de corrélations a été calculée, entre les parcelles en maïs contributives à la contamination identifiées avec le SIG et les mesures environnementales de triazines.

D'autre part, Chinen et al. (Chinen et al., 2016) ont abordé la problématique de la contamination des eaux de surface par les pyréthroides synthétiques en zone urbaine dans la crique de Ballona en Californie. Ils ont couplé

une méthode de calcul de volume-concentration (Park et al., 2009) à un SIG pour appréhender les relations entre occupation du sol et contamination des eaux de surface. La méthode volume-concentration repose sur des équations permettant de prédire la charge polluante dans une eau ruisselante en milieu urbain, en utilisant des données d'occupation du sol, de pluie, de pente et du volume d'eau ruisselée. La charge polluante est calculée à l'échelle de l'événement pluvieux. La distance à la crique est prise en compte, notamment à travers le processus d'atténuation. Les données de consommation en pesticides sont entrées en données initiales. Les rasters^{19*} contenant les différentes informations sont hiérarchisés en fonction des valeurs des critères. Par exemple, les zones les plus proches de la crique, avec les charges polluantes les plus fortes et les zones imperméabilisées sont classées en zones prioritaires, mettant ainsi en avant les aires contributives à l'émission de pyréthrinoides. La méthode permet d'extrapoler à partir de quelques données et il est possible d'établir plusieurs scénarios.

Macary et al. (Macary et al., 2014) ont développé la méthode PHYTOPIXAL (adaptée de la méthode PIXAL), basée sur le calcul d'un indicateur de risque de contamination sur chaque pixel de la zone d'étude considérée (Figure 6). Le risque est calculé en combinant la vulnérabilité des eaux de surface en fonction leur topographie, du type de sol et de l'hydrographie, aux pressions agricoles (occupation des sols et pratiques agricoles). Les pixels de risque sont ensuite agrégés pour obtenir des zones à risque. La particularité de cette méthode est qu'elle a été conçue pour s'adapter aux organisations spatiales des décideurs gestionnaires de bassins versants. Elle peut donc être déclinée à plusieurs échelles spatiales (bassin versant, territoire administratif, etc.)

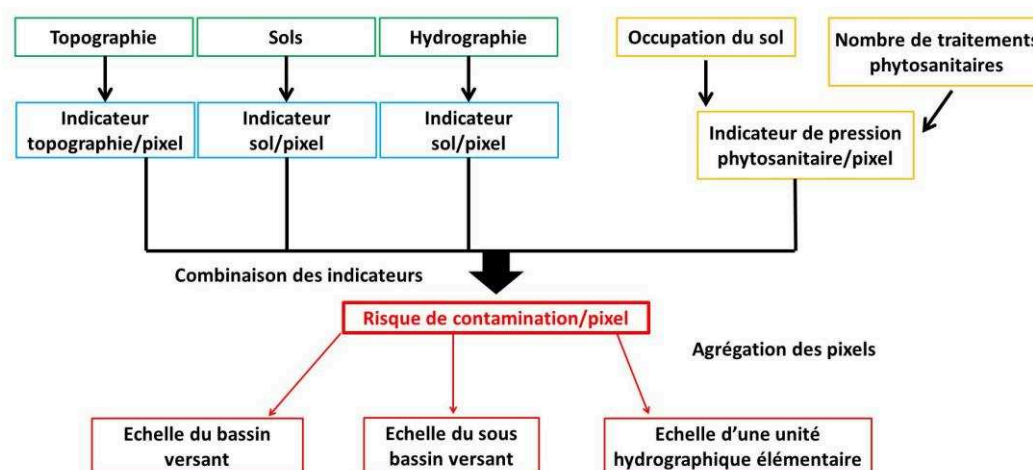


Figure 6 : Structure de la méthode spatialisée PHYTOPIXAL et échelles de résultats possibles (tiré de (Macary et al., 2014))

Les résultats sont présentés sous forme de cartes de risque de contamination, par exemple à l'échelle de bassins versants élémentaires de quelques kilomètres carrés (Macary et al., 2014). Le risque de contamination s'échelonne en cinq classes (très fort, fort, intermédiaire, faible, très faible ou absence de risque). En comparant ces prédictions avec des réponses biologiques (impact des pesticides sur les diatomées), les auteurs en ont conclu que la méthode PHYTOPIXAL était capable de bien simuler le risque de contamination.

En reprenant partiellement cette méthode et en la couplant la méthodologie de l'indicateur de l'aléa Inondation par Ruissellement Intense Pluvial (projet IRIP) (Dehotin and Breil, 2011), Cadot et al. (Cadot et al., 2016) ont défini des zones de production et d'accumulation de ruissellement contaminé en Cévennes (France) et au Nord-Cameroun. Notamment, la topographie, la pédologie et l'occupation des sols permettent de prendre en compte les caractéristiques hydro-géo-morphologiques du bassin versant pour déterminer la propension du terrain à produire ou à accumuler du ruissellement après un événement pluvieux. Une carte d'aléa de pollution est alors construite, résultant de la combinaison de l'accumulation de ruissellement avec des zones de fortes pressions phytosanitaires.

¹⁹ Raster : Couche d'informations matricielles, c'est-à-dire assemblées dans le maillage d'une grille formée de cellules (pixels) de taille (résolution) prédéterminée. Les rasters sont des images (plans, photographies, images satellitaires, élévations, etc.) géoréférencées (*i.e.* repérées dans l'espace).

Tableau 6 : Exemples de méthodes pour appréhender les transferts de pesticides dans le milieu aquatique

Nom du modèle	Type de modèle	Caractéristiques	Références/ Exemple d'étude de cas	Echelle spatio- temporelle	Objectifs généraux*	Données d'entrée	Données de sortie	Points forts	Points faibles
MODELES NUMERIQUES									
MACRO	Mécaniste	Déterministe	(Jarvis, 1995; Mamy et al., 2017)	Parcelle (zone racinaire-eaux souterraines)	Evaluer les transports de pesticides en régime transitoire dans les milieux poreux Evaluer l'impact des pratiques agricoles sur la contamination de l'eau	Propriétés physico-chimiques des pesticides Caractéristiques du sol Paramètres climatiques Pratiques agricoles	Flux de pesticides dans un contexte pédoclimatique et agricole particulier	Différencie microporeux et macroporeux	Ne prend pas en compte la volatilisation ni le ruissellement Pas de relation nappe/rivière Pas de transferts latéraux (modèle 1D)
AgriFlux PestiFlux	Mécaniste	Stochastique	(Banton et al., 1997; Novak et al., 2003)	Parcelle (sol)	Estimer les transferts et les dégradations dans le sol	Propriétés physico-chimiques des pesticides Caractéristiques du sol Paramètres climatiques	Evolution spatio-temporelle des concentrations en pesticides dans l'eau interstitielle	Reproduit bien l'évolution des concentrations dans le temps et dans le profil de sol	Sous-estimation de la variabilité spatiale des pics de pollution Imprécision dans la simulation de la biodégradation
MHYDAS	Mécaniste	Déterministe Modélisation événementielle Semi-distribué	(Moussa et al., 2002; Pare, 2011)	De la parcelle au bassin versant	Evaluer l'impact des pratiques agricoles sur la qualité de l'eau et sur le fonctionnement hydrologique de l'agro-écosystème*	Propriétés physico-chimiques des pesticides Caractéristiques du sol Paramètres climatiques Pratiques agricoles	Concentrations et flux de pesticides à l'exutoire des HRU	Résolution spatiale Prise en compte des impacts des pratiques agricoles	Uniquement pour des cultures pérennes

Tableau 6 (suite)

Nom du modèle	Type de modèle	Caractéristiques	Références/ Exemple d'étude de cas	Echelle spatio- temporelle	Objectifs généraux	Données d'entrée	Données de sortie	Points forts	Points faibles
SWAT	Conceptuel Mécaniste	Déterministe Modélisation continue Semi-distribué	(Arnold et al., 1998; Boithias, 2012)	Bassin versant	Evaluer l'impact des pratiques agricoles sur la qualité de l'eau	Propriétés physico- chimiques des pesticides Caractéristiques du sol Paramètres climatiques Pratiques agricoles	Concentrations en pesticides en fonction du temps et des rythmes d'application de pesticides, à l'exutoire des HRU	Prend en compte de nombreux processus hydrologiques	Pas de prise en compte de la dynamique des pesticides
SACADEAU	Décision orienté	Modélisation événementielle Semi-distribué	(Gascuel- Odoux et al., 2009)	Bassin versant	Scénarios Comprendre la hiérarchisation des phénomènes de contamination des eaux pour les transferts de pesticides	Propriétés physico- chimiques des pesticides Caractéristiques du sol Paramètres climatiques Pratiques agricoles Topographie, hydrologie	Concentrations, flux et quantités de pesticides dans les eaux d'écoulement de surface et dans les eaux souterraines	Aide à la décision	Ne prend pas en compte les processus de volatilisation, dérive, biotransformation, ruissellement

Tableau 6 (suite)

INDICATEUR/METHODE MULTICRITERE									
I-Phy	Indicateur agri-environnemental	Composite	(Bellec et al., 2013; Gascuel-Oudou et al., 2009, p.)	Bassin versant	Aide à la décision pour limiter les impacts environnementaux des pratiques agricoles	Topographie Occupation du sol Propriétés physico-chimiques des pesticides	Indice de risque pour l'environnement	Synthétique, modulaire, outil accessible	Ne prend pas en compte les processus au niveau du sol
SIRIS-Pesticides	Méthode multicritère	Combinatoire	(Pierre, 2006; Vaillant et al., 1995)	De la parcelle à l'exploitation agricole	Classification de la potentialité des pesticides à être transférés vers les eaux de surface et les eaux souterraines	Propriétés physico-chimiques des pesticides Doses de pesticides Surfaces agricoles traitées	Rang de potentiels de transfert	Outil accessible	Ne prend pas en compte les métabolites, non applicable sur des surfaces non agricoles
APPROCHES CARTOGRAPHIQUES									
IRIP	Carte d'aptitude au ruissellement	Combinatoire	(Cadot et al., 2016; Dehotin and Breil, 2011; Lagadec et al., 2016)	Du pixel au bassin versant	Identifier les zones de production, de transfert et d'accumulation de ruissellement	MNT Occupation du sol	Cartes d'aptitude classifiées	Prise en compte de la topographie Données relativement accessibles Modulaire	Ne simule qu'un seul processus
PHYTOPIXAL	Indicateur de risque	Combinatoire	(Macary et al., 2014)	Du pixel au bassin versant	Identification de zones à risque de contamination	MNTT Occupation du sol IFT	Cartes de risque	Prise en compte de la topographie Données relativement accessibles	Ne simule qu'un seul processus

* Les objectifs présentés sont orientés sur les transferts de pesticides, bien que certains modèles possèdent d'autres objectifs concernant l'hydrologie et l'hydraulique (exemple : MHYDAS).

1.4. Occurrence et niveaux de contamination des pesticides dans les ressources en eau

Selon une revue de littérature des études portant sur l'occurrence des contaminants organiques dans les eaux de surface en Europe sur la période 2012-2017, les substances prioritaires les plus fréquemment quantifiées étaient les herbicides (atrazine, simazine, diuron, alachlore et terbuthryne) ainsi que l'insecticide chlorpyrifos (Sousa et al., 2018).

Des données de surveillance environnementale aux Etats-Unis, en Allemagne, en France et aux Pays-Bas montrent que la famille des herbicides (molécules mères et produits de dégradation) est celle qui le plus fréquemment retrouvée (fréquences de détection supérieures à 10%). Les composés les plus fréquemment détectés étaient les phénylurées (diuron et 3,4-dichlorophenyl 1,1-diméthylurea (DCMU), isoproturon), les chlorotriazines (terbuthylazine, atrazine) et le glyphosate. Les fréquences de détection des insecticides et des fongicides étaient de 34% et 19% respectivement (Schreiner et al., 2016).

Les types de pesticides et leurs niveaux de contamination sont très dépendants des sites et des périodes d'échantillonnage. Ainsi, le Tableau 7 propose un aperçu de différents profils de contamination à travers le monde, en fonction du type d'eau échantillonnée (rivière, lac, aquifère, eaux pluviales, eaux marines, eau brute, eau de boisson). Les études d'occurrence essaient de relier les mesures de concentrations en pesticides aux sources potentielles, et d'appréhender les variations spatio-temporelles des concentrations, ainsi que les effets de l'hydrologie (dilution, first flush effect, remobilisation, etc.) sur les niveaux de contamination.

Les plus fortes concentrations en herbicides et en insecticides ont été mesurées peu après les périodes d'épandage (mars et juin) à La Rioja en Espagne ; tandis que les concentrations dans les eaux souterraines sont plus élevées (somme des concentrations : entre 300 et 210 000 ng/L) que dans les eaux de surface (somme des concentrations : 300-12 000 ng/L). Les mauvaises utilisations de produits (manutention, déversements accidentels, etc.) sont aussi citées dans les causes de pics de pollution (Herrero-Hernández et al., 2017).

Les mesures de pesticides d'amont en aval des cours d'eau permettent d'appréhender leur évolution temporelle. Zheng et al. (Zheng et al., 2016) relatent la diminution des concentrations le long de Juilong River, et en particulier l'apport de pesticides provenant des tronçons en amont qui entraîne des pics de concentrations dans l'estuaire. Dans les eaux de cet estuaire, les profils de contamination varient en fonction des saisons. Ainsi, la gamme des sommes des concentrations totales en pesticides sont de 37-389 ng/L en mai, de 152-455 ng/L en juillet et de 35-774 ng/L en décembre. En mai, l'insecticide organophosphoré diméthoate possède la concentration la plus élevée (154 ng/L) ; en juillet, l'organophosphoré triazophos présente une concentration maximale de 197 ng/L et en décembre, l'herbicide chloroacétamide acétochlore (99-297 ng/L) et l'insecticide organochloré dicofol (59-60 ng/L) ont les plus hautes concentrations. Les activités agricoles localisées non loin des zones d'étude peuvent expliquer ces variations spatio-temporelles.

Des constatations similaires en termes d'apports agricoles sont établies dans les eaux drainant des systèmes de riziculture aux Philippines (Elfman et al., 2011). Les pesticides (λ -cyhalothrine, cyperméthrine, deltaméthrine) appliqués se retrouvent dans l'eau. Le même jour d'échantillonnage, la λ -cyhalothrine par exemple est mesurée à 29 ng/L en amont et à 19 ng/L plus en aval ; deux jours plus tard ces concentrations ne sont plus que de 5 ng/L et de 10 ng/L. La λ -cyhalothrine et la cyperméthrine ont atteint l'embouchure de la rivière (sans effet de mélange eau continentale/eau de mer) avec une concentration maximale mesurée de 30 ng/L.

La contamination du lac de Ziway en Ethiopie (Jansen and Harmsen, 2011; Teklu et al., 2016) est liée aux pratiques horticoles sur abords du lac, entraînant de fortes concentrations (jusqu'à 57 μ g/L de spiroxamine).

Deux exemples de diagnostic de contamination des eaux de la mer du Nord (Mai et al., 2013) et des eaux côtières des îles Samoa (Polidoro et al., 2017), présentent des résultats très différents en termes de niveaux de contamination. En étudiant la contamination de la couche limite marine (mer du Nord, Allemagne), des concentrations de terbuthylazine, métolachlore, métazachlore, pendiméthaline et trifluraline, seraient issues des eaux de surface marines, elles-mêmes contaminées par les apports des rivières et des dépôts humides provenant du continent. Les concentrations mesurées dans l'eau sont de quelques nanogrammes par litre, avec des variabilités saisonnières. Au niveau des eaux côtières des îles Samoa, la présence du benthio-carbe, du diazinon, de l'ethion, du fénitrothion, du parathion et des fortes concentrations de malathion (>30 μ g/L) sont reliées à un échantillonnage réalisé après un traitement des cultures.

Un cas extrême relate la contamination des aquifères karstiques par les organochlorés (endrin, δ -lindane, γ -lindane, α -lindane, heptachlore) dans région du Yucatan au Mexique. Les concentrations très élevées (jusqu'à 14 $\mu\text{g/L}$) ont été mesurées dans les puits et les sources utilisées par 30% de la population comme eau de consommation, entraînant une situation sanitaire critique (notamment, cancers du sein). La déforestation, le système géologique, l'emploi d'organochlorés interdits par ailleurs dans les pratiques culturales et d'élevage se combinent (Polanco Rodríguez et al., 2017; Rodríguez et al., 2015).

Un autre exemple en milieu agricole est la contamination de l'eau de consommation par des insecticides néonicotinoïdes dans la région des Grands Lacs au Canada (Ontario). Le thiamethoxam et la clothianidine et l'imidaclopride ont été détectés dans la ressource en eau brute (quantification du thiaméthoxame à 0,28 $\mu\text{g/L}$), et dans l'eau traitée autour de quelques ng/L (Sultana et al., 2018).

En milieu urbain, les usages dus à l'entretien des jardins, des voies ferrées, des routes, des cimetières, etc. sont des sources majeures de contamination via le processus de ruissellement (Blanchoud et al., 2007, 2004; Burant et al., 2018), conduisant à des concentrations pouvant dépasser 100 $\mu\text{g/L}$ dans les eaux de ruissellement urbain (Revitt et al., 2002).

Enfin, Palma et al. (Palma et al., 2004) indiquent quelques phénomènes liées à la forme du bassin versant et aux événements de pluie qui entrent en jeu dans la rapidité du transfert de contaminants mais aussi dans l'apparition de pics de pollution. Ceci peut être important dans le cas de la gestion des eaux pluviales en milieu urbain, où l'imperméabilisation des sols conduit au lessivage des contaminants.

Soller et al. (Soller et al., 2005) ont mis en avant des augmentations légères en chlorpyrifos (de 0,01–0,12 $\mu\text{g/L}$ à 0,06–0,23 $\mu\text{g/L}$), en diazinon (de 0,01–1,22 $\mu\text{g/L}$ à 0,02–2,56 $\mu\text{g/L}$;) et en malathion (de 0,02–0,4 $\mu\text{g/L}$ à 0,03–1,17 $\mu\text{g/L}$); tandis que les concentrations en diazinon pouvaient être jusqu'à 30 fois plus importantes après une pluie sur un bassin versant urbain en Californie (Schiff and Sutula, 2004).

Tableau 7 : Aperçu de différents profils de contamination par les pesticides de plusieurs types d'eau (rivière, lac, aquifère, eaux pluviales, ressource en eau brute, eaux de consommation)

Seuls les résultats issus des échantillonnages ponctuels ont été retenus pour cette synthèse. Les niveaux de contamination ne doivent pas être directement comparés *entre eux, puisque l'environnement des sites et les pratiques agricoles sont différents en fonction de chaque étude*. La colonne « pesticides majoritairement quantifiés » rend compte des pesticides possédant les plus fortes fréquences de quantification, et non *l'ensemble des molécules ciblées dans chaque étude*.

Types d'eaux	Environnement des sites d'échantillonnage	Pesticides majoritairement quantifiés	Gamme de concentrations (échantillonnages ponctuels)	Références
Eaux de rivière	Jiulong River (Chine) Environnement majoritairement forestier ; présence d'activité agricole, zone urbaine	Fongicides : métalaxyl, procymidone, difénoconazole, diéthofencarbe, fenobucarb, triazophos, fenpropathrine Insecticides : bifenthrine, cyfluthrine, cyperméthrine, diméthoate Herbicides : acétochlore, butachlore	14-6524 ng/L	(Zheng et al., 2016)
Eaux de rivière	La Rioja (Espagne) Environnement agricole (céréales, vignes, oliveraies, arbres fruitiers...)	Herbicides : terbuthylazine, DET, métolachlore, fluométuron, ethofumesate, alachlore, propazine, atrazine, terbutryne, diuron, linuron, métobromuron, lenacil et acétochlore Insecticides : primicarbe, imidaclopride, méthoxyfénozide	Somme des concentrations en herbicides : 8000-12000 ng/L Somme des concentrations en insecticides : 300-1600 ng/L	(Herrero-Hernández et al., 2017)
Eaux de rivière	San Francisco, province de Leyte du Sud (Philippines) Environnement agricole (riziculture)	Insecticides : λ -cyhalothrine, cyperméthrine, deltaméthrine	1-1400 ng/L	(Elfman et al., 2011)
Lac	Lac Ziway (Ethiopie) Environnement agricole (maraîchage)	Fongicides : soufre, Trifloxystrobine, spiroxamine, carbendazime, pyraclostrobine Insecticides : endosulfan, diazinon, dodémorphe, lufénuron, téflubenzuron, méthomyl, clofentézine, deltaméthrin	10-57000 ng/L	(Jansen and Harmsen, 2011; Teklu et al., 2016)

Tableau 7 (suite)

Types d'eaux	Environnement des sites d'échantillonnage	Pesticides majoritairement quantifiés	Gamme de concentrations (échantillonnages ponctuels)	Références
Eaux d'estuaire	Jiulong River (Chine) Environnement urbain et agricole	Herbicide : acétochlore Insecticides : triazophos, diméthoate, fenpropathrine, fénobucarbe, dicofol	35-774 ng/L	(Zheng et al., 2016)
Eaux de mer	Mer du Nord (baie Allemande)	Herbicides : terbuthylazine, métolachlore, métazachlore, bentazone Fongicide : carbendazime Insecticides : diazinone, diméthoate, primicarbe	Faibles concentrations, jusqu'à 1,5 ng/L	(Mai et al., 2013)
Eaux de mer	Îles Samoa américaines (Pacifique du Sud)	Insecticides : benthio-carbe, diazinon, éthion, fénitrothion, parathion, malathion	De quelques ng/L à 30000ng/L	(Polidoro et al., 2017)
Eaux souterraines (puits, sources)	La Rioja (Espagne) Environnement agricole (céréales, vignes, oliveraies, arbres fruitiers...)	Herbicides : terbuthylazine, DET, fluométuron, diuron Insecticides : primicarbe, imidaclopride, méthoxyfénozide	Somme des concentrations en herbicides : 60000-210000 ng/L Somme des concentrations en insecticides : 300-16500 ng/L	(Herrero-Hernández et al., 2017)
Eaux souterraines (karst)	32 municipalités du Yucatan (Mexique) Environnement agricole	Insecticides : endrin, δ-lindane, γ-lindane, α-lindane, heptachlore	3000-14000 ng/L	(Rodríguez et al., 2015)
Eaux pluviales urbaines	Bassin versant du North Weald, 30 km au nord de Londres (Royaume-Uni) Milieu urbain	Herbicides : diuron et simazine	Jusqu'à 238000 ng/L	(Revitt et al., 2014)
Eau ressource non traitée (entrée station de traitement)	Zones des Grands Lacs : lac Erie, Lac Saint-Clair ; Detroit River (Ontario, Canada) Environnement agricole	Insecticides : thiaméthoxame, imidaclopride, clothianidine, thiaclopride	3-280 ng/L	(Sultana et al., 2018)
Eau de consommation traitée	Zones des Grands Lacs (Ontario, Canada) Environnement agricole	Insecticides : thiaméthoxame, imidaclopride	2-92 ng/L	(Sultana et al., 2018)

Tableau 7 (suite)

Types d'eaux	Environnement des sites d'échantillonnage	Pesticides majoritairement quantifiés	Gamme de concentrations (échantillonnages ponctuels)	Références
Eau potable (sortie station de traitement)	San Francisco, province de Leyte du Sud (Philippines) Environnement agricole (riziculture)	Insecticides recherchés (λ-cyhalothrine, cyperméthrine, deltaméthrine)	/	(Elfman et al., 2011)

1.5. Impacts des pesticides sur l'environnement et effets sur la santé humaine

1.5.1. Impacts sur l'environnement

En fonction de leur mode d'action, les pesticides agissent de manières différentes sur les organismes vivants non cibles. En prenant l'exemple du niveau trophique des algues, les herbicides inhibent aussi la croissance de ces organismes (photosynthèse). La réduction de leur biomasse provoque une diminution de la production d'oxygène qui impacte les autres niveaux trophiques, comme les invertébrés qui s'en nourrissent. Les herbicides exercent donc une pression de sélection, et seuls les organismes les plus résistants se développent par la suite, entraînant une perte de biodiversité (Brausch and Salice, 2011; Ricart et al., 2009; Wood et al., 2017). De plus ils peuvent être bioaccumulés et biomagnifiés le long de la chaîne alimentaire (F. Chen et al., 2017; Huerta et al., 2018).

De nombreux articles scientifiques démontrent les effets de perturbateurs endocriniens, reprotoxiques, génotoxiques et cancérigènes de certains pesticides sur différents niveaux trophiques (algues, invertébrés, vertébrés) (Palma et al., 2016; Truhaut, 1977). En 2011, Mnif et al. (Mnif et al., 2011) reportaient 105 pesticides identifiés comme perturbateurs endocriniens. En effet, même à faibles concentrations (ng/L au µg/L), les pesticides peuvent se lier aux récepteurs des hormones androgéniques ou oestrogéniques et activer (action agoniste) ou inhiber (action antagoniste) leurs effets. Le diuron par exemple, possède un effet anti-androgénique chez le tilapia du Nil qui altère sa fonction de reproduction (Pereira et al., 2015), augmente les concentrations plasmatiques en cortisol et diminue celles en testostérone lorsqu'il est exposé pendant 10 jours à 100 ng/L de ce produit (Boscolo et al., 2018). Lorsque la fonction de reproduction est atteinte, c'est toute la structure des populations qui est en danger et pour voie de conséquence, leurs services écosystémiques (Mansano et al., 2017; Papoulias et al., 2014).

Ces perturbations ont des effets comportementaux sur les organismes aquatiques (Araújo et al., 2018; Graymore et al., 2001). Par exemple, à certaines concentrations dans l'eau, l'atrazine induit un comportement d'évitement* des guppys (espèce de poisson, *Poecilia reticulata*) et isole les populations en formant une barrière chimique entre les habitats (Araújo et al., 2018). Les comportements agressifs du tilapia du Nil après exposition aux métabolites de l'herbicide diuron (DCPU, DCPMU) sont modifiés (Boscolo et al., 2018). Des concentrations sublétales du glyphosate (0.73 mg/L) diminuent l'efficacité du système immunitaire du poisson-chat argenté (*Rhamdia quelen*) et abaisse son taux de survie à la bactérie parasite *Aeromonas hydrophila* (Van Bruggen et al., 2018).

1.5.2. Effets sur la santé humaine

L'Homme est potentiellement exposé aux pesticides présents dans son environnement via différentes voies d'exposition (inhalation, contact cutané et ingestion). L'exposition aux pesticides est largement décrite chez les professionnels agricoles, incluant les pays du Sud du fait de leurs usages (préparation, épandage, etc.) et de leur proximité avec les produits phytosanitaires (Blanco-Muñoz et al., 2010; Cataño et al., 2008; Farahat et al., 2011; Neupane et al., 2014; Oliveira Pasiani et al., 2012; Ramirez et al., 2014; Rohlman et al., 2016; Simoniello et al., 2010). Notamment, Elbaz et al. (2009) ont montré qu'il existait probablement une association entre l'usage professionnel de pesticides et la maladie de Parkinson chez les hommes agriculteurs en France.

Les études en population générale sont plus rares. L'hypothèse de départ est que les personnes résidant à proximité d'une zone agricole traitée peuvent être exposées aux pesticides via l'air ambiant. Cette exposition diminuerait avec la distance à la parcelle (Aschan-Leygonie et al., 2015; Shirangi et al., 2011; Wielgomas et al., 2013).

Si les effets des intoxications aiguës par les pesticides sont assez bien connus, les conséquences de l'exposition chronique restent encore largement à démontrer. Toutefois, en dépit de certaines limitations, l'ensemble des plus récents résultats semble s'accorder pour pointer du doigt l'effet délétère de ces substances sur la santé. Les effets cancérigènes, neurotoxiques ou de type perturbateurs endocriniens sont les plus évoqués et documentés (Bloom et al., 2017; Crump et al., 2002; Dallaire et al., 2012; Farahat et al., 2011; Jurewicz and Hanke, 2008; Matysiak et al., 2016; Multigner et al., 2016; Quandt et al., 2016; Rohlman et al., 2016). De même, l'expertise conduite en 2008 par l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale (Inserm) conclut à la responsabilité probable des pesticides dans la plupart des cancers d'origine environnementale (Bompays et al., 2010; Boulanger et al., 2016).

I.5.3. Résistance des ravageurs

L'une des problématiques engendrée par l'utilisation de pesticides, qu'ils soient naturels ou de synthèse, est l'apparition de mécanismes de résistance chez les ravageurs. Il s'agit de « processus biologiques mis en place par le ravageur pour éviter l'action létale du pesticide » selon la FAO (2012). Les ravageurs peuvent mettre en place des modifications comportementales et biologiques afin d'éviter cette action létale des pesticides. Les modifications génétiques sont héréditaires et les générations futures de ravageurs ayant acquis ces résistances peuvent alors proliférer dans des milieux traités aux pesticides. Il s'agit pour eux d'une évolution adaptative rapide à une pression de sélection (Haubruge and Amichot, 1998). Les risques sanitaires engendrés par ces résistances sont développés dans le livre de Darriet (2014). Les moustiques vecteurs de maladies pullulent dans les zones agricoles traitées aux pesticides. Contrairement aux régions tempérées, les moustiques ne font pas de diapause en région tropicale. Ils sont donc soumis tout le long de leur cycle de vie à la présence de pesticides et peuvent s'y adapter. En particulier, les larves de moustique vivent dans un environnement contaminé et développent des résistances. L'organisation spatiale de la ville produit une hétérogénéité face aux maladies, par exemple les maladies à transmission vectorielle. Les moustiques vecteurs de maladie se multiplient dans les cultures maraichères et peuvent s'adapter aux produits utilisés comme cela a été mis en évidence à Bobo Dioulasso au Burkina Faso (Fournet et al., 2016; Hien et al., 2017).

II. Les résidus pharmaceutiques

II.1. Définition et classification

Un médicament ou produit pharmaceutique est défini par le Code de la santé publique français comme « toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou chez l'animal ou pouvant leur être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique ». Un médicament, ou « formulation », est composé par un ou des principes actifs et des excipients. Le ou les principes actifs des médicaments sont faiblement dosés dans le médicament et possèdent une action thérapeutique. Les excipients sont des substances neutres destinées à donner une certaine consistance au médicament et à optimiser sa pharmacodynamie* et sa pharmacocinétique* (CNRTL, 2012). Les médicaments peuvent être administrés selon les voies générales (orale, sublinguale, parentérale, rectale, transmucoale) et locales (cutanée, oculaire, pulmonaire, vaginale) en suivant la posologie (doses d'administration) recommandée par un professionnel de santé.

Dans la suite de la thèse, le terme « médicament » est utilisé pour désigner la formulation administrée au patient ; les termes « pharmaceutique » et « résidus pharmaceutique » désignent le principe actif présent sous ses différentes formes (produit du métabolisme, produit de dégradation) dans l'environnement. Un focus est fait sur les médicaments à usages humains bien que le secteur vétérinaire et ses produits pharmaceutiques

possèdent une place importante en termes de marché, de consommation et de contaminations environnementales (Jançon et al., 2008; Reis-Santos et al., 2018).

Les médicaments peuvent être classés en fonction de l'organe ou du système sur lequel ils agissent (classification Anatomique Thérapeutique Chimique-Defined Daily Dose, ATC-DDD de l'OMS) (Tableau 8), ou bien par classes thérapeutiques.

Tableau 8 : Classification anatomique, thérapeutique et chimique (ATC) de l'OMS

A - Voies digestives et métabolisme
B - Sang et organes hématopoïétiques
C - Système cardio-vasculaire
D - Médicaments dermatologiques
G - Système génito-urinaire et hormones sexuelles
H - Hormones systémiques, hormones sexuelles exclues
J - Anti-infectieux généraux à usage systémique
L - Antinéoplasiques et immuno modulateurs
M - Muscle et squelette
N - Système nerveux
P - Antiparasitaires, insecticides
R - Système respiratoire
S - Organes sensoriels
V - Divers

Les classes thérapeutiques étudiées dans la suite de la thèse sont décrites ci-dessous et dans le Tableau 9 :

Antiépileptiques

Les antiépileptiques ou anticonvulsivants regroupent une large gamme de molécules destinées à réduire les symptômes des multiples formes d'épilepsies, via deux principaux mécanismes d'action sur le neurotransmetteur GABA* et/ou sur le blocage des canaux sodiques (Faculté de médecine Sorbonne Université, n.d.; Gastaut and Mikol, n.d.). Ils peuvent aussi être utilisés pour le traitement de la migraine, comme régulateurs de l'humeur ou contre les douleurs neurogènes. Un exemple d'antiépileptique est la carbamazépine qui bloque les canaux sodiques voltage-dépendant des neurones hyperactifs impliqués dans les crises.

Antalgiques, antipyrétiques et anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS)

Il s'agit d'une classe de plus de cinquante principes actifs avec des structures chimiques et des propriétés variées (He et al., 2017). Les anti-inflammatoires diminuent les réactions inflammatoires et leurs conséquences comme les rhumatismes. Sont distingués les corticoïdes (glucocorticoïdes ou anti-inflammatoires stéroïdiens) et les AINS. Ils inhibent la synthèse des prostaglandines (médiateurs chimiques impliqués dans de nombreuses réactions physiologiques), et sont aussi analgésiques et antipyrétiques. Leur action antidouleur agit soit au niveau des terminaisons nerveuses sensibles (analgésiques périphériques) ou de la moelle épinière (analgésiques centraux). Les plus couramment évoqués sont l'acétaminophène (paracétamol), l'ibuprofène ou encore le diclofénac.

Antibiotiques

Les antibiotiques agissent sur les bactéries en les détruisant ou en inhibant leur croissance. Les cibles bactériennes sont l'ADN (acide désoxyribonucléique), la paroi, les membranes, les ribosomes. Il s'agit d'une très grande variété de molécules (pénicillines, tétracyclines, bêta-lactamines, glycopeptides, aminosides, macrolides, quinolones...) avec de nombreux mécanismes d'action pour faire face à la résistance des bactéries à ces produits. Ce sont des médicaments anciens (fin du XIX^{ème} siècle) qui ont permis la réduction de maladies infectieuses communes et sont devenus essentiels dans de nombreuses interventions médicales (Faculté de médecine de Toulouse, n.d.).

Benzodiazépines

Il s'agit de médicaments psychotropes anxiolytiques étant aussi antiépileptiques, amnésiants et myorelaxants, prescrits en cas d'anxiété aiguë et subaiguë (exemples : diazépam, oxazépam). Ils possèdent un cycle diazépine à sept sommets et un cycle benzénique. Chaque benzodiazépine se distingue par un groupement spécifique. Les benzodiazépines sont antagonistes du récepteur GABA, leur conférant une action anxiolytique et hypnotique. Leur usage prolongé entraîne une accoutumance, ce qui les classe dans la catégorie des stupéfiants (INSERM, 2012).

Hypolipémiants

Les hypolipémiants diminuent les lipides circulant dans le sang. Ils peuvent être des molécules naturelles (ail, acides gras oméga-3 de l'alimentation...) ou synthétiques, comme les statines ou les dérivés de l'acide fibrique.

Ils réduisent, activent ou favorisent l'expression d'enzymes et de gènes responsables de la synthèse de triglycérides ou de la structure de certains lipides (Faculté de médecine de Strasbourg, n.d.)

Bêtabloquants

Les bêtabloquants sont des antagonistes des récepteurs bêta-adrénergiques. Ils bloquent ainsi les médiateurs du système adrénergique comme l'adrénaline, afin d'éviter l'hypertension et les maladies coronariennes (Faculté de médecine de Toulouse, n.d.).

Substitutifs aux opiacés

Ils constituent un traitement de fond de substitution aux patients dépendants des drogues opiacées (dérivées de l'opium comme la morphine ou l'héroïne) (INSERM, 2010).

Tableau 9 : Structures chimiques, formules brutes, modes d'action et actions thérapeutiques de quelques principes actifs pharmaceutiques

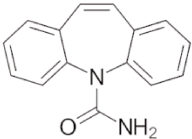
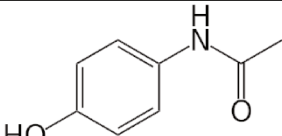
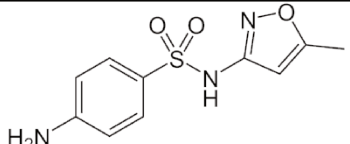
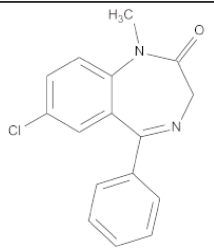
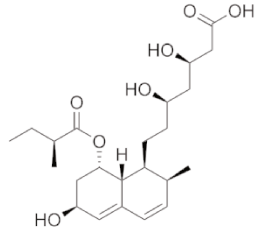
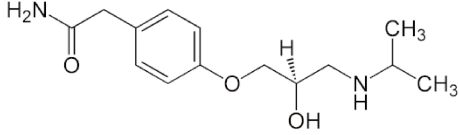
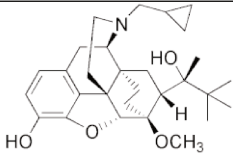
Principe actif	Classe thérapeutique	Structure chimique et formule brute	Mode d'action* (eVIDAL, 2018)	Action thérapeutique* (eVIDAL, 2018)
Carbamazépine	Antiépileptique	 <chem>CC(=O)Nc1ccc2c(c1)c3ccccc3n2</chem> $C_{15}H_{12}N_2O$	Action sur les canaux sodiques voltage-dépendant → diminution de la libération du glutamate et stabilisation des membranes neuronales	Antiépileptique, neurotrope et psychotrope
Acétaminophène (paracétamol)	AINS	 <chem>CC(=O)Nc1ccc(O)cc1</chem> $C_8H_9NO_2$	Mal connu, actions sur le système nerveux central et périphérique (cyclooxygénases)	Antalgique, antipyrétique
Sulfaméthoxazole	Antibiotique	 <chem>Cc1oc(C(=O)N1)Nc2ccc(N)cc2S(=O)(=O)c3ccc(N)cc3</chem> $C_{10}H_{11}N_3O_3S$	Perturbation de la dihydroptéroate synthase → blocage de la synthèse d'acide folique (vitamine B9) nécessaire à la synthèse de bases nucléiques → inhibition de la croissance bactérienne	Antibiotique
Diazépam	Benzodiazépine	 <chem>CN1C=NC2=C1C(=O)N(C)C=C2c3ccccc3Cl</chem> $C_{16}H_{13}ClN_2O$	Agoniste du récepteur GABA-OMEGA → ouverture du canal chlore → hyperpolarisation de la membrane cellulaire → relaxation	Myorelaxant, anxiolytique, sédatif, hypnotique, anticonvulsivant et amnésiant
Pravastatine	Hypolipémiant	 <chem>CC(C)C(=O)O[C@H]1[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)C1</chem> $C_{23}H_{36}O_7$	Inhibition de l'enzyme agissant sur la synthèse du cholestérol	Diminution du cholestérol et des triglycérides dans le sang

Tableau 9 (suite)

Principe actif	Classe thérapeutique	Structure chimique et formule brute	Mode d'action* (eVIDAL, 2018)	Action thérapeutique* (eVIDAL, 2018)
Aténolol	Bêtabloquant	 $C_{14}H_{22}N_2O_3$	Blocage des récepteurs bêta-adrénergiques → diminution de la fréquence cardiaque	Diminution de la tension artérielle
Buprénorphine	Substitutif aux opiacés	 $C_{29}H_{41}NO_4$	Agonistique morphinique → analgésie	Supprime l'effet de manque de l'héroïne Antalgique, euphorisant

*Source : (VIDAL, 2018)

II.2. Origine du médicament, consommation actuelle et réglementation

II.2.1. Origine et consommation

Les premiers remèdes (2000 ans avant JC) étaient formulés à base de substances végétales, animales et minérales, dans le bassin méditerranéen. Ces utilisations traditionnelles se retrouvaient aussi dans les civilisations aztèques, indiennes et chinoises. Entre -460 et -216, les médecins grecs Hippocrate et Galien définirent les bases des pratiques médicales. Paracelse au Moyen Age émit les premières notions de « dose thérapeutique ». L'obscurantisme en Europe au Moyen-âge vit se développer les pratiques d'alchimie tandis que la médecine moderne a trouvé ses fondements auprès des démarches rationalistes et scientifiques des philosophes, politiques et médecins arabes (Avicenne, Averroès, etc.). Le médicament « moderne » date du XIX^{ème} siècle avec les premières extractions de principes actifs, dont le premier est l'anti-inflammatoire acide salicylique (aspirine), ensuite synthétisé en 1853 par l'industrie pharmaceutique. La découverte des propriétés antibiotiques de certaines molécules, notamment à partir de 1928 par la découverte de la pénicilline par Alexander Fleming, a suscité des espoirs pour contrer les infections bactériennes chez l'Homme et les animaux d'élevage. De nombreuses maladies ont pu être contrôlées, éradiquées et leurs conséquences socio-économiques réduites (Coury, n.d.; Schmitt et al., n.d.).

Depuis, l'essor de la chimie et de la recherche ont abouti à la synthèse de centaines de principes actifs par synthèse chimique sous la demande des laboratoires pharmaceutiques. Les médicaments sont obtenus par synthèse chimique ou biochimique, ou à partir d'extrait d'organismes vivants (plantes, animaux) ou de substances minérales naturelles. Les laboratoires en font des spécialités (comprimés, gélules, sirops, etc.) ; les médicaments sont alors prescrits par les médecins ou pris en automédication après conseil en pharmacie (Jançon et al., 2008).

En 2017, plus de 2000 médicaments existaient sur le marché, selon la Fédération internationale de l'industrie du médicament. Selon le regroupement des entreprises du médicament français (LEEM), le chiffre d'affaire du marché mondial des médicaments en 2017 était de 1 013 milliards de dollars dont 45% étaient réalisés aux Etats-Unis. Le continent africain atteignait seulement 0,7% de ce chiffre d'affaire. La tendance est à l'augmentation de la consommation en médicaments partout dans le monde (LEEM, 2018). D'après l'IMS Health en 2008 (Jançon et al., 2008), les taux de croissance des achats de médicaments par les pharmacies entre 2005 et 2006 étaient de 5% dans le monde avec 11% pour l'Amérique Latine (Brésil, Mexique, Argentine), 7% pour l'Amérique du Nord, 4% pour l'Australie/Nouvelle Zélande. Pour le Japon, un taux de décroissance de 1% a par contre, été calculé.

Les classes thérapeutiques les plus vendues sont les médicaments pour soigner les affections de l'appareil cardio-vasculaire, le système nerveux central, l'appareil digestif, les maladies respiratoires et les infections.

Notons que les classes thérapeutiques des AINS/analgésiques et les antibiotiques font l'objet d'une attention particulière. Utilisés pour réduire les symptômes courants de fièvre, douleur et inflammation, les AINS (ibuprofène, diclofénac, acide salicylique, acétaminophène, kétoprofène, naproxon, etc.) sont aussi le complément de nombreux traitements. Des usages inappropriés sont reportés, avec des doses trop importantes par rapport aux prescriptions ou des achats en automédication. Avec l'augmentation de la proportion de population vieillissante et le fait que les AINS ne sont pas entièrement dégradés par l'organisme humain et par les STEU, ils constituent des contaminants importants du milieu aquatique (He et al., 2017).

Parallèlement, la consommation des antibiotiques est croissante, avec plus de 35% d'augmentation entre 2000 et 2010 (Van Boeckel et al., 2014). Les pénicillines à large spectre et les céphalosporines sont les deux familles d'antibiotique qui représentent 55% de la consommation totale mondiale. L'Inde, la Chine et les Etats-Unis en sont les plus gros consommateurs. L'augmentation la plus importante a été notée dans les pays des BRICS (Brésil, Russie, Inde, Chine, Afrique du Sud) et en Afrique de l'Ouest. Cette étude suggère qu'en plus de l'augmentation de la démographie, d'autres facteurs économiques entrent en ligne de compte dans l'augmentation de la consommation en antibiotiques, comme la croissance économique, l'augmentation des dépenses dans le secteur médical et l'accès à ces médicaments. De plus, des disparités sont observées au niveau des systèmes de soins et des réglementations liées aux médicaments, ce qui explique les variations internationales, ajoutées aux usages de cette classe thérapeutique pas toujours adaptés aux affections diagnostiquées.

L'OCDE a dressé un comparatif sur la période 2000-2015 des 36 pays membres de l'OCDE, consommateurs d'antihypertenseurs, d'hypocholestérolémiants, d'antidiabétiques et d'antidépresseurs (OCDE, 2017). Ces classes thérapeutiques sont caractéristiques de certaines affections chroniques qui ont tendance à augmenter (consommation doublée, voire quadruplée) dans ces pays. Les consommations sont comparées en utilisant la Dose Quotidienne Définie (DQD) qui correspond à « la dose supposée moyenne de traitement par jour du médicament ». A la lumière de cette étude, il apparaît que l'Allemagne (591 DQD) et la Hongrie (552 DQD) sont les plus grandes consommatrices d'antihypertenseurs, contrairement à la Turquie (127 DQD) et à la Corée (128 DQD). Les plus grandes consommations d'hypocholestérolémiants ont été relevées au Danemark (141 DQD) et en République slovaque (152 DQD), à l'inverse du Chili (49 DQD) et de la Turquie (18 DQD). L'Islande (DQD > 130DQD) et l'Australie (DQD > 104) consomment plus d'antidépresseurs que la Corée (20 DQD) ou la Lettonie (12,3 DQD). Enfin, la République Tchèque (88 DQD) et la Finlande (90 DQD) consomment plus d'antidiabétiques que la Lettonie (44 DQD) et l'Autriche (38 DQD).

Concernant en particulier la consommation de psychotropes en Europe, les dix plus grands consommateurs de psychotropes (méthylfénidate, benzodiazépines hypnotiques, benzodiazépines anti anxio-lytiques, benzodiazépines antiépileptiques, méprobamate, autres hypnotiques tous confondus) sont la Belgique, le Portugal, la France, l'Espagne, la Slovénie, l'Italie, la Hongrie, le Luxembourg, l'Irlande et Chypre sur la période 2007-2009. Les dix pays consommant le plus de stupéfiants (buprénorphine, codéine, fentanyl, hydrocodone, hydromorpnone, méthadone, morphine, oxycodone, péthidine tous confondus) sont la Belgique, la Grande-Bretagne, le Danemark, l'Autriche, l'Allemagne, la Suisse, l'Islande, l'Espagne, la Norvège, et l'Irlande (INSERM, 2012). Sur la période 2002-2009, la France et la Bulgarie étaient les deux pays les plus grands consommateurs d'analgésiques opiacés. La France se place en deuxième position après le Portugal pour la consommation d'antianxiolytiques sur la période 2002-2009.

Peu de données fiables existent à ce jour sur la consommation en médicaments en Afrique. Néanmoins, les maladies infectieuses ont la plus grande prévalence sur le continent africain. Il y est recensé 75% des cas de SIDA (Syndrome d'Immunodéficience Acquise) (Eboko, 2002), 90% des cas de paludisme (protozoaire parasite du genre Plasmodium) selon l'Institut Pasteur et 24% des tuberculoses (bactérie Mycobacterium tuberculosis) (Boulaïbal and Chaulet, 2004). Cependant, la tendance actuelle est à l'augmentation des maladies chroniques non transmissibles (Lofandjola et al., 2017) comme dans les pays du Nord (diabète, cancer, hypertension...) à cause des changements dans les habitudes de consommation (alimentation, tabac), les modes de vie et la pollution environnementale. Le taux de croissance de consommation en antibiotiques est très élevée dans les pays du Sud et en particulier en Afrique de l'Ouest et au Cameroun avec un taux de croissance annuel compris entre 6% et 12% (Van Boeckel et al., 2014).

II.2.2. Règlementation

Considérant les concentrations en résidus pharmaceutiques dans les eaux de boisson²⁰, l'OMS déclare que « la fixation de niveaux précis pour les produits pharmaceutiques dans les Directives pour la qualité de l'eau de consommation de l'Organisation mondiale de la Santé n'est pas jugée nécessaire à ce stade », en précisant que les doses présentes dans l'eau sont bien inférieures (environ 1000 fois plus faibles) aux doses thérapeutiques minimales, estimant ainsi que le risque pour la santé humaine est très faible (WHO, 2018).

Au niveau de la réglementation européenne, l'arrêt du 7 août 2015 (modifiant l'arrêt du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 2012-22 du Code de l'Environnement), inclus la carbamazépine et un de ses métabolites, la carbamazépine époxyde, le diclofénac, l'ibuprofène, le kétoprofène, l'acétaminophène, le sulfaméthoxazole et l'oxazépam dans la liste des substances pertinentes à surveiller dans les eaux de surface.

Aucune norme de concentration maximale dans l'eau n'existe à l'heure actuelle.

²⁰ Ce point est développé dans la partie II.5. Occurrence et niveaux de contamination des résidus pharmaceutiques dans les ressources en eau.

II.3. Sources de contamination du milieu aquatique par les résidus pharmaceutiques

Depuis leur conception dans les industries pharmaceutiques jusqu'à leur consommation par les patients et leur rejet, les substances actives pharmaceutiques sont susceptibles de contaminer l'eau, le sol et l'atmosphère (Figure 7). Quatre principales sources de contamination de l'environnement aquatique peuvent être considérées : les rejets des industries et des laboratoires pharmaceutiques, les eaux usées domestiques (traitées ou non par les STEU), les eaux usées des effluents d'élevage et les décharges (ordures, décharges biomédicales, etc.) (Bu et al., 2016; Jançon et al., 2008; Peake et al., 2015). Les sources ponctuelles sont les effluents des industries, des établissements de soin et des STEU, tandis que les décharges, les eaux usées domestiques non traitées et les eaux usées d'élevage représentent des sources diffuses.

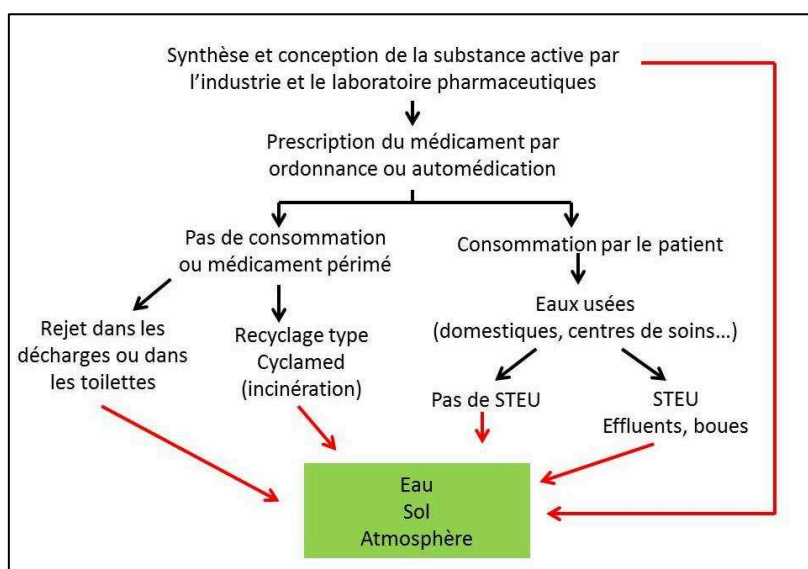


Figure 7 : Schéma simplifié du cycle de vie du médicament humain et des sources de contamination des compartiments eau, sol et atmosphère (adapté de (Jançon et al., 2008) et (Peake et al., 2015))

II.3.1. Résidus pharmaceutiques dans les eaux usées

Une fois ingérés sous forme de médicaments, les produits pharmaceutiques représentent des xénobiotiques* pour l'organisme humain. Ils subissent quatre étapes de pharmacocinétique : absorption (entrée du médicament dans la circulation générale), diffusion (distribution dans les tissus), métabolisation et élimination (biotransformations et excréctions) par le système urinaire et le système biliaire.

Le foie est l'organe principal de métabolisation des médicaments et son rôle est de rendre le xénobiotique le plus polaire possible pour qu'il soit excrété hors de l'organisme et éviter qu'il s'y accumule et lui soit toxique. La métabolisation est réalisée par des enzymes de phase I (oxydation, réduction, hydrolyse) et de phase II (conjugaison). Le cytochrome P450 est une enzyme transmembranaire des microsomes des hépatocytes qui assure les réactions d'oxydation grâce à l'oxygène moléculaire et au NADPH (nicotinamide adénine dinucléotide phosphate ; cofacteur d'oxydoréduction). La conjugaison (phase II) consiste à ajouter des groupements glucuronides, sulfates, acétates d'ester à la molécule mère ou à la molécule produite en phase I. Les principes actifs pharmaceutiques ainsi transformés par le métabolisme sont appelés « métabolites », ils sont ensuite excrétés par le système urinaire et par le système biliaire en fonction de leur polarité (Celiz et al., 2009). Par exemple, le diclofénac est excrété majoritairement (70%) sous la forme de quatre métabolites : le diclofénac glucuroné, le 4'-OH-diclofénac, le 4'-5-dihydroxy-diclofénac et le 5-hydroxydiclofénac ((Stierlin et al., 1979) cité par (Osorio et al., 2016)). La carbamazépine est métabolisée majoritairement en 10,11-epoxide et seulement 2% à 3% de la molécule ingérée sont excrétés sous sa forme inchangée (Clara et al., 2004; Vieno et al., 2007). Au contraire, 90% de l'aténolol ingéré est excrété tel quel (Vieno et al., 2007).

Les réactions de métabolisation sont complexes et conditionnées par les propriétés physico-chimiques de la substance active et des enzymes en jeu (spécificités des substrats, polymorphisme génétique, etc.). Chaque

médicament peut comporter de nombreuses voies métaboliques, et le produit du métabolisme peut se reconvertir sous la forme de la molécule mère.

Lorsqu'elles sont collectées par les STEU, les eaux usées domestiques contiennent donc ces produits du métabolisme. L'une des problématiques principales est, à ce stade, l'inefficacité relative des processus de traitement de STEU pour abattre les concentrations en résidus pharmaceutiques (Tableau 10).

Les STEU sont initialement conçues pour abattre les concentrations en matières organiques (carbonées, azotées, phosphorées) et en bactéries fécales* (Tran et al., 2018). La grande variabilité des caractéristiques des résidus pharmaceutiques nécessite une combinaison de traitements pour les éliminer, or les traitements conventionnels (boues activées) ne sont pas conçus pour prendre en compte ces spécificités (nature hydrophile, capacité de sorption, groupes fonctionnels, impacts sur la flore bactérienne, etc.) (Yang et al., 2017).

Le traitement primaire (dégrillage, décantation) ne permet pas de mettre en évidence l'élimination des pharmaceutiques. Par exemple, aucune diminution significative n'a été mesurée dans les concentrations d'ibuprofène et de naproxène après le traitement primaire (Carballa et al., 2004). Les auteurs suggèrent que leur structure acide et leur polarité les rendent plus propices à rester en phase aqueuse. Le traitement secondaire consiste en une minéralisation des composés organiques par les bactéries des boues activées, par métabolisation (utilisation des matières organique comme substrat pour l'oxydo-réduction) ou par co-métabolisation (dégradation des matières organiques en présence d'un autre substrat de croissance pour les bactéries). Or, les pharmaceutiques du fait de leur action biologique peuvent déstructurer les communautés bactériennes des boues activées et empêcher le processus de métabolisation (Yang et al., 2017). La co-métabolisation est alors effectuée, en présence de substrats primaires tels l'ammonium, les carbonates ou d'autres sources de carbone (Tran et al., 2018). De plus, les clivages enzymatiques des bactéries et les processus physico-chimiques des traitements secondaires peuvent déconjuguer les produits du métabolisme humain en les convertissant sous la forme de la molécule mère ou en formant de nouveaux produits de dégradation (Tran et al., 2018; Yang et al., 2017). Par exemple, la forme glucuronidées du diclofénac, le diclofénac acyl glucuronide, est déconjugué pour reformer du diclofénac par nitration/nitrosation bactérienne (Osorio et al., 2016).

Les processus de sorption sur les boues activées sont complexes à évaluer. Les résidus pharmaceutiques, peuvent aussi être retenus par interactions électrostatiques ou encore par formation de complexes sur des métaux divalents (exemple des tétracyclines). Il reste difficile d'évaluer la capacité de rétention de ces produits sur les boues activées, qui dépend des conditions environnementales et des temps de rétention dans les boues (Douziech et al., 2018).

Ainsi, une grande variabilité dans les pourcentages d'abattement des concentrations en pharmaceutiques est observée en fonction des principes actifs et des procédés de traitement (Tableau 10). Des abattements inférieurs à 40% ont été calculés pour certains antibiotiques (lincomycin, thiabendazole), AINS (codéine, métorpolol, propanolol), et pour la carbamazépine, le sulpride, le sucralose, l'acide clorfibrique, l'iopamidol et le crotamiton. Les classes thérapeutiques des antibiotiques, des anticonvulsivants, des bêtabloquants et des produits de contraste des rayons X ont des abattements particulièrement limités (Tran et al., 2018). Cela est confirmé par d'autres études : la carbamazépine a un abattement est très faible (<10%) (Clara et al., 2004; Joss et al., 2005; Vieno et al., 2007), les benzodiazépines ont des abattement compris entre 16% et 18% pour le diazépam par exemple (Kosjek et al., 2012) ; les abattements calculés pour le sulfaméthoxazole sont compris entre 40% et 84% (Carballa et al., 2004; Zhou et al., 2013).

Certains procédés avancés, comme la méthode électrochimique de l'électrode en diamant dopé au bore (procédé d'oxydation) peut permettre d'obtenir des rendements supérieurs à 90% pour l'abattement du sulfaméthoxazole (Rajab et al., 2013). De même, la combinaison de la biodégradation, de la photodégradation et de l'adsorption sur charbon actif devrait permettre un abattement de plus de 99% des benzodiazépines (Kosjek et al., 2012).

A l'issue du projet MICROPOLIS-PROCEDES (IRSTEA/Suez/Agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse) (IRSTEA, 2017), il a été démontré que le procédé d'ozonation associé à d'autres types de traitements (traitement du carbone, nitrification/dénitrification par biofiltration), permettait d'obtenir des rendements entre 70% et 90% pour une large gamme de micropolluants, dont 26 pharmaceutiques. Les performances de dégradation du réacteur d'ozonation ont ainsi été testées en conditions réelles pendant 3 ans sur la station Sophia Antipolis (France). Néanmoins, ce procédé reste couteux et représente jusqu'à un quart de la consommation électrique de la STEU, avec un coût répercuté sur la facture des consommateurs (Choubert et al., 2017).

Tableau 10 : Abatement de quelques principes actifs pharmaceutiques par différents procédés de STEU

Principe actif	Classe Thérapeutique	Propriétés physico-chimiques*	Procédé de traitement	Abatement	Référence
Carbamazépine	Antiépileptique	Solubilité = 35,4 mg/L Log Kow = 2,45 Koc = 510-520	Boues activées	< 10%	(Joss et al., 2005)
			Boues activées Dénitrification Oxydation	0%	(Vieno et al., 2007)
			Managed aquifer recharge (biodégradation dans le sol)	< 50%	(Park and Lee, 2018)
Acétaminophène	AINS	Solubilité = 22,7 mg/L Log Kow = 0,46 Koc = 21	Zone humide	19-68%	(Phong et al., 2016)
			Dégradation microbienne	3-32%	(Phong et al., 2016)
			Photolyse	3-32%	(Phong et al., 2016)
			Adsorption carbone activé	90%	(Nam et al., 2014)
			Ozonation	51-53%	(Neamtu et al., 2013)
Sulfaméthoxazole	Antibiotique	Solubilité = 38 mg/L Log Kow = 0,68 Koc = 72	boron-doped diamond (BDD) electrode	> 90%	(Rajab et al., 2013)
			Boues activées	40-84%	(Carballa et al., 2004; Zhou et al., 2013)
Diazépam	Benzodiazépine	Solubilité < 1mg/L Log Kow = 2,18 Koc = 192-630	Boues activées	10%	(Subedi et al., 2017)
			Boues activées	16-18%	(Kosjek et al., 2012)
Pravastatine	Hypolipémiant	Solubilité = 6 mg/L Log Kow = 2,18 Koc = 250	Bioréacteur à membrane	91%	(Radjenovic et al., 2007)
			Boues activées	62%	(Radjenovic et al., 2007)
Atenolol	Bêta-blocant	Solubilité = 13300 mg/L Log Kow = 0,16 Koc = 67 (INERIS Substances)	Boues activées	63%	(Vieno et al., 2007)
			Managed aquifer recharge (biodégradation dans le sol)	> 80%	(Park and Lee, 2018)
Buprénorphine	Substitutif aux opiacés	Solubilité = 16,8 mg/L Log Kow = 5	Ozonation	> 99%	(Beijer et al., 2017)

* Données provenant du projet PubChem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>) de l'U.S. National Library of medicine

La problématique des métabolites et des produits de dégradations (produits issus des transformations dans l'environnement) pharmaceutiques a été mise en évidence par Celiz et al. (Celiz et al., 2009). Une fois dégradés, les métabolites peuvent être encore actifs ou reprendre la structure de la molécule mère au sein des STEU. Par exemple, l'acétaminophène après chloration produit des métabolites plus toxiques (1,4-benzoquinone, N-acétyl-p-benzoquinone) ; de même que la carbamazépine ou le diclofénac. Un autre exemple est celui des formes conjuguées glucuronides de l'estrone et l'estradiol, dont 10-55% reprennent leur forme de molécules mères. Certains produits peuvent se lier à des protéines, comme le cytochrome CYP450* et altérer sa fonction de détoxification des médicaments dans le foie. Enfin, ils représentent un enjeu analytique à cause des effets de matrice, de l'ionisation et de l'identification parfois difficiles. Les concentrations des métabolites et des produits de dégradation peuvent être aussi importantes que celles des molécules mères.

II.3.2. Autres sources d'émission de résidus pharmaceutiques dans le milieu aquatique

L'industrie et les laboratoires pharmaceutiques peuvent émettre des résidus de composés pharmaceutiques dans les eaux résiduaires et les déchets à travers les étapes de synthèse des principes actifs et de conception des spécialités. En Europe, ces établissements sont considérés comme des Installations classées pour la Protection de l'Environnement (IPE), répondant aux normes ISO (9000 qualité et 14 001 environnement) et à la directive IPPC (Integrated Pollution Prevention Control). Bien que soumises à des réglementations strictes, un suivi systématique des teneurs en résidus des rejets n'est pas toujours effectué (Jançon et al., 2008).

La part des médicaments non utilisés et jetés dans les poubelles, toilettes ou décharges représente une importante source de contamination et un enjeu soulevé par les institutions médicales (Académie nationale de pharmacie, OMS, etc.). La part des médicaments non utilisés suite à une prescription médicale serait de 30 à 70% ; plus de 20% des médicaments seraient jetés aux ordures et dans les toilettes ; seulement 21% des médicaments seraient ramenés dans les pharmacies pour être recyclés dans les réseaux type Cyclamed (Jançon et al., 2008).

Les eaux résiduaires (industrielles, domestiques) et les effluents de STEU atteignent les eaux de surface puis les eaux souterraines. Les boues de STEU épandues sur les sols peuvent les contaminer. Le lessivage des décharges peut entraîner des résidus de pharmaceutiques dans les eaux de surface. Enfin l'incinération et l'excrétion par voie pulmonaire représentent des sources mineures de contamination atmosphérique (Jançon et al., 2008).

Citons enfin l'emploi de produits vétérinaires, utilisés de manière intensive surtout dans les opérations d'alimentation animale concentrée*. Les effluents et les épandages d'engrais et de lisier peuvent contaminer le milieu. Leur occurrence a été mise en évidence dans de nombreuses études, en particulier les tétracyclines (Charuaud et al., 2018). L'emploi massif d'antibiotiques en aquaculture constitue une autre source de contamination directe du milieu (Cabello et al., 2016).

II.4. Processus de transfert et de dégradation des résidus pharmaceutiques dans le milieu aquatique

II.4.1. Dispersion et dégradation environnementales des résidus pharmaceutiques

Tous comme les pesticides, les propriétés physico-chimiques intrinsèques des résidus pharmaceutiques ainsi que les conditions environnementales abiotiques et biotiques influent sur leur devenir (dégradation, mobilité) (Wilkinson et al., 2017). La Figure 8 schématise le devenir environnemental des résidus pharmaceutiques.

Les effluents traités ou non traités sont déchargés dans le milieu récepteur (eaux superficielles). Les résidus pharmaceutiques sont alors transportés par les courants, avec des concentrations variables en fonction du débit et des zones de cours d'eau (Riml et al., 2013). Certains peuvent s'adsorber sur les particules en suspension, dans le sol ou les sédiments (Osenbrück et al., 2007; Zhao et al., 2015). Par exemple, les processus de sorption de la carbamazépine peuvent être plus importants autour des égouts, à cause de la plus grande teneur en matière organique et des temps de résidence dus à l'infiltration des eaux usées dans le sol (Osenbrück et al., 2007). Ils peuvent être filtrés et accumulés dans les organismes aquatiques. Des antibiotiques ont été retrouvés dans la bile, le plasma, le foie et les muscles de poissons sauvages dans delta de la Pearl River en Chine (Zhao et al., 2015). S'ils sont appliqués sur le sol via les boues ou les lisiers, les pharmaceutiques peuvent être absorbés dans les plantes (exemple du paracétamol absorbé par le maïs (Hammad et al., 2018) ou s'infiltrer dans le sol pour rejoindre les eaux souterraines. Le ruissellement peut aussi drainer les épandages, les déjections animales et les décharges contenant ces produits. Enfin, les fosses septiques représentent des sources d'infiltration de résidus pharmaceutiques dans le sols (Wilkinson et al., 2017).

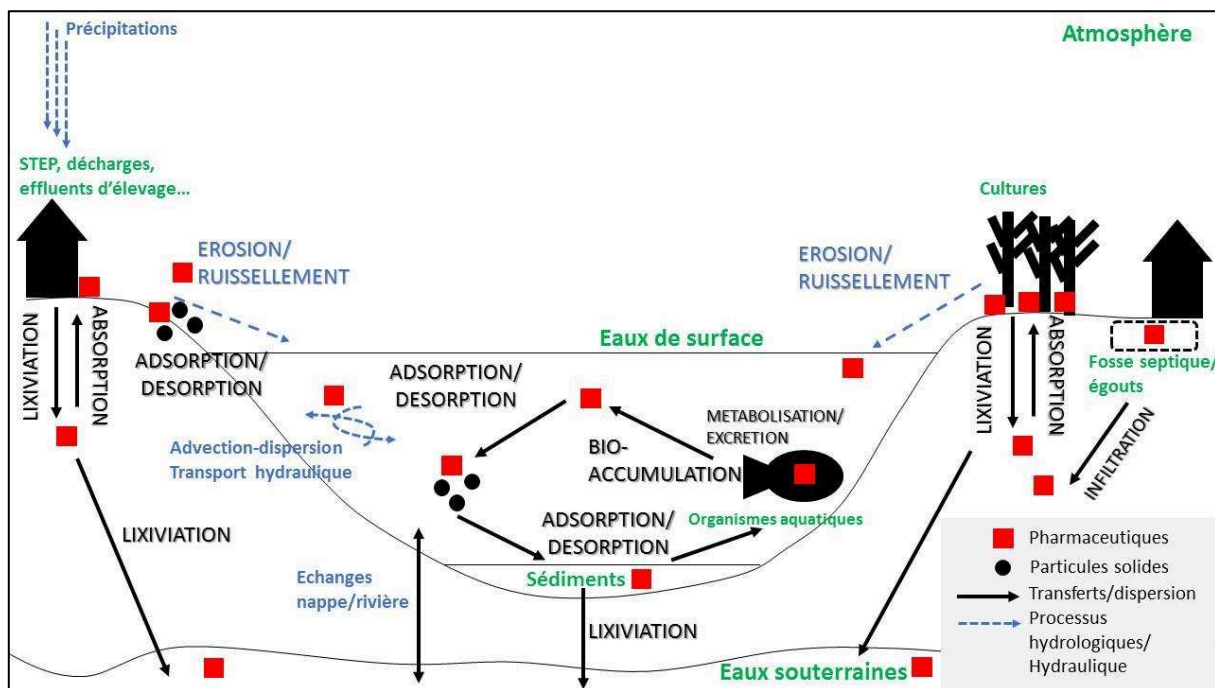


Figure 8 : Bilan des processus de transferts et de dispersion intervenant dans le devenir environnemental des résidus pharmaceutiques, d'après (Hammad et al., 2018; Lapworth et al., 2018; Osenbrück et al., 2007; Riml et al., 2013; Wilkinson et al., 2017; Zhao et al., 2015)

Les processus de dégradation ne sont pas représentés sur ce schéma.

Les processus abiotiques de photolyse, hydrolyse, oxydation, réduction et complexation et de biotransformation dégradent les résidus pharmaceutiques en produits de dégradations environnementaux (Mompelat et al., 2009; Qian et al., 2009; Wilkinson et al., 2017).

La photolyse dégrade les résidus de pharmaceutiques avec des temps de demi-vie s'échelonnant de quelques jours (diclofénac, ibuprofène) à plusieurs mois (carbamazépine) (Andreozzi et al., 2003). L'efficacité de la biodégradation des résidus pharmaceutiques est très variable en fonction leur structure chimique ajouté au fait qu'ils impactent les communautés microbiennes (en particulier, les antibiotiques). Néanmoins certaines classes thérapeutiques peuvent être dégradées par les microorganismes présents dans les eaux naturelles avec des demi-vies de l'ordre de plusieurs jours. C'est le cas du naproxène qui peut être dégradé par des champignons ou de l'ibuprofène en fonction de sa forme chirale. La biodégradation de la carbamazépine est mal connue (Barra Caracciolo et al., 2015).

Le Tableau 11 illustre les temps de demi-vie et les produits de dégradation de la carbamazépine, de l'acétaminophène et du sulfaméthoxazole, qui sont des principaux composés fréquemment détectés dans tous les types d'eau. Ces trois composés ont des propriétés physico-chimiques différentes. La carbamazépine est polaire mais a tendance à s'adsorber du fait de son Koc relativement élevé. Seule la photolyse est considérée comme une voie importante de dégradation. L'acétaminophène par contre, plus polaire, peut être dégradé par photolyse et biodégradation en quelques jours. Enfin le sulfaméthoxazole peut subir majoritairement l'hydrolyse, et du fait de son action antibactérienne et de sa structure chimique, la photolyse et la biodégradation ne sont pas considérées comme des voies majeures de dégradation.

Tableau 11 : Temps de demi-vie par photolyse et hydrolyse et principaux produits de dégradation de la carbamazépine, de l'acétaminophène et du sulfaméthoxazole

Ces valeurs peuvent être très variables en fonction de la forme des molécules, du pH et des autres conditions environnementales.

Pharmaceutiques	Carbamazépine		Acétaminophène		Sulfaméthoxazole	
Propriétés physico-chimiques*	log Kow = 2,45 Koc = 510 Solubilité = 35,05 mg/L H = 1,10.10 ⁻⁵		log Kow = 0,46 Koc = 21 Solubilité = 14,00 mg/L H = 10 ⁻⁹		log Kow = 0,89 Koc = 72 Solubilité = 610 mg/L H = 6,45.10 ^{-13***}	
	DT50*	Produits de dégradation**	DT50*	Produits de dégradation**	DT50*	Produits de dégradation**
Photolyse aqueuse en lumière naturelle	907 heures	10,11-dihydrocarbamazépine, 10,11-époxy-carbamazépine, acridine, 2- et 3-hydroxycarbamazépine (Daniele et al., 2017)	Pas une voie de dégradation majeure (Kawabata et al., 2013)	3-HOacétaminophène, hydroquinone, 4-benzoquinone, N-acétyl-p-benzoquinone imine, p-acétanisidide, 4-méthoxyphénol, 2-hexénoïque acid, 1, 4-diméthoxybenzène (Li et al., 2014)	Pas une voie de dégradation majeure	Sulfanilamide, 5-méthylloxazole (Yargeau et al., 2008)
Hydrolyse*	Pas une voie de dégradation majeure		Pas une voie de dégradation majeure		5-12 heures	
Biodégradation*	Pas une voie de dégradation majeure		20 jours		Pas une voie de dégradation majeure	

*Données PubChem (US National Library of Medicine)

** Produits de dégradation principaux, toutes voies confondues

***Source : (Vieno et al., 2007)

II.4.2. Modélisation du devenir des résidus pharmaceutiques

De la même façon que pour les pesticides, des modèles numériques ont été développés pour rendre compte du devenir des résidus pharmaceutiques dans l'environnement. Si les objectifs généraux des méthodes de modélisation concernant les pesticides sont plutôt ciblés sur leur répartition environnementale et leurs flux à l'exutoire d'un bassin en rapport avec les pratiques agricoles, les modèles concernant les pharmaceutiques sont orientés sur les notions d'exposition et de concentrations environnementales prédites (Predicted Environmental Concentration, PEC) et d'atténuation environnementale des concentrations. La notion d'exposition ici, est relative à l'exposition prédite des organismes aquatiques aux PEC des résidus pharmaceutiques. Les PEC sont habituellement utilisées pour le calcul des risques environnementaux, en les comparant à la toxicité des substances considérées (Truhaut, 1977). Enfin, l'atténuation environnementale correspond aux phénomènes de dégradation, de transports et de dilution par les flux d'eau dans les cours d'eau. Quelques exemples de modèles sont présentés dans le Tableau 12. Ces modèles sont en général confrontés à des concentrations mesurées analytiquement pour leur validation.

Le devenir des pharmaceutiques dans les différentes couches de sol peut être modélisé par une approche « bucket model », basée sur la conception de réservoirs connectés entre eux ou bien par un modèle de diffusivité de type HYDRUS-1D²¹, comme proposé par García-Santiago et al. (García-Santiago et al., 2017). Dans le « bucket model », les flux d'eau, la transpiration et l'évaporation sont inclus dans les transferts de pharmaceutiques. Les paramètres du sol (capacité de stockage de l'eau, eau de rétention, point de flétrissement) sont pris en compte. Les équations de masse permettent de prédire la répartition des pharmaceutiques dans les différents compartiments à travers la biodégradation, l'absorption par les plantes, le lessivage et l'infiltration dans le sol. Le modèle HYDRUS-1D va plus loin en prenant en compte les flux d'eau modélisés par l'équation de Richard et les transports de soluté par advection-dispersion.

Dans un cas d'étude portant sur l'épandage de boues de STEU et l'irrigation de cultures avec les effluents, ces approches ont permis de mettre en évidence un faible potentiel des pharmaceutiques à s'infiltrer dans les eaux souterraines, tandis que les modèles montrent des différences en termes d'accumulation dans le sol et d'absorption par les plantes (García-Santiago et al., 2017).

Le modèle Benchmark Simulation Model (BSM-X, combinaison de BSM et du modèle Activated Sludge Model for Xenobiotic, ASM-X (Plósz et al., 2012)) a été développé pour estimer le devenir de pharmaceutiques en fonction des différentes stratégies de contrôle des procédés STEU, par construction de différents scénarios du type d'eau entrant dans la STEU (types et concentrations en pharmaceutiques, flux d'eau entrant, etc.) (Snip et al., 2014). Grâce à la modulation des paramètres opératoires, les auteurs ont mis en évidence et confirmé que ces variations induisaient des comportements différents de certaines molécules en termes de transformation, de sorption et d'abattement des concentrations.

Le modèle LF2000-WQZ (Richard J. Williams et al., 2009) permet de prédire les concentrations en pharmaceutiques dans les rivières en aval des rejets de STEU. En positionnant les STEU et en précisant le type de procédés, la population desservie et la concentration des eaux arrivant à la STEU, il est alors envisageable de prédire les concentrations dans les effluents (définies comme des distributions de probabilité). Puis grâce aux simulations de Monte-Carlo de l'équation de diffusion de masse, il est possible de calculer des PEC. Les processus de dilution, biodégradation, sorption et volatilisation sont pris en compte dans une cinétique d'ordre 1 à taux constant (Price et al., 2010).

GREAT-ER (Geo-referenced Regional environmental Exposure Assessment Tool for European Rivers) propose une approche multi-compartiments avec une dimension spatiale (SIG), et prenant en compte les processus hydrologiques et hydrauliques qui régissent le devenir des contaminations. Il met en place un réseau de chaînes de modélisation des sources de contamination le long des cours d'eau, pouvant par exemple être représentées par des effluents de STEU. Les processus de sédimentation, de dégradation, de sorption peuvent être pris en compte. Il peut être utilisé de façon déterministe ou stochastique. Par exemple, la variabilité des charges polluantes (issues des données de consommation en médicaments), les flux d'eau et les vitesses de courant sont simulées avec la méthode Monte Carlo pour donner des PEC géoréférencées sous forme de moyenne/percentile (Koormann et al., 2006). Appliquée à la Mer Baltique, cette méthode a permis de mettre en évidence que la carbamazépine a un renouvellement lent (4 ans) et peut donc se retrouver plusieurs années

²¹ Modèle HYDRUS : <https://www.pc-progress.com/en/Default.aspx?hydrus-1d>

dans ces eaux marines (Björlenius et al., 2018). Sa capacité à mettre en évidence les disparités spatiales en termes de contamination est bien reproduite, par exemple au niveau de la ville d'El Alto (Bolivie), où les concentrations simulées en sulfaméthoxazole en aval des zones urbaines (et notamment après la STEU) sont plus hautes qu'en amont de la ville, et sont validées par les mesures environnementales qui avaient été effectuées au préalable (Archundia et al., 2018, 2017a).

STREAM-EU (Spatially and Temporally Resolved Exposure Assessment Model for EUropean basins), est un modèle multi-compartiment qui incorpore les interactions entre compartiments dans sa prédiction des PEC (Lindim et al., 2017, 2016).

Tableau 12 : Exemple de modèles numériques pour simuler le devenir des pharmaceutiques dans différents compartiments (STEU, sol, eaux naturelles)

Nom du modèle	Type de modèle	Références/ Exemple d'étude de cas	Echelle spatio- temporelle	Objectifs généraux	Données d'entrée	Données de sortie	Points forts	Points faibles
« Bucket model »	Système de réservoirs	(García-Santiago et al., 2017; Trapp and Matthies, 1998)	Interface plante/sol Compartiments du sol	Estimer le devenir des pharmaceutiques dans les plantes et dans les couches de sol	Propriétés physico-chimiques des pharmaceutiques Caractéristiques du sol Paramètres climatiques (précipitations, ETP...)	Concentrations en pharmaceutiques à différentes profondeurs de sol Quantités absorbées par les plantes	Nécessite peu de données Permet de faire une première évaluation du devenir	Surestimation de l'absorption racinaire Sous-estimation de l'accumulation dans les couches de sol Ne prend en compte que le transport advectif
HYDRUS-1D	Modèle de diffusivité	(García-Santiago et al., 2017; Šimůnek et al., 2013)	Interface plante/sol Compartiments du sol	Estimer le devenir des pharmaceutiques dans les plantes et dans les couches de sol	Propriétés physico-chimiques des pharmaceutiques Caractéristiques du sol Paramètres climatiques (précipitations, ETP...)	Concentrations en pharmaceutiques à différentes profondeurs de sol Quantités absorbées par les plantes	Prend en compte le transport advectif, la dispersion et la diffusion	Nécessite beaucoup de données
BSM-X	Phénoménologique (pour les polluants avec variations régulières) ou stochastique (pour les polluants moins souvent rencontrés)	(Snip et al., 2014)	Procédés de traitement de STEU	Prédire l'occurrence, le transport et le devenir des pharmaceutiques dans les STEU en fonction des différentes stratégies de contrôle	Débits à l'entrée de la STEU Température Concentrations en pharmaceutiques en entrée Taille de la STEU	Scénario de flux entrant de pesticides dans la STEU Devenir avec les boues Flux de pharmaceutiques en fonction du temps dans l'entrée STEU et dans l'effluent Transport particulaire	Permet de prendre en compte les charges en pharmaceutiques en entrée et les variations de ces charges Peut être évalué et validé grâce à des données issues de STEU en conditions réelles	Ne prend pas en compte le biofilm Pas de traitement tertiaire

Tableau 12 (suite)

Nom du modèle	Type de modèle	Références/ Exemple d'étude de cas	Echelle spatio-temporelle	Objectifs généraux	Données d'entrée	Données de sortie	Points forts	Points faibles
PhATE™ and GREAT- ER	Modélisation Computationnelle Probabiliste Multi- compartiments Modèle à boîte grise Composante SIG	(Archundia et al., 2018; Björlnenius et al., 2018; Koormann et al., 2006)	Bassin versant	Prédire les concentrations environnementales dans les rivières Etablir des prévisions sur des séries temporelles longues	Données SIG Propriétés physico-chimiques des pharmaceutiques Conditions locales	Concentrations et flux en pharmaceutiques dans le bassin versant PEC	Prend en compte les variations spatio-temporelles Prend en compte les abattements de STEP Plusieurs niveaux de complexité en fonction des données d'entrée disponibles	Ne prend pas en compte les interactions avec les autres compartiments environnementaux
STREAM- UE	Equilibre dynamique de masse	(Lindim et al., 2017, 2016)	Bassins versants	Prédire les concentrations environnementales dans les rivières	Hydrologie pH Température Concentrations et propriétés physico-chimiques des pharmaceutiques	Flux de masse	Prédiction dans les eaux de surface, les eaux souterraines, la neige, le sol, les sédiments Adaptable à tous les bassins versants du monde Prend en compte les sources diffuses	Ne prend pas en compte l'hydrodynamique et l'hydrologie

II.5. Occurrence et niveaux de contamination des résidus pharmaceutiques dans les ressources en eau

Le fait que les médicaments soient très consommés et continuellement rejetés leur confère le qualificatif de molécules « pseudo permanentes » dans les ressources en eau (Jançon et al., 2008). Les premières contaminations ont été mises en évidence en 1976 par la mesure de plusieurs microgrammes d'acide salicylique et d'acide clofibrrique dans des eaux de STEU (Missouri, Etats-Unis) à cause des effluents de STEU (Hignite and Azarnoff, 1977). Plusieurs revues récentes de la littérature (Gogoi et al., 2018a; Madikizela et al., 2017; Mompelat et al., 2009; Schafhauser et al., 2018; Yang et al., 2017) indiquent que tous les types d'eau (effluents de STEU, effluents d'eaux usées non traitées, eaux de surface, eaux souterraines, eaux de consommation, eaux marines) sur tous les continents sont contaminées par une large gamme de pharmaceutiques.

Les concentrations varient selon les types d'eau analysés (Tableau 13). Dans les effluents en entrée de STEU, les concentrations sont très élevées, de plusieurs dizaines de microgrammes par litre. A entrée d'une STEU à Orléans (93 933 habitants-équivalents), la concentration en acétaminophène s'élevait à 97 µg/L (Thiebault et al., 2017). Après traitement, les concentrations peuvent encore s'élever à quelques centaines de nanogrammes par litre, voire plusieurs microgramme par litre comme c'est le cas après traitement tertiaire (osmose inverse et désinfection UV) dans une STEU de Barcelone (Cabeza et al., 2012). Ainsi, les concentrations en gemfibrozil (hypolipémiant) et en diclofénac (anti-inflammatoire) atteignaient respectivement 716 ng/L et 678 ng/L. D'autres résultats proches de la ville d'El Alto en Bolivie ont mis en évidence des concentrations allant jusqu'à plus de 13 µg/L de sulfaméthoxazole en saison humide dans les effluents de STEU par lagunage (Archundia et al., 2017a).

Les concentrations en milieu naturel connaissent une légère diminution en général, bien que des pics de contamination puissent être mesurés comme dans la Jiulong River en Chine (5862 ng/L d'antibiotiques) (Hong et al., 2018). De même dans les eaux souterraines, les concentrations de certains produits plus susceptibles d'être lixiviés atteignent parfois plusieurs centaines de nanogrammes par litre. En Inde, le sulfanilamide (antibiotique) a été mesuré à 120 ng/L et la carbamazépine à 86 ng/L dans un aquifère profond de Varanasi (1,2 million d'habitants) (Lapworth et al., 2018). Un autre exemple est donné pour les eaux souterraines à Barcelone ; de même que pour les eaux de surface, le gemfibrozil a été quantifié à 852 ng/L. Dans les eaux de mer, les concentrations mesurées en Mer Baltique atteignaient un maximum de 80 ng/L pour le métropolol (Björleinius et al., 2018). Dans l'estuaire de Tejo au Portugal, qui draine un environnement urbain, agricole mais aussi des réserves naturelles, le maximum relevé a été de 340 ng/L d'antidépresseur sertraline (Reis-Santos et al., 2018). Les résidus de pharmaceutiques se retrouvent aussi dans les eaux de boisson, au Japon (maximum de 2,4 µg/L du produit de contraste iopamidol) (Simazaki et al., 2015) et dans des puits publics aux Etats-Unis (maximum de 113 ng/L de sulfaméthoxazole) (Schaidler et al., 2014).

Les classes thérapeutiques les plus fréquemment détectées et quantifiées sont les AINS/analgésiques et les antibiotiques du fait de leur grande consommation (Mompelat et al., 2009). Ils peuvent atteindre plusieurs dizaines de microgrammes par litre dans les eaux de surface (ibuprofène, diclofénac, acétaminophène) et quelques centaines de nanogrammes par litre dans les eaux souterraines (Mompelat et al., 2009; Wilkinson et al., 2017). Les concentrations mesurées en antibiotiques sont de l'ordre de plusieurs dizaines de ng/L pour l'érythromycine, les pénicillines et les sulfonamides dans les eaux de surface et les eaux souterraines (Wilkinson et al., 2017). Citons aussi les anticancéreux (ifosfamide, cyclophosphamide, tamoxifen) qui, bien que quantifiés à quelques ng/L dans les eaux environnementales, sont des contaminants d'intérêts car de plus en plus consommés, peu dégradables et persistants dans l'environnement. Les bêta-bloquants comme le commun atenolol sont aussi quantifiés à ces concentrations (Wilkinson et al., 2017).

Le débit des rivières influe aussi sur les concentrations retrouvées en résidus pharmaceutiques. Lorsque la source principale est un effluent de STEU par exemple, les concentrations maximales en pharmaceutiques sont mesurées en basses eaux (Mandarin et al., 2019). En mesurant les concentrations en sulfaméthoxazole et en triméthoprime dans les eaux de rivière avant la ville d'El Alto, dans la ville et après la zone urbaine, des variations spatiales ont été relevées, avec un impact plus important sur la qualité de l'eau en zone urbaine qu'en amont et en aval de celle-ci. Jusqu'à 218 ng/L de sulfaméthoxazole en saison sèche ont été mesurés dans la rivière qui draine El Alto (Archundia et al., 2017a).

Tableau 13 : Exemples d'études d'occurrence des résidus pharmaceutiques dans différents types d'eau

Seuls les résultats issus des échantillonnages ponctuels ont été retenus pour cette synthèse. Les niveaux de contamination ne doivent pas être directement comparés entre eux, puisque l'environnement des sites, les procédés de STEU et les saisons ne sont pas identiques. La colonne « classes thérapeutiques majoritairement quantifiées » rend compte des molécules possédant les plus fortes fréquences de quantification, et non l'ensemble des molécules ciblées dans chaque étude.

Type d'eau	Lieu d'échantillonnage	Classes thérapeutiques majoritairement quantifiées	Gamme de concentration	Référence
Eaux usées en entrée de STEU (boues activées)	Orléans (France)	AINS, bêta-bloquants, psychotropes, hypolipémiants, opioïdes	63-97 000 ng/L	(Thiebault et al., 2017)
Effluent de STEU	/	AINS	Jusqu'à 60 000 ng/L	(Alder et al., 2006) cité par (Gogoi et al., 2018a)
Effluent de STEU (effluent après traitement tertiaire ultrafiltration par osmose inverse puis désinfection UV)	Baix Llobregat (Barcelone, Espagne) Monitoring entre 2008-2010	Hypolipémiants, stimulants, anesthésiants, diurétiques, antibiotiques, NSAIDs	Jusqu'à 716 ng/L	(Cabeza et al., 2012)
Effluent de STEU (lagunage)	Katari River (Bolivie) Proche de la ville d'El Alto (1,2 millions d'habitants)	Antibiotiques	271-1309 ng/L	(Archundia et al., 2017a)
Eaux de surface (rivière)	Jiulong River (Chine) Environnement forestier, et urbain	Antibiotiques, NSAIDs, RSDs (Respiratory System Drugs)	7-5 862 ng/L	(Hong et al., 2018)
Eaux de surface (rivière)	Katari River (Bolivie) Environnement urbain : El Alto (1,2 millions d'habitants)	Antibiotiques	11-312 ng/L	(Archundia et al., 2017a)
Eaux souterraines	Ville de Varanasi (Inde)	Antibiotiques, anti-épileptiques,	Jusqu'à 100 ng/L	(Lapworth et al., 2018)
Eaux souterraines	Baix Llobregat (Barcelone, Espagne) Monitoring entre 2008-2010 Aquifère profond Environnement urbain	Hypolipémiants, agents de contraste, stimulants, anesthésiants, diurétiques, antibiotiques, NSAIDs	Jusqu'à 852 ng/L	(Cabeza et al., 2012)
Eau de mer	Mer Baltique	Bêta-bloquants, benzodiazépines, psychotropes, AINSs	0,01-80 ng/L	(Björlenius et al., 2018)
Eaux d'estuaire	Estuaire de Tejo (Portugal) Environnement urbain, agricole, réserves naturelles	Antibiotiques, bêta-bloquants, anti-hypertenseurs et anti-inflammatoires	10-128 ng/L	(Reis-Santos et al., 2018)
Eau de consommation (ressource : eau de surface traitée)	Japon	AINS, anti-allergiques, anti-épileptiques, régulateur lipidique, agent de contraste	30-2 400 ng/L	(Simazaki et al., 2015)

Tableau 13 (suite)

Type d'eau	Lieu d'échantillonnage	Classes thérapeutiques majoritairement quantifiées	Gamme de concentration	Référence
Eau de consommation (ressource : eau souterraine non traitée)	Puits (Massachusetts, États-Unis)	Antibiotiques, antiépileptique, anti-anxiolytique	0,7-113 ng/L	(Schaidler et al., 2014)

II.6. Impacts des résidus pharmaceutiques sur l'environnement et questionnements sur les risques sanitaires

La difficulté principale dans l'évaluation des risques environnementaux et sanitaires posés par la contamination des eaux par les résidus pharmaceutiques, est qu'ils sont présents à de faibles concentrations environnementales et en mélange avec d'autres polluants chimiques. La littérature rapporte une toxicité aigüe* en conditions de laboratoires (Hai et al., 2018), ou à de fortes concentrations comme dans les effluents de STEU (Orias and Perrodin, 2014). Moins d'études proposent des résultats quant aux effets aux concentrations environnementales (ng/L au µg/L), ou aux cocktails de médicaments (Tamura et al., 2017). De plus, les conditions environnementales, et en particulier le pH du milieu, influent sur l'état d'ionisation des médicaments et donc sur leur effets et leur détection (Freitas et al., 2016). C'est donc un sujet de recherche récent, actuel et en plein développement, notamment sur la stratégie employée pour évaluer de façon efficace et intégrée les effets.

Bien qu'elle ne concerne pas le milieu aquatique, l'un des premiers effets toxicologiques de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement, fut le déclin de populations de vautours en Asie. Ces rapaces charognards se nourrissaient de cadavres de bétail, auquel par ailleurs, du diclofénac avait été administré. Or, à de faibles concentrations (0,1–0,2 mg/kg), le diclofénac ingéré par les vautours, entraîne des dysfonctionnements de la fonction rénale (Swan et al., 2006).

La toxicité aigüe a ensuite été identifiée en laboratoire pour une large gamme de composés sur plusieurs modèles vertébrés et invertébrés. La revue de Fent et al. (Fent et al., 2006) présente une synthèse des doses ayant des effets pour 24 pharmaceutiques sur plusieurs niveaux trophiques. Les classes thérapeutiques ayant des effets aux concentrations les plus basses sont les antidépresseurs, les antibiotiques et les antipsychotiques. Sont cités en particulier le diclofénac, le propranolol, le clofibrate, la fluoxétine, le diazépam, la carbamazépine et le méthotrexate (environ entre 0,5 et 100 mg/L). La fluoxétine, en particulier, possède des effets sur le phytoplancton. Néanmoins, de grandes variabilités en termes de toxicité au sein d'une même espèce et entre plusieurs espèces sont mesurées. La toxicité dans le milieu aquatique serait principalement due aux rejets d'effluents très concentrés et non aux concentrations plus diluées dans les eaux. Les concentrations environnementales prédisposent les organismes aquatiques à des risques chroniques (Jjemba, 2006), auxquels contribuent les autres micropolluants.

Peu d'études se sont consacrées aux effets chroniques et encore moins concernant les effets combinés de plusieurs pharmaceutiques sur un organisme. Le manque de connaissance surtout sur le modèle poisson, en particulier les effets hormonaux, immunologiques et génétiques restent à approfondir. De plus, une approche basée sur les modes d'action pourrait être pertinente (Bonfille et al., 2018; Miller et al., 2018).

Les perturbations endocrines sont en cours de documentation mais restent difficiles à évaluer à cause de l'évaluation de l'exposition, mais aussi la relation dose/effet spécifique à une seule substance.

En particulier, les fortes concentrations des composés stéroïdiens qui sont biologiquement actifs à très faible dose dans les effluents de station d'épuration peuvent perturber le système hormonal des poissons. L'exemple de la féminisation des poissons est largement cité, avec le développement d'un phénotype femelle chez des poissons mâles et des concentrations élevées d'hormones sexuelles stéroïdiennes à cause du contraceptif 17- β estradiol (Purdom et al., 1994).

La consommation importante d'antibiotiques a provoqué l'apparition de résistances microbiennes. Leur progression et leur complexification sont désormais des enjeux d'ordre mondial et l'une des préoccupations principales de l'OMS, de la FAO et l'OIE (Organisation mondiale pour la santé animale). La résistance concerne non seulement les bactéries pathogènes chez l'Homme et les animaux, mais aussi les bactéries présentes dans l'environnement. On parle de « résistome environnemental » pour désigner l'ensemble des gènes de résistance produits et leur dispersion environnementale (Crofts et al., 2017). Les rivières et les lacs récepteurs des effluents contenant les antibiotiques, en particulier en zone urbaine (Duwig et al., 2014), sont considérés comme des réservoirs d'antibiorésistance, avec des éléments de résistance encore peu connus et potentiellement transmissibles aux autres pathogènes (Pal et al., 2016), notamment dans les sédiments (Abia et al., 2015).

Enfin, la présence de résidus pharmaceutiques dans les eaux de boisson soulève des interrogations quant aux effets sur la santé humaine de l'ingestion de ces substances thérapeutiques, de façon quotidienne et sur le long terme. Jusqu'à ce jour, bien que de nombreuses molécules pharmaceutiques aient été mises en évidence dans la ressource en eau et l'eau de boisson (Furlong et al., 2017), les concentrations ingérées ne présenteraient pas de risque pour l'Homme (Simazaki et al., 2015).

III. Contexte et enjeux en Afrique Sub-Saharienne

Selon les prévisions des Nations-Unies, en 2040, 55% de la population en Afrique Sub-Saharienne vivra dans les centres urbains (UNDESA/PD, 2015). Face à l'augmentation de la population urbaine, les ressources et les infrastructures liées à l'eau ne répondent pas toujours à la demande en eau en quantité et en qualité suffisantes. L'urbanisation rapide et intense se traduit par la construction de quartiers précaires, informels, peu pourvus en infrastructures et où se creusent des inégalités de santé (Bahri et al., 2016; Marmot and Bell, 2016; OMS and ONU-Habitat, 2010). Les changements climatiques, le manque de moyens des institutions et l'inefficacité des systèmes de gouvernance sont les facteurs qui vont aggraver les disparités en termes d'accès à l'eau (Dos Santos et al., 2017).

Concernant les polluants organiques dont les pesticides et les résidus de pharmaceutiques, les contaminations sont des préoccupations émergentes. Le manque de moyens financiers ne permet qu'un nombre limité de recherches et de surveillance de la qualité des eaux, souvent par le biais de collaborations de laboratoires Nord/Sud. Les usages et les sources de contamination des pesticides et des médicaments présentent des particularités locales. Les quelques études disponibles font état d'une forte contamination des eaux et d'enjeux sur le plan environnemental et sanitaire (Gwenzi and Chaukura, 2018).

La suite de cette partie s'attache donc à présenter les spécificités des utilisations et de consommation des pesticides et des résidus pharmaceutiques en Afrique Sub-Saharienne. Une revue de littérature des études existantes à ce jour et relatives à la contamination environnementale est dressée.

III.1. Pesticides en Afrique Sub-Saharienne

III.1.1. Usages, consommation et réglementation

Usages

En Afrique sub-saharienne, les pesticides de synthèse représentent des solutions à la fois pour lutter contre les ravageurs des cultures de rente et des cultures vivrières liés à un contexte local particulier (climat humide favorisant les champignons et la proliférations des insectes, etc.), mais aussi pour lutter contre les maladies parasitaires endémiques telles le paludisme (Heilmann et al., 2017; Zacharia and Tano, 2011).

Les pesticides sont appliqués dans les cultures de rente comme le café, le thé, le coton, le cacao et les fleurs mais pas sur les produits indigènes tels l'igname ou le sorgho. Par ailleurs, les prises de conscience sur ces problèmes entraînent l'émergence de nouvelles tendances comme la mise en place des systèmes d'agroécologie pourtant déjà présents naturellement sur ces territoires avant l'intensification des cultures (Nyantakyi-Frimpong et al., 2017).

Les pesticides très utilisés en maraîchage urbain proviennent en réalité des systèmes agricoles cotonniers, achetés à crédit aux sociétés cotonnières par les cultivateurs (Kanda et al., 2009). Il s'agit majoritairement

d'insecticides organochlorés, organophosphorés, carbamates, pyréthriinoïdes et chloroacétamides. Certains de ces produits sont interdits par différentes conventions internationales (convention de Rotterdam, convention de Stockholm, convention de Bâle, convention de Bamako) (Sougnabe et al., 2009). Par exemple, le carbofuran, l'endosulfan, le chlorpyrifos-ethyl classés comme « extrêmement » ou « très » dangereux par le CIRC et l'US EPA (United States Environmental Protection Agency) sont utilisés en maraîchage urbain au Bénin (Ahouangninou et al., 2012). A noter que le carbofuran a été interdit d'utilisation au Bénin et dans plusieurs autres pays d'Afrique, notamment par le CILSS (Comité Inter-états pour la Lutte contre la Sécheresse dans le Sahel²²) ce qui n'empêche ni sa circulation, ni son emploi.

De plus, dépendamment du revendeur, certains produits sont périmés, ne correspondant pas à leur emballage et font l'objet de contrebandes (Sougnabe et al., 2009).

Les agriculteurs sont souvent peu informés, d'un point de vue technique, sur l'emploi des produits mais aussi sur le port des EPI, les épandages se faisant avec du matériel peu sécuritaire (arrosoirs, branchages, balais...), pieds nus et sans gants la plus part du temps. Conscients du danger représenté par les poisons qu'ils emploient, certains effectuent des détoxifications avec du charbon actif ou des lavages après l'application des produits (Adechian et al., 2015; Bon et al., 2014, 2010; Mattah et al., 2015).

Consommation et réglementation

Le marché africain des pesticides ne représentait que 4 % de la part mondiale du marché des pesticides en 2008, avec pourtant des effets environnementaux et sanitaires très importants, notamment des cas d'intoxication aiguës ainsi que le développement des impacts chroniques sur la santé (Badarou and Coppieters, 2009; Eddleston et al., 2002; Thiam and Sagna, 2009). Cependant l'emploi de pesticides dans les pays en développement est en pleine croissance (Schreinemachers and Tipraqsa, 2012) parallèlement avec une réglementation insuffisante. Les pesticides identifiés comme dangereux par la procédure PIC sont moins réglementés dans les pays à faible revenu selon Schreinemachers and Tipraqsa, 2012.

En Afrique sub-saharienne, des réglementations concernant les produits phytosanitaires existent, en dehors des lignes directrices données par la FAO et l'OMS. Les pays africains de la zone sahélienne (Burkina-Faso, Bénin, Cap-Vert, Côte d'Ivoire, Gambie, Guinée, Guinée-Bissau, Mali, Mauritanie, Niger, Sénégal, Tchad, Togo) font partie du Comité Inter-état de Lutte contre la Sécheresse au Sahel (CILSS) créé en 1973, à l'intérieur duquel existe le Comité Sahélien des Pesticides (CSP). Une réglementation commune sur l'homologation des pesticides a été établie dans un document datant de 1999. En particulier, une autorisation provisoire de vente (APV) peut être accordée pour 3 ans ; l'homologation d'un pesticide est valable pour 5 ans après une APV. Les molécules interdites sont les suivantes : acétochlore, carbofuran, carbosulfan, endosulfan, fipronil, hexazinone, méthamidophos, monocrotophos, paraquat (gramoxone), triazophos. Cette réglementation se base sur les directives de la FAO ainsi que sur les grandes conventions internationales.

En zone CEMAC (Communauté Economique et Monétaire de l'Afrique Centrale ; composée du Cameroun, du Congo, de la République de Centrafrique, du Gabon, de la Guinée Equatoriale et du Tchad), une réglementation a été établie pour l'homologation des pesticides. Les produits importés doivent être dotés d'un document phytosanitaire et d'un permis d'importation ; ceux pour l'exportation d'un certificat phytosanitaire. L'homologation passe par des analyses chimiques et des tests pendant deux ans sur les usages du pesticide. Le dossier d'homologation comprend aussi des tests toxicologiques. Les produits importés non homologués sont limités ; une utilisation ponctuelle peut être accordée sous réserve que le pesticide ait été approuvé par la FAO ou par d'autres états.

Impact sur l'environnement, exposition et risques sanitaires

Les régions tropicales sont situées sous les latitudes 23°N à 23°S et connaissent des conditions climatiques particulières. Elles sont caractérisées par des températures élevées avec de faibles variations annuelles (amplitude thermique de 10°C). Elles peuvent subir des pluies intenses et marquées entre saison humide et saison sèche. La revue de littérature de Daam et Van den Brink (Daam and Brink, 2010) apporte quelques éléments d'ordre climatiques et agricoles sur le devenir des pesticides en milieu tropical. La combinaison de certains facteurs climatiques, comme les températures élevées, l'irradiation solaire et les précipitations intenses influencent les processus abiotiques en favorisant la photolyse, la volatilisation et l'hydrolyse, ainsi que la

²² Site Internet du Comité Inter-états de Lutte contre la Sécheresse dans le Sahel : <http://www.cilss.int/>

dégradation microbienne. Cependant, les auteurs concluent que l'atténuation des concentrations environnementales et les impacts sur l'écosystème ne présentent pas de différence significative avec les zones tempérées. En revanche, les pratiques agricoles, avec l'emploi fréquent de doses massives de pesticides et les événements de ruissellement intense, contribuent à des concentrations locales parfois très importantes.

Quelques études ont été menées sur l'exposition des populations africaines aux pesticides. Bien que 20% des pesticides du monde soient utilisés par les pays en voie de développement et 4% produits en Afrique, leurs utilisateurs sont victimes de la majorité des intoxications et des décès par empoisonnement (Diop 2014). Les professionnels agricoles sont exposés à des risques sanitaires à cause de la manutention de produits non homologués mais aussi, à cause d'une pression économique importante et aux risques de suicide, comme c'est aussi le cas ailleurs dans le monde (Osborne et al., 2017). Récemment, (Donald et al., 2016) ont mis en évidence pour la première fois l'exposition individuelle aux pesticides en utilisant des bracelets en silicone pour absorber les pesticides apolaires présents dans l'environnement. Une large gamme de composés a été détectée dans ces bracelets parmi des agriculteurs en Afrique de l'Ouest, notamment la cyperméthrine, le lindane, le DDT et le chlorpyrifos.

III.1.2. Contamination de l'environnement

Les études portant sur l'occurrence des pesticides dans les compartiments environnementaux en Afrique Sub-Saharienne ont commencé récemment dans les années 2000 (Tableau 14). La complétude des monitoring dépend fortement des pays. L'Afrique du Sud (Batterman et al., 2008; Buah-Kwofie et al., 2017; Dalvie et al., 2014, 2003; Nuapia et al., 2016; Sereda and Meinhardt, 2005), la Tanzanie (Elibariki and Maguta, 2017), l'Éthiopie (Jansen and Harmsen, 2011) et le Kenya (K'oreje et al., 2018, 2016, 2012) en particulier bénéficient de données d'analyse environnementales assez conséquentes et menées en continu (sur plusieurs années, sur plusieurs matrices environnementales d'un même site d'étude, etc.) concernant la présence de pesticides dans les eaux, les sédiments, l'air et les organismes aquatiques.

En revanche, plus rares sont les études en Afrique de l'Ouest et en Afrique Centrale. Des données de concentrations en pesticides sont disponibles, issues d'études ponctuelles effectuées au Ghana dans l'air (Adu-Kumi et al., 2012), dans les eaux de surface et les eaux souterraines (Affum et al., 2018), et dans les poissons, les sédiments et les eaux lacustres (Darko et al., 2008) ; au Burkina Faso dans les eaux de consommation d'origine souterraine, dans les eaux lacustres et dans les légumes (Lehmann et al., 2017, 2017) ; en République Démocratique du Congo dans les aliments (Nuapia et al., 2016) ; au Nigéria dans l'air (Isogai et al., 2016), dans les eaux de surface (rivières, lagune) et les sédiments (Adeyemi et al., 2011; Okoya et al., 2013), dans les légumes (Gushit et al., 2013) ; au Sénégal dans les eaux, les sédiments et les poissons (Anderson et al., 2014; Diop, 2013) ; au Niger et en Guinée dans les rivières (Anderson et al., 2014), au Mali dans le sol et l'eau (Berthe Dem et al., 2007) ; au Togo et au Bénin dans l'air (Isogai et al., 2016) ; et deux études au Cameroun dans l'air et les aliments²³ (Gimou et al., 2008; Isogai et al., 2016).

Les familles chimiques les plus recherchées et les plus quantifiées sont des insecticides appartenant aux familles des organochlorés (DDT, HCH, lindane, endosulfan, etc.), suivie des organophosphorés (chlorpyrifos) et des perméthrines (cyperméthrine). Les produits autorisés ou interdits selon les différentes réglementations et les homologations nationales peuvent néanmoins être retrouvés à de très fortes concentrations, dépassant les normes de qualité européennes dans les eaux. L'étude conduite par Affum et al (Affum et al., 2018) constitue un bon exemple de la contamination des eaux de surface et des eaux souterraines par les pesticides issus des plantations de cacao, dans le bassin versant d'Ankobra au Ghana. Les concentrations en pesticides interdits (parathion-ethyl, methamidophos) atteignaient 110 ng/L dans les eaux de surface et 55 ng/L dans les eaux souterraines. Le chlorpyrifos et la cyperméthrine atteignaient jusqu'à 925 ng/L dans les eaux de surface et 2000 ng/L dans les eaux souterraines. Dans les eaux utilisées pour la boisson, le chlorpyrifos, la cyperméthrine, le DDT et le pirimiphos-méthyl pouvaient dépasser la limite de 0,1 µg/L des normes européennes pour les eaux de consommation. Concernant des pesticides plus polaires, l'atrazine et ses métabolites DEA et DIA ont été quantifiés (entre autres) au Burkina Faso, grâce au déploiement d'échantillonneurs passifs de type POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler). Les concentrations moyennes étaient comprises entre 23 et 151 ng/L dans les eaux d'un lac. Ces composés ont été retrouvés à l'état de traces dans les eaux souterraines utilisées pour la boisson non loin du lac (Lehmann et al., 2017).

²³ Complétées à ce jour par un diagnostic de contamination réalisé dans le cadre des recherches de cette thèse (Branchet *et al.*, 2018)

Parmi l'ensemble des études, quelques unes sont focalisées sur des eaux de surface urbaines. Par exemple, au Kenya, dans le bassin versant de la Nzoia, les concentrations totales en pesticides au niveau des deux sites d'échantillonnage des rivières en aval des zones urbaines étaient d'environ 100 ng/L. Tous sites confondus, les herbicides étaient les plus présents (concentrations en atrazine : 3-70 ng/L ; en métolachlor : 11-250 ng/L). Dans la lagune et les rivières urbaines de la capitale du Nigéria, Lagos, des organochlorés ont été quantifiés dans 88% des échantillons : chlordane (6-950 ng/L), heptachlore (ND-67 ng/L), méthoxychlore (ND-123 ng/L), HCB (15-774 ng/L), endosulfan (15-996 ng/L), DDT (12-910 ng/L), DDE (5-477 ng/L), dieldrine (15-996 ng/L) et aldrine (80-790 ng/L). Les concentrations dans les rivières urbaines étaient moins importantes que dans la lagune, en lien avec les activités agricoles autour de la lagune (Adeyemi et al., 2011).

Tableau 14 : Synthèse de quelques études portant sur l'occurrence des pesticides dans l'environnement (eau, sédiments, sol, air, aliments, organismes aquatiques, végétaux) effectuées en Afrique Sub-Saharienne depuis 2003

Matrices environnementales	Pays	Environnement	Familles de pesticides majoritairement quantifiées	Gamme de concentrations	Référence
Eaux de surface et souterraine	Afrique du Sud	Rural	Endosulfan (organochloré) Chlorpyriphos (organophosphoré)	LD-3500 ng/L	(Dalvie et al., 2003)
Eaux de surface	Kenya	Nzoia River Environnement urbain	Herbicides	2-250 ng/L	(K'oreje et al., 2018)
Eaux de surface Eaux souterraines	Ghana	Ankobra River, Ghana Bassin versant agricole (cacao)	Organochlorés	Surface : 5-140 ng/L Souterrain : 10-2 000 ng/L	(Affum et al., 2018)
Eaux et sédiments	Afrique du Sud	Agricole	Organochlorés, organophosphorés, carbamates, pyréthroides	ND-467,29 ng/g ND-2390 ng/L	(Sereda and Meinhardt, 2005)
Eaux de surface (lac), eaux souterraines (puits, forages)	Burkina Faso	Agricole	25 pesticides polaires (triazines, organophosphorés...)	> 100 ng/L	(Lehmann et al., 2017)
Eaux (zones agricoles), ressource en eau brute	Ethiopie	Agricole	Plus de 300 pesticides	ND-7000 ng/L	(Jansen et al., 2007)
Lagune	Ethiopie, Nigéria	Urbain	Organochlorés	6-966 ng/L	(Adeyemi et al., 2011)
Poissons, sédiments, eaux de surface (lac)	Ghana	Lac Bosomti Péri-urbain	Organochlorés	Plusieurs ng/g	(Darko et al., 2008)
Eaux de surface	Guinée, Mauritanie, Niger, Sénégal	Agricole, urbain Système d'irrigation des cultures	Organochlorés, chloroacétamide, perméthrines	ND-9,1 ng/L	(Anderson et al., 2014)
Eaux de surface	Tanzanie	Tanganyika Planting Company, région du Kilimandjaro Agricole (cane à sucre)	Organochlorés	1,1-637 ng/L	(Hellar and Kishimba, 2005)
Eaux de surface (rivière)	Kenya	Urbain, rural	Organochlorés	Non détectés	(Chepchirchir et al., 2017)
Sol, eau	Mali	Agricole	Organochlorés	Juqu'à 1 400 ng/L	(Berthe Dem et al., 2007)
Sédiment et eau	Nigéria	Agricole	Organochlorés	030-19050 ng/g ND-1510 ng/L	(Okoya et al., 2013)
Eaux, sol, aliments	Sénégal	Agricole	Organochlorés, organophosphorés, carbamates, pyréthroides	Jusqu'à 100 ng/g ND-47 ng/g	(Diop, 2013)

Tableau 14 (suite)

Matrices environnementales	Pays	Environnement	Familles de pesticides majoritairement quantifiées	Gamme de concentrations	Référence
Eaux de surface Sédiments	Tanzanie	Tanganyika Planting Company, région du Kilimandjaro Agricole (canne à sucre)	Organochlorés	Surface : LD-120 ng/L Sédiments : LD-157 ng/g	(Hellar-Kihampa, 2011)
Eaux de surface Sédiments	Tanzanie	Weruweru, région du Kilimandjaro Environnement agricole et urbain	Organochlorés, cyperméthrine	Surface : LD-45700 ng/L Sédiments : LD-157000 ng/kg	(Mohamed et al., 2014)
Sédiments	Afrique du Sud	iSimangaliso Wetland Park, hot spot de biodiversité Zone humide	Organochlorés	Sommes des concentrations : 19,4-282,5 ng/g	(Buah-Kwofie and Humphries, 2017)
Air	Togo, Bénin, Nigéria, Cameroun		Organochlorés	0,023-2,718 ng/m ³	(Isogai et al., 2016)
Air	Ghana	Urbain, péri-urbain, rural	Organochlorés	LQ-0,750 ng/m ³	(Adu-Kumi et al., 2012)
Air	Afrique de l'Est (Kenya, Ouganda, Tanzanie, Rwanda, Burundi)	Atmosphère du Lac Victoria Environnement agricole	Organophosphorés, organochlorés	0,00372-93,5 ng/m ³	(Arinaitwe et al., 2016)
Air	Afrique du Sud	Durban (urbain)	Organochlorés	0,0006-0,504 ng/m ³	(Batterman et al., 2008)
Air, poussières, pelouses	Afrique du Sud	Cape Town (urbain)	Insecticides	100 ng/m ³ (air) 100 ng/kg (poussières et pelouses)	(Dalvie et al., 2014)
Aliments (étude de l'alimentation totale)	Cameroun	Urbain	Organochlorés, organophosphorés, pyréthroïdes	LD (0,05 ng/g)	(Gimou et al., 2008)
Aliments	République Démocratique du Congo Afrique du Sud	Marchés de Kinsasha et de Johannesburg	Organochlorés	38-253 ng/g	(Nuapia et al., 2016)
Grains et farine de maïs	Tanzanie		Organochlorés, organophosphorés, pyréthroïdes	Jusqu'à 220 ng/g	(Mahugija et al., 2017)
Légumes feuilles	Nigéria	/	Herbicides	20-670 ng/g	(Gushit et al., 2013)

Tableau 14 (suite)

Matrices environnementales	Pays	Environnement	Familles de pesticides majoritairement quantifiées	Gamme de concentrations	Référence
Poissons	Afrique du Sud	iSimangaliso Wetland Park, hot spot de biodiversité Zone humide	Organochlorés	Somme des concentrations : 2 953-8 740 ng/g	(Buah-Kwofie et al., 2017)
Crocodiles du Nil	Afrique du Sud	iSimangaliso Wetland Park, hot spot de biodiversité Zone humide	Organochlorés	3 600-8 000 ng/g	(Buah-Kwofie et al., 2018)

LD : Limite de Détection

LQ : Limite de Quantification

ND : Non Détecté

III.2. Pharmaceutiques en Afrique Sub-saharienne

III.2.1. Place du médicament et consommation

L'histoire coloniale des pays africains a eu des conséquences en termes de production de médicaments et de consommation. En plein essor de l'industrie chimique produisant des principes actifs pharmaceutiques, la production autonome de médicaments en Asie, Pacifique et Amérique Latine se développe tandis que l'Afrique reste en marge du phénomène. Parallèlement, des firmes occidentales s'implantèrent dans les colonies africaines des années 1950-1960. Des centres de santé sont ouverts dans les comptoirs coloniaux, pour pallier la dégradation de l'état de santé des populations due aux déplacements de populations, donc d'épidémies auparavant confinées. Dans les régions reculées, des unités mobiles, souvent des missionnaires, assurent l'approvisionnement en médicaments. La décolonisation entraîne un réengagement des états africains dans la prise en charge des soins et pour assurer la santé des populations. Une grande variabilité peut être observée en fonction des pays avec, dans certains pays des anciennes colonies françaises, une relative absence de système de soin coordonné et efficace. L'état accorde un budget limité à la santé. Une mauvaise gestion à l'échelle nationale a abouti à la bipolarisation de l'accès au soin : d'un côté un secteur formel institutionnel qui ne sait pas répondre entièrement aux besoins de santé et notamment en matière d'approvisionnement en médicaments ; d'un autre côté le développement d'un secteur informel privé (Baxerres, 2011; Baxerres and Simon, 2012).

En Afrique Sub-saharienne, les médicaments proviennent des industries des pays du Nord, des industries des pays en émergence (Inde et Chine principalement). Quelques petites entreprises et des fabricants de médicaments génériques existent au niveau national. Actuellement, l'accord sur les Aspects des Droits de Propriété Intellectuelle qui touchent au commerce (ADPI) limitent le développement des firmes locales et favorisent la suprématie des grandes firmes étrangères.

En Europe, un système international de gestion des médicaments est mis en place. Les produits doivent bénéficier d'une AMM (Autorisation de Mise sur le Marché) et un plan de pharmacovigilance (surveillance et prévention des risques d'effets indésirables de médicament) est mis en place. En revanche, aucune politique ou réglementation commune n'existe pour les pays du continent Africain. Des initiatives ont été émises dans les années 2000 par l'Union Africaine d'après les recommandations de l'ONU (Organisation des Nations-Unies) et de l'OMS. En particulier, le PMPA (Plan pour la fabrication des produits pharmaceutiques Pour l'Afrique) vise à assurer l'approvisionnement en médicaments essentiels des populations et le développement industriel et économique du secteur pharmaceutique. L'OMS dès les années 1970 a fixé des lignes directrices pour les Bonnes Pratiques de Production (BFP) de médicaments, ainsi que la liste de médicaments dits « essentiels » mise à jour chaque année.

Le marché parallèle des médicaments s'est développé dès les années 1950 pour se structurer jusqu'à nos jours. Il en résulte la mise en place d'un secteur informel de vente de médicaments mais aussi une part importante de contrebande. Ces produits contiennent parfois des substances dangereuses avec des conséquences sur la santé des patients. Les vendeurs fonctionnent de manière individuelle en gérant leur stock, leur approvisionnement et leur vente. L'offre est très adaptée aux besoins des populations urbaines puisqu'elle assure une disponibilité en produits peu coûteux à toute heure de la journée et dans les lieux stratégiques. Les consommateurs sont ainsi assurés d'acheter au détail des produits moins coûteux dont ils ont besoin, en toute discrétion et en bénéficiant des conseils des vendeurs qui peuvent avoir reçu un certain enseignement médical auprès de leur connaissance ou des grossistes (Baxerres, 2011; Geest, 2017; WHO, 1998).

La qualité du médicament, c'est-à-dire son dosage en principes actifs et en excipients, ne peut être toujours garanti. Des cas de médicaments ne répondant pas aux normes de qualité, qu'ils soient issus du secteur formel ou informel sont reportés dans plusieurs pays (Ghana, Nigéria, Kenya, Mozambique, Libéria, Ethiopie, etc.) (Fadéyi et al., 2015; Hajjou et al., 2015). Environ 10% de médicaments sont contrefaits ou de mauvaise qualité. Les antipaludéens et les antituberculeux sont les classes thérapeutiques les plus touchées.

Il en résulte pour cette étude, que les sources d'émission de médicaments sont très diverses mais aussi imprécises. Il est difficile d'obtenir des données quantifiables de principes actifs réellement consommés par les populations. De plus, s'il existe des systèmes de recyclage et de gestion des médicaments périmés en

Europe, par exemple, rien de tel n'est mis en place en Afrique. Les médicaments sont jetés à la poubelle, dans les décharges ou les toilettes. Le manque d'assainissement de la plus part des centres urbains se rajoute à ces sources de contamination.

III.2.2. Contamination du milieu aquatique

La problématique de la présence de résidus pharmaceutiques dans les eaux est très émergente en Afrique Sub-Saharienne, plus encore que celle de la présence de pesticides (Tableau 15). Les recherches les plus anciennes remontent à 2012 au Kenya (K'oreje et al., 2012) et sont synthétisées dans la récente revue de littérature de Madikizela et al. (Madikizela et al., 2017). La moitié des études a été réalisée en Afrique du Sud dont certains laboratoires sont dotés des capacités analytiques nécessaires à l'analyse pharmaceutiques (Agunbiade and Moodley, 2016, 2014; Amdany et al., 2014; Gumbi et al., 2017; Madikizela and Chimuka, 2016a, 2016b; Manickum and John, 2014; Matongo et al., 2015a; Schoeman et al., 2014; Segura et al., 2015; Wood et al., 2015), dans les eaux de surface, les sédiments et les eaux d'entrée et les eaux de STEU. D'autres données sont disponibles au Kenya (K'oreje et al., 2018, 2016, 2012; Ngumba et al., 2016; Segura et al., 2015), au Nigéria (Olarinmoye et al., 2016; Olatunde et al., 2014) et au Mozambique (Segura et al., 2015).

Les articles présentent souvent des développements de méthodes analytiques par HPLC/MS, mais aussi par l'application d'échantillonneurs passifs de type POCIS (Amdany et al., 2014) ou encore le développement de polymères à empreinte moléculaire (molecular imprinted polymer, MIP). (Madikizela and Chimuka, 2016b). Ces méthodes sont appliquées sur des eaux naturelles et les concentrations retrouvées sont en mise en lien avec les consommations locales. Ainsi, les antibiotiques et les AINS ainsi que la carbamazépine font partie des molécules les plus recherchées. La spécificité Sub-Saharienne est que des molécules appartenant aux antirétroviraux et aux antipaludéens en lien avec la forte prévalence du SIDA et du paludisme dans ces pays, font partie des molécules fréquemment ciblées avec des concentrations supérieures à celles retrouvées en Europe (K'oreje et al., 2018, 2012; Ngumba et al., 2016; Olatunde et al., 2014; Schoeman et al., 2014; Wood et al., 2015).

Les antirétroviraux quantifiés sont la lamiduvine (50-450 µg/L dans les eaux en entrée de STEU) et la zidovudine (6-50 µg/L dans les eaux en entrée de STEU) (K'oreje et al., 2018). Dans une étude des rivières de Nairobi, les concentrations maximales retrouvées sont de 5430 ng/L de lamiduvine, de 4860 ng/L de névirapine et 7680 ng/L de zidovudine (Ngumba et al., 2016). Une étude ciblant douze antirétroviraux dans les eaux de surface réparties en Afrique du Sud a mis en évidence les concentrations maximales suivantes : 1480 ng/L de nevirapine, 973 ng/L de zidovudine, 242 ng/L de lamiduvine (Wood et al., 2015). Concernant les antipaludéens, la sulfadoxine a été mesurée jusqu'à 2 µg/L dans les eaux de surface de la rivière Nairobi (K'oreje et al., 2012) Dans les eaux de surface et les eaux souterraines de la zone industrielle de Sango-Ota au Nigéria, la chloroquine a été mesurée à 5 µg/L (Olatunde et al., 2014).

Une large gamme d'AINS est quantifiée parmi lesquels l'acétaminophène, le diclofénac et l'ibuprofène sont les trois principaux composés présentant de très fortes concentrations dans les eaux entrant dans les STEU et retrouvées dans le milieu naturel. Par exemple, l'acétaminophène fait partie des dix molécules les plus consommées à Nairobi, la capitale du Kenya. Les concentrations environnementales s'échelonnaient entre 260 µg/L et 1090 µg/L dans les eaux d'entrée des STEU, et entre 100 ng/L et 1000 ng/L dans les rivières (K'oreje et al., 2018). L'acétaminophène a été mesuré à 690 ng/L en eaux souterraine et le diclofénac à 57 160 ng/L en eau de surface à Santo-Ota au Nigéria (Olatunde et al., 2014). Une revue de littérature a permis de regrouper les données de 19 antibiotiques présents dans 61 échantillons d'eau de surface répartis dans quatre pays (Afrique du Sud, Ghana, Kenya, Mozambique) (Segura et al., 2015). Les antibiotiques les plus fréquemment détectés sont le sulfaméthoxazole, le triméthoprime et la déhydroérythromycine. Les concentrations s'échelonnent entre 1,3 et 140 ng/L, en milieu urbain. Les auteurs précisent que les plus fortes concentrations sont associés aux pays à faibles revenus et ne disposant pas de systèmes suffisants d'assainissement.

Signalons l'occurrence de la carbamazépine dans les eaux de STEU à Nairobi (140-1240 ng/L dans les effluents) (Matongo et al., 2015a) et de l'antipsychotique clozapine (concentration maximale de 78,33 µg/L) dans les eaux de surface de Durban en Afrique du Sud (K'oreje et al., 2018).

Tableau 15 : Synthèse des études relatives à la contamination des eaux naturelles, des eaux et des boues de STEU par les résidus pharmaceutiques en Afrique Sub-Saharienne, sur la période 2012-2018

Matrices environnementales	Pays	Environnement	Classes thérapeutiques majoritairement quantifiées	Gamme de concentrations	Référence
Eaux de surface Eaux de STEU (entrée et sortie)	Afrique du Sud	Umgeni River (KwaZulu-Natal) Environnement urbain et rural	Antibiotiques, AINS, hypolipémiants	Eaux de surface : < 10 000 ng/L (sauf acétaminophène : 16000 ng/L) Eaux usées : Jusqu'à 31 000 ng/L	(Agunbiade and Moodley, 2014)
Eaux de surface Sédiments Eaux de STEU	Afrique du Sud	Msunduzi River (KwaZulu-Natal) Environnement urbain, rural et agricole	AINS, antibiotiques, hypolipémiants	Jusqu'à 118 000 ng/L	(Agunbiade and Moodley, 2016)
Eaux de STEU (entrée et sortie)	Afrique du Sud	Goudkoppies et Northern Environnement urbain	AINS	Entrée STEU : 52 000-128 000 ng/L Sortie STEU : 11 000-25 000 ng/L	(Amdany et al., 2014)
Eaux de surface	Afrique du Sud	Umgeni River (KwaZulu-Natal) Environnement urbain et rural	AINS	20-68 140 ng/L	(Gumbi et al., 2017)
Eaux de surface Eaux de STEU (entrée et sortie)	Afrique du Sud	Northern, Amanzimtoti, Mbokodweni River Environnement urbain	AINS	Eaux de surface : 11 400 ng/L Entrée STEU : 221 000 ng/L Sortie STEU : 67 900 ng/L	(Madikizela and Chimuka, 2016a)
Eaux de STEU (entrée et sortie)	Afrique du Sud	Pietermaritzburg Environnement urbain	Hormones stéroïdes	Entrée STEU : 119-408 ng/L Sortie STEU : 11-23 ng/L	(Manickum and John, 2014)

Tableau 15 (suite)

Matrices environnementales	Pays	Environnement	Classes thérapeutiques majoritairement quantifiées	Gamme de concentrations	Référence
Eaux de surface, sédiments Eaux et boues de STEU	Afrique du Sud	Umgeni River (KwaZulu-Natal) Environnement urbain et rural	AINS, antipsychotiques, antibiotiques	Eaux de surface : jusqu'à 78 330 ng/L Sédiments : 507 ng/g Sortie STEU : 12 940-14 430 ng/L Boues STEU : 16-19 ng/g	(Matongo et al., 2015b)
Eaux de surface, sédiments Eaux de STEU (entrée, sortie, bassins)	Afrique du Sud	Msunduzi River (KwaZulu-Natal) Environnement urbain, rural et agricole	AINS, antibiotiques	Eaux entrée STEU : jusqu'à 60 000 ng/L Bassins STEU : jusqu'à 120 000 ng/L Eaux sortie STEU : jusqu'à 60 000 ng/L Surface : jusqu'à 84 600 ng/L Sédiments : jusqu'à 1253 ng/g	(Matongo et al., 2015a)
Eaux de STEU (entrée et sortie)	Afrique du Sud	Gauteng Environnement urbain	Antirétroviraux	Entrée : jusqu'à 17 400 ng/L Sortie : jusqu'à 7 100 ng/L	(Schoeman et al., 2014)
Eaux de surface	Afrique du Sud	Urbain, rural	Antirétroviraux	Concentrations moyennes 26-430 ng/L	(Wood et al., 2015)
Eaux de surface	Afrique du Sud, Ghana, Kenya, Mozambique	Environnement urbain, rural	Antibiotiques	10-1 000 ng/L	(Segura et al., 2015)
Eaux de surface	Kenya	Nairobi River Environnement urbain	AINS, antibiotiques, antirétroviraux	10-30 µg/L	(K'oreje et al., 2012)

Tableau 15 (suite)

Matrices environnementales	Pays	Environnement	Classes thérapeutiques majoritairement quantifiées	Gamme de concentrations	Référence
Eaux de surface Eaux souterraines Eaux de STEU (entrée et sortie)	Kenya	Nairobi et Kisumu Environnement urbain	Antibiotiques, antirétroviraux, AINS, antipsychotiques	Eaux de surface : 160-320 000 ng/L Souterrain : 5-1 600 ng/L Eaux de STEU (entrée) : 160 000-310 000 ng/L (somme des concentrations) Eaux de STEU (sortie) : 25 000-40 000 ng/L (somme des concentrations)	(K'oreje et al., 2016)
Eaux de surface Eaux de STEU (entrée et sortie)	Kenya	Nzoia River Environnement urbain	AINS, antirétroviraux, antiépileptique	Eaux de surface : 100-1 000 ng/L Eaux de STEU (entrée) : 560-1 340.10 ³ ng/L (somme des concentrations) Eaux de STEU (sortie) : 110-10 800 ng/L	(K'oreje et al., 2018)
Eaux de surface	Kenya	Nairobi River Environnement urbain	Antibiotiques, antirétroviraux	Jusqu'à 13 000 ng/L	(Ngumba et al., 2016)
Eaux de surface Boues de STEU (sortie)	Nigeria	Lagune de Lagos Environnement urbain	AINS, antibiotiques	Eaux de surface : LD-8885 ng/L Boues STEU (sortie) : 10-1 140 ng/g	(Olarinmoye et al., 2016)
Eaux de surface Eaux souterraines	Nigeria	Sango-Ota Environnement industriel	AINS, antipaludéen, antibiotique	Eaux de surface : 122-20 100 ng/L Souterrain : 102-18 420 ng/L	(Olatunde et al., 2014)

IV. Problématique de la thèse

Au terme de cet état des lieux, il apparaît que les problématiques liées aux pesticides et aux résidus pharmaceutiques émis dans l'environnement sont complexes, du fait de la variété et de la multiplicité de leurs propriétés physico-chimiques et de leurs sources d'émission. Leurs devenir, leurs interactions avec d'autres contaminants et en fonction des conditions environnementales, restent des sujets d'étude actuels. Le développement de méthodes d'échantillonnage performantes et d'analyse plus sensibles et/ou multi-résidus permet de les détecter et de les quantifier dans les matrices environnementales. Leurs effets délétères sont mis en évidence par des tests écotoxicologiques, par l'évaluation du risque environnemental déterminé à partir des PEC et avec des concentrations environnementales mesurées. Les impacts touchent différents niveaux trophiques des organismes aquatiques, ainsi que des communautés entières. Chez l'Homme, des études épidémiologiques* ont prouvé que l'exposition aux pesticides est perceptible (via le suivi de biomarqueurs, par exemple), mais aussi que l'organisme peut subir des effets toxiques aigus* ou chroniques*, bien que ces derniers restent difficiles à mesurer.

Des études sont donc en cours à travers le monde, tandis que ces sujets de recherche restent relativement émergents en Afrique Sub-Saharienne, principalement à cause d'un manque de moyens techniques et financiers pour évaluer ces problématiques. De fortes concentrations en contaminants organiques dans les hydrosystèmes ont été récemment mises en évidence dans quelques pays d'Afrique Sub-Saharienne, dont les pesticides dans les eaux en milieu rural en particulier (Tableau 14) ; d'autres indiquent la présence de résidus pharmaceutiques (Tableau 15), suscitant des interrogations sur des expositions indirectes des populations humaines. Néanmoins, peu d'informations en Afrique Centrale permettent d'identifier les conséquences de l'urbanisation sur la ressource en eau dont s'approvisionnent les populations urbaines.

Initiée par la mise en place d'un observatoire des risques d'inondation et de pollutions en milieux urbains et péri-urbains porté par l'Institut de Recherche pour le Développement (IRD), cette thèse a pour problématique de **caractériser l'impact des activités humaines sur la ressource en eau en milieu urbain Sub-Saharien, par l'étude des pesticides et des résidus pharmaceutiques.**

Le site d'étude est constitué par le bassin versant de la Méfou (Région Centre du Cameroun). Le bassin de la Méfou draine la capitale politique du pays, Yaoundé, qui constitue un exemple de métropole africaine en pleine croissance et qui doit faire face aux pressions anthropiques exercées sur ses ressources en eau. A ce jour, le bassin versant est en cours d'instrumentation pour l'acquisition de données hydrométriques, mais aucune donnée de contamination par les pesticides et les pharmaceutiques n'est disponible concernant ce bassin versant. Ce travail de recherche s'inscrit donc dans une approche pluridisciplinaire ciblant la compréhension et le suivi du fonctionnement du bassin du Nyong auquel appartient le bassin de la Méfou, coordonnée par l'IRD et ses partenaires camerounais.

Partant du constat de l'absence d'informations relatives à la contamination des eaux et aux enjeux associés sur le site d'étude, les hypothèses de recherche pour répondre à la problématique sont les suivantes :

- le développement des centres urbains en Afrique Sub-Saharienne peut se faire de façon rapide et intense, modifiant profondément le milieu physique et donc les transferts de contaminants issus des activités humaines ;
- les centres urbains font face à la demande en produits alimentaires par le développement d'une forte activité d'agriculture urbaine, dont les bénéfices socio-économiques peuvent être nuancés par des pratiques à risque (emploi massifs d'intrants, pas d'équipement de protection, etc.) ;
- les infrastructures d'assainissement ne permettent pas d'assurer un abattement suffisant des polluants dans les eaux usées et celles-ci se retrouvent directement dans le milieu récepteur qui peut être aussi la ressource en eau brute pour les eaux de consommation ;
- les pratiques liées à l'eau sont spécifiques du contexte des villes en fort développement. Face à une demande en eau potable non satisfaite, les usagers se tournent vers des points d'eau informels dont la qualité peut être remise en question.

Afin de répondre à la problématique de la thèse, la démarche suivante est adoptée (Figure 9) :

- la première étape consiste en l'identification des pressions anthropiques spécifiques du milieu urbain Sub-Saharien que sont la pratique de l'agriculture urbaine (utilisation de pesticides) et l'absence d'assainissement des eaux usées domestiques (excrétion de résidus pharmaceutiques). Cette étape est réalisée sur la base de recherches bibliographiques et du recueil d'informations directement auprès des acteurs concernés (agriculteurs, gestionnaires de l'eau à Yaoundé et population).
- La présentation du site retenu pour l'étude et la caractérisation des sources de pollution diffuses en lien avec le milieu physique (géomorphologie, pédologie...) et l'occupation du sol. En particulier, une méthode cartographique issue de la méthode IRIP et la méthode multi-critère SIRIS-Pesticides sont utilisées comme outils complémentaires applicables pour localiser les sources potentielles de pollution par les pesticides et leur potentiel devenir.
- Un diagnostic environnemental, mettant en place une stratégie d'échantillonnage comprenant des échantillonnages passifs et ponctuels, est réalisé pour mesurer les concentrations en pesticides et pharmaceutiques dans les eaux de surface et les eaux souterraines. Ce diagnostic permettra d'établir un état des lieux de la qualité de la ressource en eau et d'évaluer les impacts de l'agriculture urbaine et de l'absence d'assainissement des eaux usées sur le milieu aquatique.
- Une enquête sur les usages de l'eau à Yaoundé permettra enfin, associée aux résultats du diagnostic environnemental, de faire émerger les enjeux auxquels est confrontée la population urbaine vis-à-vis de la ressource en eau.

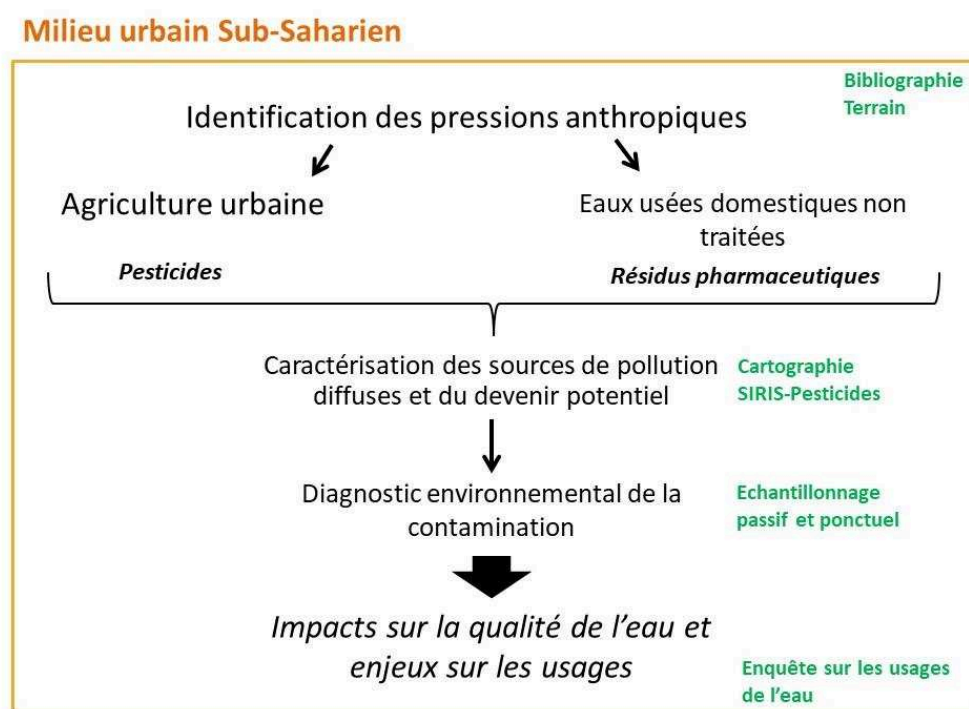


Figure 9 : Démarche adoptée pour répondre à la problématique de la thèse

Encadré : contexte des recherches

En vert : outils utilisés pour chaque étape de la démarche

Chapitre 2 : Caractérisation du site d'étude : Yaoundé et le bassin versant de la Méfou (Centre Cameroun)



Figure 10 : Quartiers nord de Yaoundé et ses reliefs (Camille Jourdan, 2016)

Au premier plan, habitats spontanés d'Etoa Meki autour d'une zone marécageuse du Mfoundi

Au second plan, quartiers Manguissa puis Nkol Eton

Au dernier plan, massifs du nord du bassin du Mfoundi dont le Mont Fébé

Le Chapitre 1 a permis de dresser un état de l'art sur les problématiques liées à la présence de pesticides et de résidus pharmaceutiques dans les ressources en eau et de présenter les spécificités d'usages de ces produits en Afrique Sub-Saharienne.

Différentes études scientifiques ont été engagées depuis le début des années 2000 pour mettre en évidence l'état de contamination des eaux dans cette région du monde. Au Cameroun, aucune donnée n'est actuellement disponible sur la contamination de l'eau. Dans le cadre de cette thèse, le site d'étude est le bassin versant de la Méfou qui draine la capitale politique du pays, Yaoundé. Yaoundé est un exemple de métropole Africaine en pleine expansion qui doit faire face à la demande en eau en qualité suffisante malgré un manque criant d'infrastructures adaptées.

Le Chapitre 2 cible l'identification des pressions anthropiques et la caractérisations des sources de contamination de la ressource en eau sur le bassin versant d'étude.

Dans une première partie, sont décrits le milieu physique et les caractéristiques socio-démographiques du site d'étude afin d'identifier les pressions anthropiques qui s'exercent sur le bassin versant, en lien avec les pesticides et les résidus pharmaceutiques. En fonction du contexte local (environnement naturel, occupation des sols, activités humaines), la répartition spatiale et la nature (diffuse ou ponctuelle) des sources de pollution seront précisées.

La deuxième partie se focalise sur les pesticides pour caractériser leurs sources de pollution et leur devenir potentiel. Une méthode cartographique adaptée aux données disponibles sur le site d'étude permet de démontrer que le contexte environnemental est propice à la contamination des eaux du bassin versant. Enfin, la méthode SIRIS-Pesticides est appliquée pour prédire le transfert potentiel d'une liste de pesticides susceptibles d'être utilisés sur les cultures locales, en fonction de deux scénarios de pratiques agricoles et des propriétés physico-chimiques des pesticides.

Partie 1 : Présentation du milieu physique et anthropisation du bassin versant de la Méfou

I. Caractéristiques physiques

I.1. Hydrographie

Le bassin versant de la Méfou s'étend sur 840 km² sous les latitudes 3,5500° et 3,9811°, les longitudes 11,3552° et 11,6453° dans la région Centre du Cameroun (Figure 11). La Méfou est un affluent du fleuve Nyong qui se jette dans l'Océan Atlantique au niveau de la baie du Biafra (golfe de Guinée) à 35 km de la capitale du Cameroun, Yaoundé (J. C. Olivry, 1986).

La rivière Méfou prend sa source dans le massif de Mbam Minkom (1295 m d'altitude). Sa trajectoire suit un gradient nord-ouest – sud-est sur 66 km jusqu'à sa confluence avec le fleuve Nyong au niveau de la ville de Mbalmayo (335 m d'altitude). L'exutoire de ce bassin se situe proche de l'aéroport de Yaoundé Nsimalen, à une altitude 650 m et draine une superficie de 425 km² (J. C. Olivry, 1986).

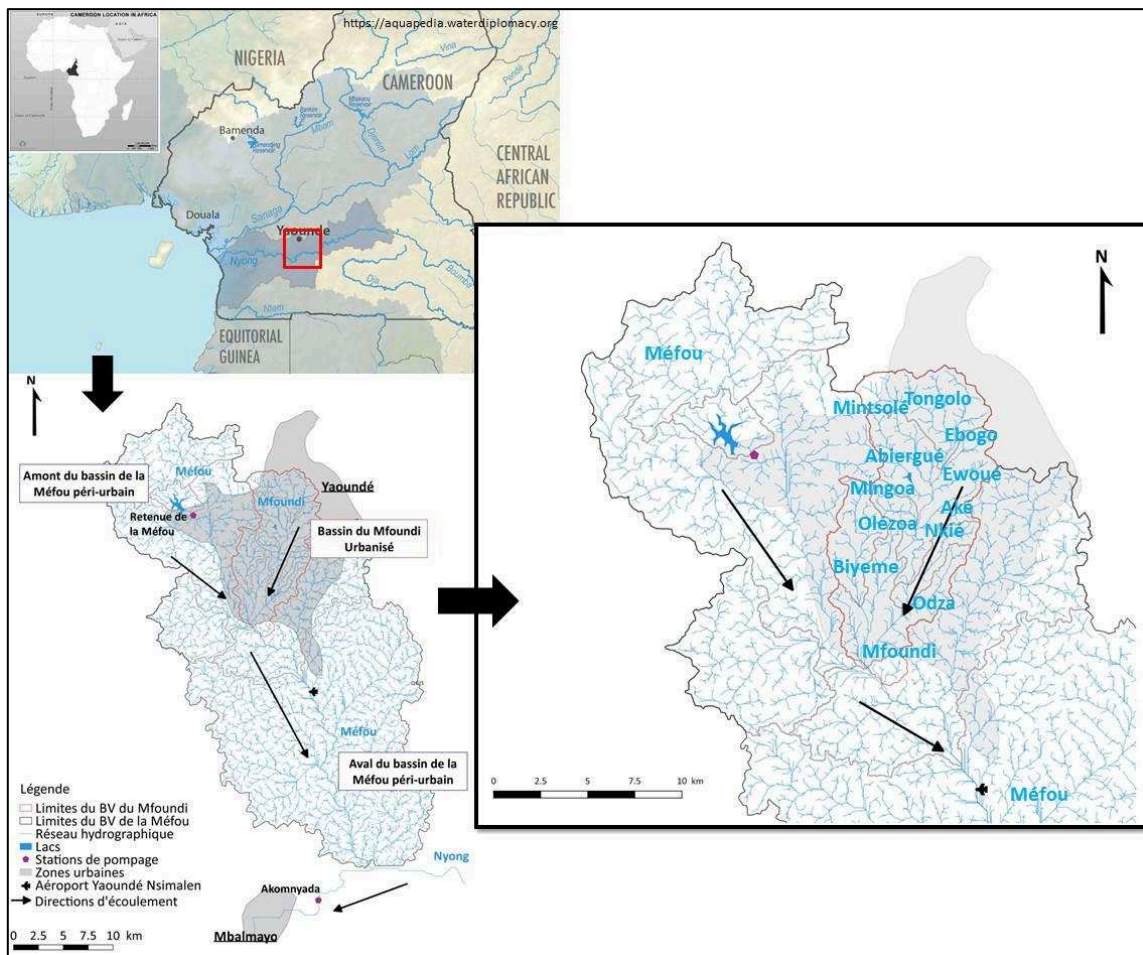


Figure 11 : Localisation de la zone d'étude au Cameroun et au sein du bassin versant de la Méfou (SRTM 2014)

De superficie moyenne par rapport aux autres sous-bassins du Nyong, la Méfou présente une forme allongée (Ebodé, 2017) tandis que sa densité de drainage* (4,8 km/km²) et sa densité hydrographique* (24,84 km/km²) qualifient son réseau hydrographique de très ramifié (Kuété, 1990). Selon les données indiquées par Olivry (1986), les ordres de grandeur des débits s'échelonnent entre 6 m³/s (étiage) et 20 m³/s (crue) à la station Nsimalen.

Son réseau hydrographique de type dendritique draine dix sous bassins versants : le Mfoundi, l'Anga'a, l'Abiedegue, l'Ezala, le Mbéme et le Ngouo en rive gauche ; le Nga, le Nsaa, le Nsouo et l'Etoa en rive droite. Le bassin versant de la Méfou peut être subdivisé en trois grandes entités en fonction de son degré d'urbanisation : l'amont péri-urbain de la Méfou (nord-ouest), le bassin urbain du Mfoundi (nord-est) et la partie aval du bassin de la Méfou relativement préservée de l'urbanisation intense (centre et sud) (Figure 12).

La zone d'étude de ces travaux de recherche est constituée de la partie péri-urbaine de la Méfou et de la partie urbaine du Mfoundi, et sera désignée comme l'« amont du bassin versant de la Méfou à Nsimalen ». A ce niveau, la Méfou reçoit les eaux du Mfoundi qui ont traversé Yaoundé.

Le sous bassin versant du Mfoundi s'étend sur 96 km² (latitudes 3,7727° à 3,9182°; longitudes 11,4700° à 11,5537°) et prend sa source au pied du Mont Fébé (1060 m d'altitude) pour rejoindre la Méfou dans une zone marécageuse au sud-est du quartier Etoa. Le Mfoundi possède 12 affluents : le Mintsole, le Tongolo, le Ntem, l'Ebogo, l'Abiergué, l'Ewoué, la Mingoa, l'Olézoa, l'Aké, le Nkié, l'Odza et la Biyeme qui est l'affluent principal.

Ce réseau hydrographique est complété par plusieurs plans d'eau artificiels dont les principaux sont le lac de la Méfou au nord-ouest du bassin (1,4 km²), le lac municipal de Yaoundé (0,15 km²) et l'étang de Melen (0,01 km²) utilisés respectivement pour une partie de l'approvisionnement en eau potable, des usages récréatifs, l'aquaculture et la pêche.

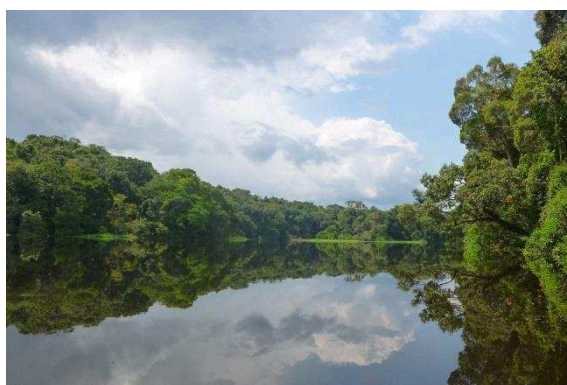
Le Mfoundi subit des modifications importantes de son cours naturel (Figure 12A). Il traverse de nombreuses infrastructures hydrauliques (ponts, buses, etc.) et circule en souterrain au niveau du rond-point de la Poste Centrale. La majorité des aménagements hydrauliques est sous-dimensionnée et non entretenue (obstruction par les ordures, destruction lors des crues, etc.) provoquant des inondations régulières et ravageuses (Moffo et al., 2016, 2011). De plus, à l'initiative de la Communauté Urbaine de Yaoundé (CUY) à travers le Projet d'Assainissement de Yaoundé (PADY), le cours d'eau et ses affluents principaux sont en cours de canalisation sur 6 km afin de limiter les inondations. Néanmoins ces aménagements accélèrent les écoulements et déplacent ainsi le risque d'inondation plus en aval du bassin versant.



A



B



C

Figure 12 : Environnement des cours d'eau de la région (Perrine Branchet 2015, 2018 ; Camille Jourdan, 2016)

A : Le Mfoundi au niveau de la gare marchandises, recouvert de bouteilles plastiques

B : La Méfou dans la zone de Nkolbisson (station hydrométrique)

C : Le fleuve Nyong proche de Mbalmayo (réserve Ebogo)

1.2. Climat et pluviométrie

Le climat est équatorial de type guinéen chaud et humide avec une température moyenne annuelle de 25°C (amplitude thermique de 2,4°C) (J. C. Olivry, 1986) ; les maxima mesurés sont autour de 30°C entre janvier et mars. L'hygrométrie moyenne se situe autour de 80 %. Les précipitations sont abondantes (1600 mm en moyenne à Nsimalen) et spatialisées avec les zones d'altitude au nord-ouest du bassin qui cumulent les plus grandes quantités de pluies. Les précipitations sont réparties toute l'année avec des variations caractérisant quatre saisons alternées : la grande saison sèche de décembre à février (rares précipitations et fortes températures), la petite saison des pluies de mars à juin (précipitations orageuses et températures plus faibles), la petite saison sèche de juillet à septembre (températures fraîches, baisse des précipitations et brouillards fréquents) et la grande saison des pluies d'octobre à novembre (températures faibles et précipitations longues et intenses) (Figure 13). Le tendance actuelle est à une baisse des précipitation globales et à un décalage des saisons (Moffo et al., 2011). La continuité des pluies dans le temps mais aussi les variations dans leurs intensités peuvent avoir des conséquences sur la mobilisation de contaminants (adsorbés sur le sol, présents

dans les drains, les latrines, etc.), leur concentration dans l'eau, et la survenue d'épisodes infectieux comme les diarrhées dues aux coliformes fécaux par exemple (Banza-Nsungu, 2004).

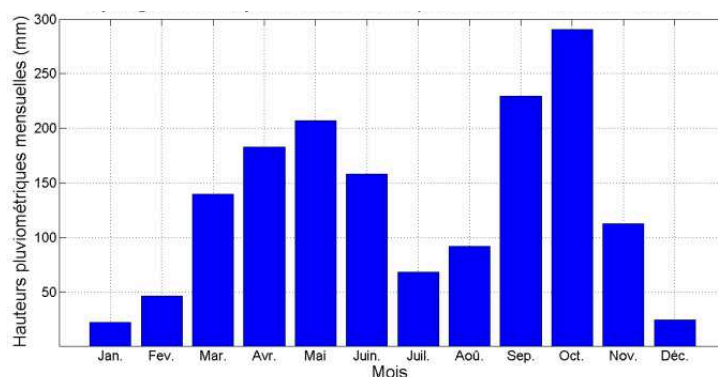


Figure 13 : HyétoGramme moyen mensuel sur la période 1926-2010 à Yaoundé (Jourdan, 2016)

I.3. Géologie, géomorphologie, pédologie et végétation

La géomorphologie du bassin de la Méfou est globalement caractérisée par un relief marqué par des collines et des bas-fonds inondables, avec des altitudes comprises entre 630 m et 1295 m, dont la formation et l'état actuel sont décrits par Kuété (1990) et Ebodé (2017). Du nord au sud du bassin, un ensemble de massifs élevés est suivi du plateau de Yaoundé puis du plateau de Nsimalen.

Trois types de reliefs sont distingués : les inselbergs* d'altitudes entre 850 m et 1100 m au nord du bassin ; les altitudes moyennes entre 850 et 750 m et enfin les zones de bas-fonds en-dessous de 750 m et jusqu'à 630 m. Les pentes hydrographiques sont abruptes avec de fortes ruptures de pente sur l'amont du bassin, puis s'adoucissent en direction de Nsimalen. Au niveau de Yaoundé, les formations tectoniques ont abouties à une diversité de paysages qui permet l'alternance de collines hautes (40 à 100 m) et d'interfluvés* aux bas-fonds inondables reliés aux versants par de fortes pentes. Le Mfoundi s'écoule dans les vallées encaissées à fond plat présentant un écosystème de zone humide.

La roche mère est constituée de roches métamorphiques (para gneiss, migmatite et schistes) par-dessus lesquelles se trouvent les produits d'érosion latéritiques. Le réseau de fractures et de fissures crée des aquifères poreux exploitables au niveau des couches de sols supérieures tandis que des aquifères plus profonds sont localisés dans le gneiss fracturé (Bon et al., 2016; Ntep et al., 2014).

Les sols sont ferraliques sur le sommet des collines et sur les versants tandis que les bas-fonds présentent des sols argilo-sableux hydromorphes issus des colluvions des pentes et des alluvions des rivières (Bachelier, 1959; Humbel and Pellier, 1969; Ikounga, 1978; Pellier, 1969). L'érosion et la dégradation des sols sont des conséquences des précipitations parfois violentes et de l'urbanisation anarchique sur les fortes pentes des versants (Tchotsoua, 1994).

Le bassin versant de la Méfou est originellement recouvert d'une forêt équatoriale héli ombrophile*. La zone du nord du bassin est caractérisée par une forêt stratifiée (sous-bois, arbustes et grands arbres) ; tandis que les sommets et les versants se distinguent par une savane arbustive. Les familles de végétaux prédominants sont les sterculiacées (cacaoyers...), les ulmacées (ormes...), maracées (caoutchouc...) et ficus. Les zones humides sont peuplées de cypéracées, raphias et fougères aquatiques (Letouzey, 1968 cité par Tchotsoua, 1994).

Cependant forêt dense primitive est actuellement dégradée par l'intensification de l'agriculture et de l'urbanisation. La dégradation s'étend particulièrement vers le sud du bassin de la Méfou avec une perte des écosystèmes marécageux (Lieunang Letche et al., 2009) donc de leurs services écosystémiques et en particulier leur rôle tampon des crues, de rétention et de phytoépuration des polluants (Garcia et al., 2016).

II. Socio-démographie et conséquences sur l'occupation du sol

II.1. Croissance démographique

Comme d'autres métropoles de pays d'Afrique Sub-Saharienne (Lagos, Kinshasa, Abidjan...), la croissance démographique de Yaoundé est décrite comme continue et connaissant une accélération importante dès la fin de la seconde guerre mondiale (Bopda, 2003; Franqueville, 1984; Tchindjang et al., 2009). Cette croissance est expliquée naturellement par l'excédent des naissances par rapport aux décès, mais aussi en grande partie par l'immigration et l'exode rural après l'indépendance de 1960. En effet, les atouts administratifs, universitaires et économiques favorisent l'immigration et l'exode rural, afin d'assurer une subsistance à la famille restée au village. Le taux de croissance démographique a ensuite diminué de 9,5% à environ 5% dans les années 2000 et s'est établi à 6% entre 2000 et 2005 (INS 2015).

La population a ainsi augmenté de 58000 habitants en 1957 à plus de 1,8 millions en 2005 selon le dernier recensement démographique du Bureau Central de Recensement et d'Etude de la Population au Cameroun (BUCREP, 2010; Tchotsoua, 1994). Cette croissance démographique exponentielle a pour conséquence une saturation de l'espace urbain d'un point de vue résidentiel, une augmentation de la densité de population (Tchindjang et al., 2009) et la présence d'infrastructures inadaptées, notamment en termes de voiries et d'assainissement (Wethé et al., 2003a).

La densité moyenne de population est d'environ 5700 habitants/km² avec de fortes variations spatiales en fonction des quartiers et des types d'habitats considérés (Tchotsoua, 1994). Yaoundé est donc l'exemple même des métropoles africaines à croissance rapide et anarchique, constituant des opportunités, des services et des emplois pour les populations mais qui sont au cœur d'enjeux sociologiques, environnementaux et sanitaires (OMS and ONU-Habitat, 2010).

II.2. Croissance urbaine

Située sur le plateau central africain qui s'étend du nord de la République du Congo au sud Cameroun, les atouts géographiques (altitude moyenne de 750 m, situation stratégique au centre du pays et entourée de collines), climatiques (climat relativement plus doux et moins humide que Douala) mais surtout économiques, rendirent la station militaire « Yaoundé station » fondée en 1887 (Franqueville, 1984) propice à une implantation durable des colons allemands puis français (Tchindjang et al., 2009). En effet, la présence des ethnies forestières (ewondo bané et eton) en fit le lieu du commerce de traite (cacao, hévéa, huile de palme, ivoire) qui contribuèrent à son développement et son extension. Yaoundé devint en 1909 la capitale politique et culturelle du Cameroun, concurrente de Douala, capitale économique et interface portuaire du Cameroun pour les échanges commerciaux. De là, les activités économiques liées à l'agriculture (notamment le cacao) et à l'industrie (bois, bâtiment, textile, alimentaire, automobile, papier, etc.) permirent son développement.

Les caractéristiques physiques du site et l'héritage colonial (1884-1960) ont façonné l'aménagement urbain et la répartition des densités de populations, engendrant une grande diversité de modes de vie et de types d'habitats. L'extension de la ville s'est faite par rattachement des villages périphériques à l'agglomération (Figure 14). Le noyau urbain structuré aux fonctions commerciales et administratives historiquement occupés par les colons puis les hauts fonctionnaires camerounais est situé sur deux collines séparées par la rivière Abiengué. Il est entouré de quartiers périphériques qui s'étendent jusqu'à des zones plus rurales. L'extension est limitée au nord par les reliefs et la présence du palais présidentiel autour duquel aucune habitation ne peut être construite ; elle se fait donc le long des principaux axes routiers praticables (Yaoundé-Douala et Yaoundé-Nsimalen) (Dauvergne, 2011; Naah, 2013).

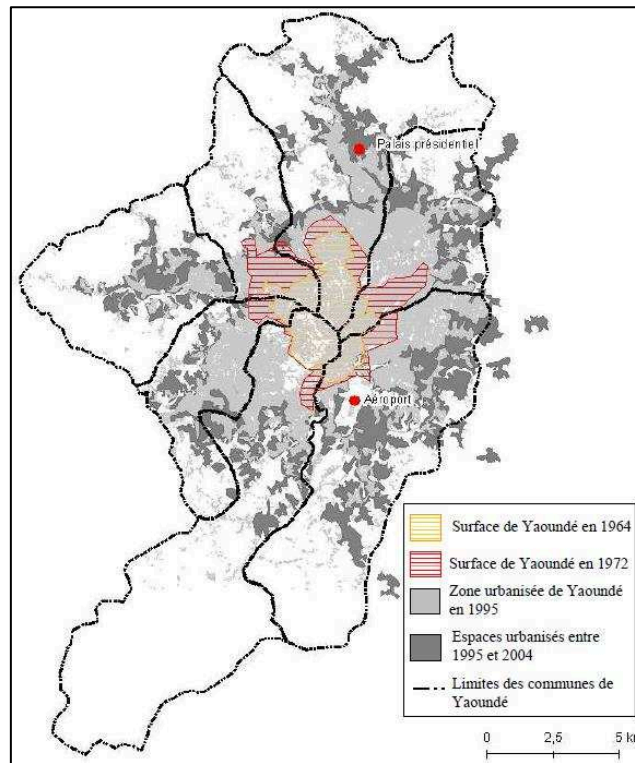


Figure 14 : Carte de l'expansion urbaine de Yaoundé entre 1964 et 2004 par Sarah Dauvergne (Dauvergne, 2011)

Trois types d'habitat caractéristiques sont distingués à Yaoundé (Franqueville, 1984; Tanawa et al., 2002; Tchotsoua, 1994):

- Les habitats spontanés, correspondant à des maisons de bas voire de très bas niveau de vie, construites en semi-dur ou dont les murs sont en poto-poto (argile). La densité des maisons et des habitants est très élevée ; les toits se chevauchent les quartiers sont un enchevêtrement de maisons, ruelles et de drains mal desservis par les infrastructures. En particulier les voies d'accès sont peu praticables en période de pluies ; l'assainissement est inexistant ; les eaux usées circulent dans des rigoles à ciel ouvert ou sont rejetées par des latrines à canon* ; les ordures ménagères sont déversées dans les rues ou dans des décharges fréquentées à la fois par les animaux domestiques et les enfants. Les risques sanitaires sont élevés et dus à la fois aux maladies hydriques et à la présence du paludisme créant, dans les cas extrêmes des bas-fonds, de véritables « cités palustres » (Franqueville, 1984). Ces habitats spontanés sont présents en particulier dans les quartiers de La Briqueterie, Mokolo, Elig Effa, Messa, Madagascar, Nkomkana, Carrière, Djoungolo, Mvog-Ada, Ekounou et Melen. Ils se situent souvent dans les zones non constructibles, sont donc éphémères, en particulier dans les bas-fonds. Certains quartiers spontanés se situent sur les versants des collines.
- Les habitats planifiés par les pouvoirs publics, de moyen standing, mieux desservis par les infrastructures, sont formés par des maisons entourées d'un petit terrain personnel qui réduit la densité de population. Les camps construits entre 1950 et 1975 par la Société Immobilière du Cameroun (SIC) Grand Messa, Cité Verte, Biyeme-Assi, Hippodrome, Mendong, Tsinga, Nlonkak font partie de ces types d'habitats et dotés d'infrastructures. Dans les autres secteurs planifiés, se trouvent des lotissements municipaux et des zones de recasement (Essos, Mimboam, Kondengui...) mais moins bien desservis.
- Les habitats de haut niveau de vie présents dans les quartiers de Bastos, Quartier du Lac, Ngouso, Santa Barbara...) sont représentés par des villas luxueuses et spacieuses de type occidental, ayant accès à toutes les infrastructures disponibles.

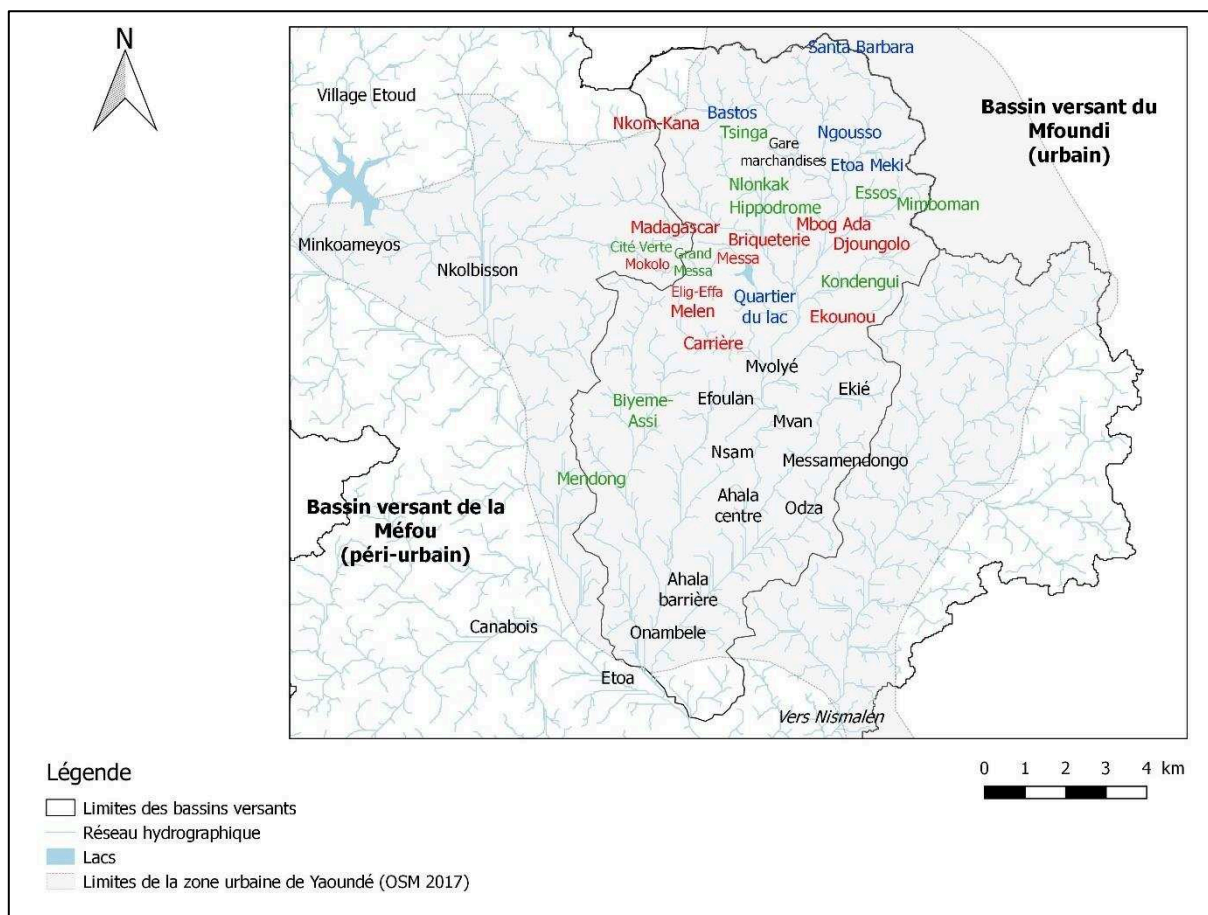


Figure 15 : Localisation des principaux quartiers de Yaoundé

En rouge : quartiers spontanés ; en vert : quartiers planifiés ; en bleu : quartiers de haut standing cités par la littérature (Franqueville, 1984; Tanawa et al., 2002; Tchotsoua, 1994)

La description qui est faite de Yaoundé en termes de démographie et de structures d'habitat révèle donc des disparités au sein de la ville. Des travaux de recherche en géographie de la santé ont démontré que la dimension sociale de l'environnement est à prendre en compte dans la répartition des risques sanitaires en milieu urbain (Fournet et al., 2016). La ville est synonyme d'opportunités, d'emplois et de services ; pourtant elles peuvent présenter un environnement défavorable à la santé des populations. Cela aboutit donc à des situations contrastées voire paradoxales dans les villes. Dans les villes des pays en développement et en particulier au Cameroun, il a été démontré que le développement urbain fait naître des différences socio-démographiques et creuse les inégalités de santé. Ces inéquités dépassent donc les inégalités individuelles de santé, dues aux facteurs propres de chaque individu (constitution, âge, génétique, etc.) (Banza-Nsungu, 2004; OMS and ONU-Habitat, 2010)

II.3. Offre de soins à Yaoundé et consommation en médicaments

Yaoundé en tant que capitale du Cameroun constitue un pôle important en matière d'offre de soins au Cameroun. Elle est dotée de cinq hôpitaux publics : le Centre Hospitalier Universitaire de Yaoundé, l'Hôpital général, l'Hôpital Gynéco-Obstétrique et Pédiatrique, l'Hôpital Central et l'Hôpital Jamot mais aussi plusieurs cliniques privées et des dispensaires de santé (Figure 16). La CUY qualifie les équipements sanitaires comme déficitaires (manque de 2475 lits) depuis le début des années 1980 pour répondre aux besoins d'une population croissante. Elle comptait 14 hôpitaux, 29 cliniques privées, 136 centres médicaux, 12 laboratoires pour 1 438 000 personnes en 2000 (CUY, 2008). Les dépenses de santé représentent seulement 3% du budget national après 1994 (Mendo et al., 2015).

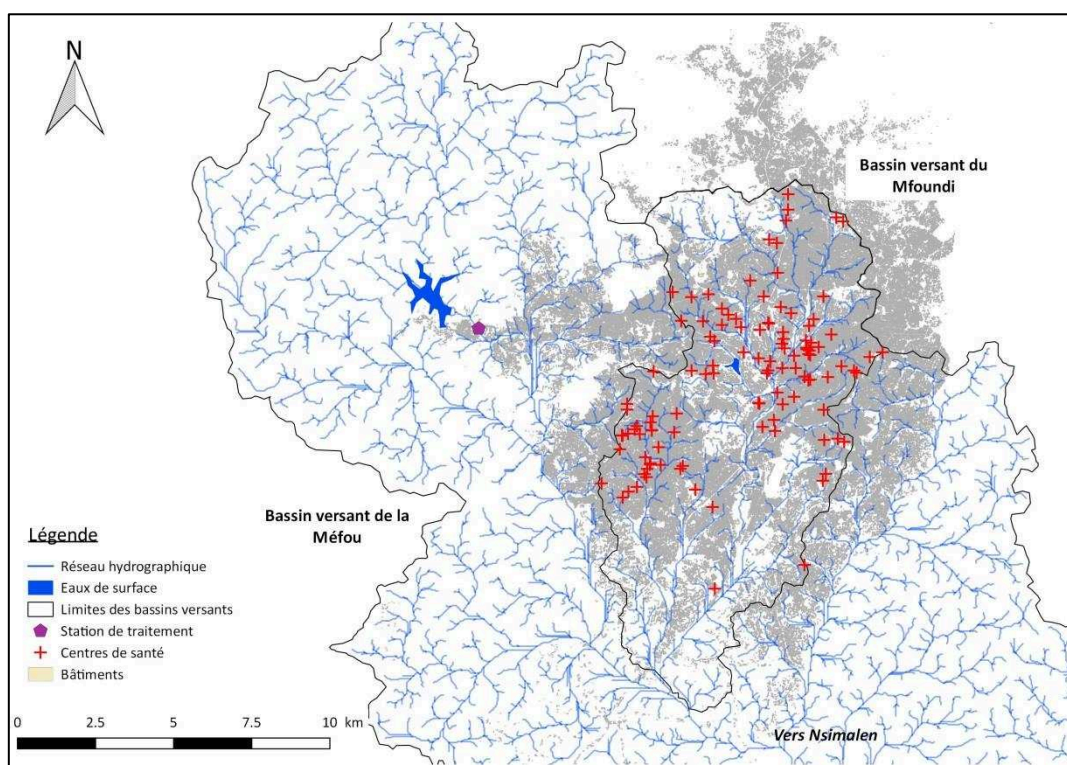


Figure 16 : Localisation des centres de santé (hôpitaux, cliniques, dispensaires, pharmacies, etc.) à Yaoundé, d'après les données OSM 2016

Les coûts élevés des soins au Cameroun dans ces institutions engendre un manque d'accès aux soins des populations les plus pauvres, accentuant la ségrégation spatiale évoquée plus haut et s'établissant comme un problème de santé publique (Commeyras et al., 2006; OMS and ONU-Habitat, 2010).

Ainsi, la part du marché informel de médicaments (Geest, 2017) s'est intensément développée à Yaoundé et constitue 25 % du marché du médicament au Cameroun ; 71% de la population a recourt aux unités informelles de soin. Cette caractéristique, comme évoquée plus haut, est représentative de la situation des grandes villes africaines (Mendo et al., 2015). L'accès aux médicaments de la rue se fait quelle que soit les conditions de logement ou la taille du ménage ; une différence significative est observée en fonction du niveau d'instruction du chef du ménage (Commeyras et al., 2006).

Il est difficile d'obtenir des données précises sur la consommation en médicaments au Cameroun. Les rapports et les suivis des hôpitaux et des pharmacies peuvent fournir une liste de produits consommés, tout comme la prévalence de certaines maladies peut indiquer quelles classes thérapeutiques sont potentiellement prescrites. Mais à cette imprécision et ce flou s'ajoute la consommation en médicaments de la rue ; sans prescription adéquate et du fait même de leur composition douteuse, il reste impossible de caractériser la consommation au Cameroun (OMS, 2003). Ainsi seulement 30% des médicaments prescrits sur ordonnance sont achetés par les patients (Commeyras et al., 2006). Les résultats de l'enquête indiquent une liste des 20 médicaments les plus prescrits et les plus achetés parmi les répondants. Citons ainsi le paracétamol (acétaminophène), la quinine sulfate, l'amoxicycline, le prodalfagan comme molécules principales.

Si en Europe des systèmes de recyclage des médicaments existent (réseau Cyclamed), ce n'est pas le cas en Afrique et au Cameroun. Les médicaments sont jetés à la poubelle, dans les décharges ou les toilettes.

II.4. Conséquences de l'anthropisation sur l'occupation du sol

Les données issues de l'Agence Spatiale Européenne (European Spatial Agency climate change initiative, ESA) et du projet Open Street Map (OSM) renseignent sur la dynamique spatiale de l'occupation du sol sur la zone d'étude (Figure 17 et Figure 18). En particulier, les surfaces bâties ont augmenté de 21 à 27% entre 1992 et 2015 avec une réduction de la couverture forestière de 19 à 15% tandis que les parcelles agricoles couvrent des superficies relativement stables (34-37%). Actuellement, la répartition des occupations du sol sur la zone d'étude indique que 70% de la superficie du bassin versant du Mfoundi sont construits pour 15% de zones agricoles. A noter que sur cette représentation, les bas-fonds sont occupés par des parcelles agricoles majoritairement ainsi que par des « prairies » (9%) et non par des zones humides qui ne représentent que 0,20% de l'occupation du sol. Cette classification peut être discutée car le terme « prairies » peut en fait concerner des zones marécageuses non anthropisées.

L'urbanisation conduit à des processus d'érosion et d'imperméabilisation des surfaces. L'érosion anthropique joue un rôle prépondérant dans la morphogenèse des sols (Tchotsoua, 1994). Dans les quartiers spontanés, la construction d'habitations sur les palliers des versants se fait par le biais de déblaiements intensifs. Les talus créés sont soumis lors des épisodes pluvieux à des glissements de terrain. Dans les zones de bas-fonds au contraire, le sol de bas de pente est prélevé pour construire des remblais, mais accentue de fait les zones inondables et favorise la sédimentation.

A cela s'ajoute l'imperméabilisation des surfaces via la construction des routes et des zones totalement bétonnées. Les travaux de Maurice Olivier Zoning Moffo (Moffo et al., 2016) démontrent que l'urbanisation s'est accompagnée d'une augmentation dans la fréquence des inondations bien que la pluviométrie ait diminuée entre 1951 et 2015. Il a estimé que 30% de la superficie de la ville est soumise au risque d'inondation.

Les changements d'occupation du sol sont donc à prendre en compte pour les transferts de polluants à cause de la modification des écoulements, mais aussi l'intensification des rejets des industries et des eaux usées domestiques en fonction des densités d'habitation. Ils sont le reflet de l'anthropisation des milieux.

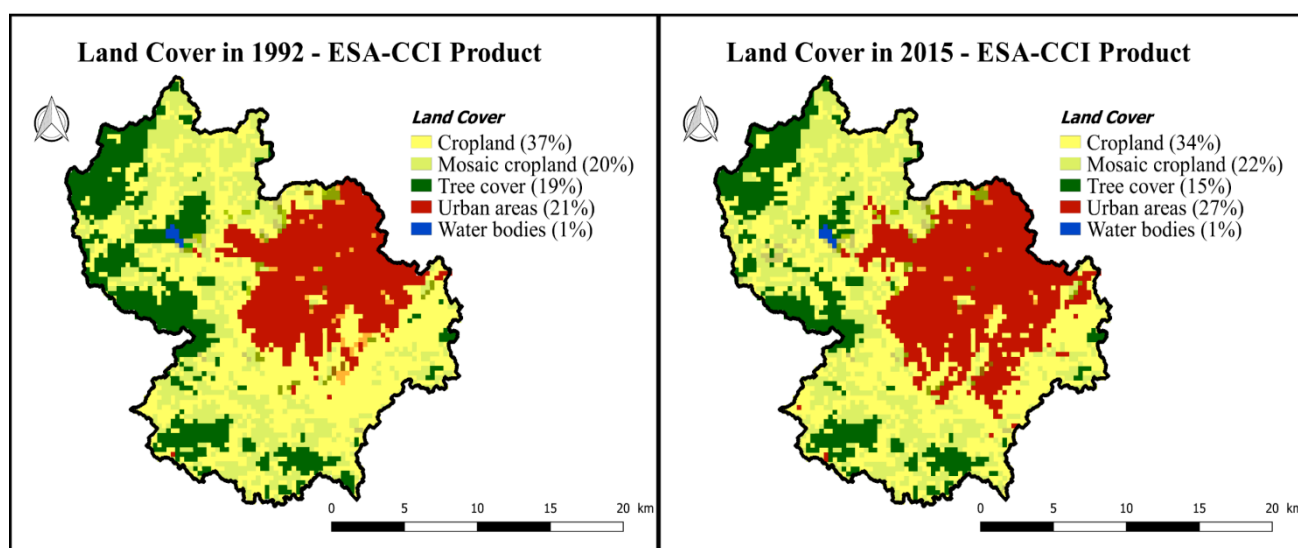


Figure 17 : Evolution de l'occupation du sol entre 1992 et 2015 (ESA-CCI)

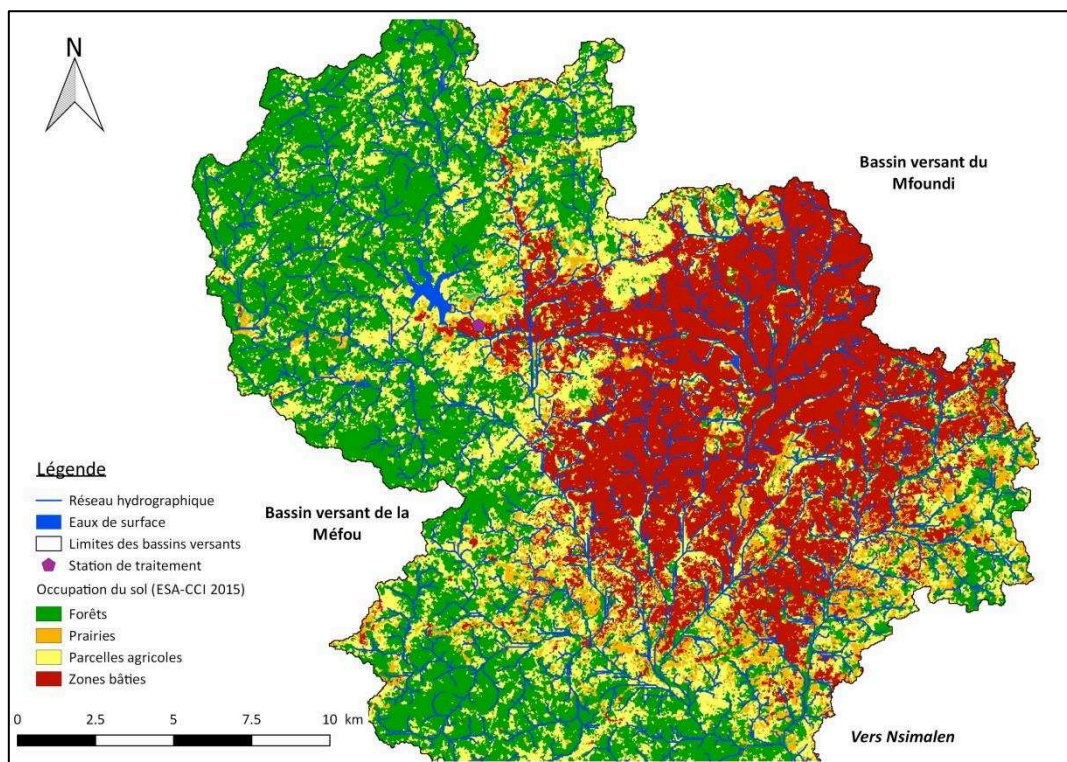


Figure 18 : Occupation du sol sur la zone d'étude (amont du bassin versant de la Méfou) en 2015 (ESA-CCI)

III. Importance de l'agriculture urbaine à Yaoundé

III.1. Définition et fonctions de l'agriculture urbaine

L'agriculture urbaine peut être définie comme « la culture de plantes et l'élevage d'animaux pour la nourriture et d'autres usages, dans et autour de villes de dimensions variées, et des activités liées comme la production et la fourniture d'intrants, la transformation et la vente des produits. L'agriculture urbaine est située dans ou aux franges de la ville et comprend une grande diversité de systèmes de production, depuis ceux d'autosubsistance à l'échelle du ménage jusqu'à des systèmes entièrement dédiés à la commercialisation» (Mougeot, 2000). L'agriculture urbaine est aujourd'hui présente dans les villes des pays du Sud comme dans celles du Nord, sous de multiples formes, fonctions et impacts (Aubry et al., 2012; Aubry and Pourias, 2013). Il est moins aisé de distinguer l'agriculture périurbaine, qui dépend des limites de la zone urbaine considérée mais aussi des pratiques agricoles qui peuvent se rapprocher de celles de l'agriculture rurale.

La principale caractéristique qui distingue l'agriculture urbaine et l'agriculture rurale est l'intégration de l'agriculture dans les « écosystèmes urbains » par analogie aux écosystèmes naturels (Duvigneaud 1974). Selon son degré d'intégration dans l'écosystème urbain, les intrants de l'agriculture urbaine proviennent de la ville elle-même (eaux usées, déchets domestiques, etc.) et les produits sont en premier lieu destinés à une consommation locale du simple fait de la proximité géographique entre producteurs, vendeurs et consommateurs. Les produits agricoles peuvent aussi être exportés vers la périphérie des villes. La production et la consommation des produits agricoles dans un même lieu se fait à une échelle qui va du local (par exemple, un quartier), au régional puis au global (l'ensemble de la ville) (Aubry et Pourias (2013)).

L'agriculture assure des fonctions multiples : sociales, environnementales et économiques. Ces fonctions suivent des tendances différentes entre pays du « sud » et pays du « nord », avec une plus grande importance des fonctions alimentaire et économique et des fonctions plus tournées vers l'environnement, l'entretien du paysage et les rôles récréatifs et pédagogique dans les pays du « nord ». Néanmoins cette dichotomie est aujourd'hui remise en question, avec des tendances moins marquées dans certaines villes (en particulier celles du Sud) (Aubry and Pourias, 2013).

Les bénéfices de l'agriculture urbaine sont multiples : elle permet l'approvisionnement des villes en circuits courts et complète l'agriculture rurale ; elle crée des emplois et des services associés ; sous certaines formes (interstitielles, type extensif), elle met en valeur les zones urbaines qui ne seraient pas constructibles et préserve le patrimoine (Aubry and Pourias, 2013; Mougeot, 2000). D'un point de vue nutritionnel, elle permet l'approvisionnement en produits alimentaires abordables par une grande partie des ménages et riches d'un point de vue nutritionnel, comme les légumes feuilles traditionnels en Afrique Sub-Saharienne (Gockowski et al., 2003). L'extension des zones urbaines et la pression foncière remettent en question ces formes d'agriculture urbaine qui possèdent néanmoins assez de bénéfices pour continuer d'être intégrées dans les espaces urbains.

Néanmoins, en fonction des pratiques agricoles, certains risques doivent être pris en compte (Bon et al., 2010). Les intrants agricoles (engrais, pesticides) utilisés dans les mauvaises proportions et les produits dérivés de l'agriculture (d'un point de vue de l'élevage : risques de zoonoses) peuvent entraîner des risques sanitaires pour les agriculteurs, les consommateurs et la population générale qui réside à proximité des zones de cultures. En particulier, l'épandage d'engrais non inertes et l'irrigation avec des eaux usées non traitées dans les pays du Sud représentent des risques de maladies via la contamination fécale. Certains sites de maraîchage constituent des gîtes larvaires pour les moustiques vecteurs du Plasmodium sp. (*Anopheles gambiae*). Les pesticides appliqués peuvent entraîner le développement de résistance chez les larves. Lorsque les zones résidentielles sont intriquées avec ces parcelles, ces quartiers infestés sont donc à fort risque de paludisme (Darriet, 2014; Hamilton et al., 2014).

III.2. Spécificités de l'agriculture urbaine à Yaoundé

L'agriculture urbaine et péri urbaine à Yaoundé ont été largement documentées dans la littérature, d'un point de vue des pratiques agricoles (Bon et al., 2010; Gockowski and Ndoumbé, 1999; Lee-Smith, 2010; Nguengang, 2008; Temple and Moustier, 2004; Yemmafouo, 2014), de leur localisation (Temple et al., 2006, 2005), des bénéfices socio-économiques et nutritionnels qu'elles génèrent (Bopda, 2005; Dongmo et al., 2005; Gockowski et al., 2004, 2003; Gockowski and Ndoumbé, 1999; Temple et al., 2009, 2005), mais aussi des risques chimiques et biologiques potentiels encourus par les agriculteurs et les consommateurs (Djuikom et al., 2006; Endamana et al., 2003; Gimou et al., 2014; Kenmogne et al., 2010; Nguengang, 2008; Parrot, 2008; Youmbi et al., 2013).

L'agriculture est présente de façon historique à Yaoundé, notamment depuis l'établissement d'une station d'expérimentation agricole (maïs, tabac, hévéa, cacao) en 1911. Elle s'est ensuite élargie à une plus grande diversité d'activités : cultures vivrières, cultures de rente, alcool, produits médicaux, élevage.

Née de la pression foncière sur les zones péri-urbaines de Yaoundé ne permettant plus leur exploitation par les agriculteurs, l'agriculture s'est alors intégrée dans la diversité géographique de la ville (Bopda, 2005). Trop pauvres pour s'enrichir en ville, les agriculteurs ont commencé à exploiter les espaces vacants non constructibles, c'est-à-dire principalement les zones humides des bas-fonds (Temple et al., 2006) (Figure 19). L'agriculture urbaine représentait donc une activité de crise qui est devenue pérenne. Elle reste néanmoins une activité informelle non maîtrisée par les autorités camerounaises et dépendante du foncier, favorisant ainsi des pratiques culturelles plutôt éphémères (Nguengang, 2008) dans les espaces intermédiaires de la ville (Dauvergne, 2011).

Elle permet de répondre aux besoins alimentaires, notamment à la forte demande urbaine en légumes feuilles périssables non satisfaite par la production rurale à cause des mauvaises conditions de transport (Endamana et al., 2003). L'activité économique qu'elle génère contribue à la réduction de la pauvreté (Dongmo et al., 2005; Lee-Smith, 2010).



Figure 19 : Parcelles de maraîchage intensif dans les bas-fonds Nkié et Odza (Perrine Branchet, 2018)

Un gradient dans les pratiques agricoles en fonction de la distance à la ville est observé : plus on s'éloigne du centre urbain, plus la place de l'agriculture est importante avec une exploitation traditionnelle des terres contrairement au maraîchage intensif en zone urbaine.

Les bas-fonds permettent la pratique du maraîchage vivrier intensif tout au long de l'année pour assurer localement l'approvisionnement des habitants (Dauvergne, 2011). Certains bas-fonds, qualifiés de « systèmes de production localisés » (Temple et al., 2006) sont spécialisés sur un seul type de production (monoculture), essentiellement représentée par des légumes feuilles traditionnels cultivés depuis plusieurs siècles en Afrique (amarante, morelle noire, etc.) (Endamana et al., 2003) qui sont progressivement remplacés par des légumes du genre Brassica (choux) ainsi que par l'introduction de variétés de légumes « occidentaux » (tomates, laitues, herbes aromatiques, etc.). Les végétaux traditionnels présentent la particularité d'être adaptés aux conditions locales donc de nécessiter peu d'intrants, mais aussi d'avoir un statut nutritionnel intéressant puisqu'ils apportent suffisamment de nutriments et de vitamines à des prix abordables. Au contraire, les légumes « occidentaux » nécessitent des apports importants d'intrants pour que leur culture soit rentable (Gockowski et al., 2003).

Le bas-fond de Nkolondom est l'un des plus exploités de la ville et représente bien la structuration de l'agriculture urbaine.

Les bas-fonds possèdent un sol limono-sableux peu fertile car alimenté par les alluvions et les colluvions issus des collines, mais permettant à la fois le drainage et la rétention de l'eau. Les parcelles (400 à 500 exploitations) s'étendent sur quelques centaines de mètres carrés (Bopda, 2005). Les cultures sont pratiquées en association (céleri, laitue, amarante, persil, morelle noire, corète potagère ; ainsi que le piment, l'aubergine et le maïs). Les arbres fruitiers (bananiers, manguiers et safoutiers) structurent les parcelles et apportent de l'ombre. Des puits aménagés à intervalles réguliers et les cours d'eau assurent l'irrigation.

Sur les bas de pente, des cultures vivrières de type manioc, plantain, arachide et maïs sont protégées du vent par des arbres fruitiers et des palmiers à huile.

Plus haut sur les collines, des cultures pérennes sont pratiquées sur les fortes pentes avec des arbres fruitiers avec les cacaotiers (avocats, kolatier, safoutier, oranger, ananas).

Avec la diminution de la densité d'urbanisation, le système agricole change (Bopda, 2005; Dauvergne, 2011; Endamana et al., 2003; Gockowski et al., 2003; Nguengang, 2008). Dans la frange péri-urbaine, une agriculture extensive est pratiquée de type « pluviale » assurée plutôt par les femmes. Les mêmes produits agricoles sont rencontrés ainsi que les systèmes de combinaison de palmiers à huile dans les zones humides et de cacaoyers abrités sous les forêts de sous-bois. Ce type d'agriculture est pratiqué par des populations plus pauvres ; ce système s'affranchit donc partiellement de l'utilisation de produits phytosanitaires, bien que les cacaoyères nécessitent l'utilisation d'insecticides.

Les deux types de systèmes agricoles se relaient et se complètent pour l'approvisionnement local mais ils peuvent entrer en concurrence, en particulier en saison sèche, où l'agriculture urbaine prend le relais du fait de

la disposition d'une source d'irrigation permanente. Les produits, en ces saisons, sont alors plus chers sur le marché (Gockowski et al., 2003).

Ce système agricole permet ainsi d'assurer la sécurité alimentaire des habitants de Yaoundé mais, paradoxalement, à cause de pratiques dangereuses (irrigation avec des eaux usées non traitées, utilisation massive d'intrants), il peut constituer un déterminant de risques sanitaires.

Ajoutons à ces pratiques agricoles l'existence de pratiques d'élevage de porcs, poulets, aulacodes, lapins, quelques ovins et caprins. Cette activité est assez marginale en ville et plus développée en zone péri-urbaine (Dauvergne, 2011).

III.3. Utilisation de pesticides au Cameroun

En dehors des lignes directrices internationales de la FAO et de l'OMS, la Loi n° 2003/003 du 21 avril 2003 du Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural (MINADER) portant sur la protection phytosanitaire au Cameroun possède une section intitulée « De l'utilisation des produits phytosanitaires ». Elle autorise l'usage de pesticides sur le territoire national « dans le respect des lois et des règlements en vigueur ». Seuls les produits homologués ou bénéficiant d'une autorisation provisoire de vente peuvent être importés, distribués, conditionnés ou utilisés au Cameroun. La vente de ces produits doit se faire par des distributeurs agréés bien que des réseaux informels de distribution existent. Le Cameroun a signé et ratifié en septembre 2006 à Douala, la réglementation phytosanitaire commune en Afrique centrale dont l'organe est le Comité d'homologation des Pesticides d'Afrique Centrale (CPAC)²⁴ » (Sougnabe et al., 2009).

Le fait que les bas-fonds soient des systèmes de production localisés en monoculture et que les sols soient peu fertiles entraîne l'utilisation de pesticides et d'engrais pour maintenir des rendements suffisants (Gockowski et al., 2003). Cependant, l'emploi massif de pesticides remet en question la qualité sanitaire des produits agricoles issus de ces bas-fonds parmi les populations (Bopda, 2005; FAO, 2012b; Gockowski and Ndoumbé, 1999; Nguengang, 2008). Peu de données sont disponibles sur la consommation réelle en pesticides au Cameroun et à Yaoundé en particulier. Les données FAOSTAT les plus récentes datent de 2011 et indiquent une consommation de 3671 t d'insecticides, 4000 t d'herbicides et 3076 t de fongicides. Aucune information récente n'est disponible pour les pays voisins. Sonwa et al. (2008) indique que 42% des agriculteurs au Cameroun utilisent des pesticides ; 59% des agriculteurs appliquent des pesticides sur le cacao ; 51% des parcelles de maraîchage sont traitées autour de Yaoundé (Gockowski and Ndoumbé, 1999).

Plusieurs études relatent que les équipements de protection adéquats sont peu ou pas utilisés lors de l'application des pesticides. D'une part, les doses appliquées se révèlent souvent abusives, tandis que les protocoles d'épandage sont ignorés ou peu respectés (Bon et al., 2014; Gockowski et al., 2003; Matthews et al., 2003). Ces produits parfois reconditionnés et périmés (Nguengang, 2008) proviendraient du Nigeria via la contrebande.

Sonchieu et al. (2010) ont mis en évidence des résidus d'organochlorés (lindane, endosulfan), d'organophosphorés (malathion, pirimiphos methyl), de pyréthroïde synthétique (perméthrine) et de carbamate (carbofuran) dans le maïs, le niébé et le millet dans la Région Nord du Cameroun. Les LMR sont dépassées pour 75% des échantillons. Des résidus de pesticides (atrazine, chlorothalonil, cyperméthrine, deltaméthrine, endosulfan, malathion, pirimiphos methyl, dithiocarbamates, chlordécone) ont été retrouvés dans l'alimentation des habitants de Yaoundé en faibles concentrations par Gimou et al. (2008).

Comme conclu dans d'autres grandes villes africaines, en lien avec les mécanismes de résistance précédemment décrits, Antonio-Nkondjio et al. (2011) ont démontré que certains moustiques à Yaoundé et à Douala avaient développé des formes de résistances à plusieurs pesticides. En particulier les zones cultivées et traitées des bas-fonds sont le lieu d'une forte pression de sélection par divers produits phytosanitaires (cyperméthrine, deltaméthrine, chlorpyrifos ethyl, lambda-cyhalothrin, carbofuran, diméthoate, diazinon, endosulfan).

²⁴ CPAC : <http://www.cpac-cemac.org/>

En conclusion, l'agriculture urbaine à Yaoundé contribue à son approvisionnement en denrées alimentaires locales, aux besoins nutritionnels et fait partie de façon importante du secteur économique informel à Yaoundé. Cependant, les pratiques pourraient constituer des sources de pollution et engendrer de ce fait des risques pour les agriculteurs, les consommateurs et la population générale.

IV. Gestion de l'eau et pressions anthropiques sur la ressource en eau à Yaoundé

III.1. Gestion de l'eau au Cameroun

La gestion optimale des ressources en eau d'un pays est nécessaire à son développement, non seulement pour son fonctionnement actuel mais aussi pour la préservation des ressources des générations futures. La notion de Gestion Intégrée de la Ressource en Eau (GIRE), élaborée par le Partenariat Mondial sur l'Eau, est une approche de la gestion de l'eau pour sa mise en valeur à l'échelle d'une unité hydro géographique et en prenant en compte la multiplicité des acteurs, besoins, demandes et usages mais aussi de la préservation de la ressource en fonction de sa disponibilité. Elle s'ancre dans une approche de développement durable. En particulier, la GIRE s'intègre dans les 17 Objectifs pour le Développement Durable²⁵ (ODD) pour 2030 définis par l'Organisation des Nations Unies (ONU). L'objectif n°6 pour le développement concerne toujours l'eau et l'assainissement, avec l'accomplissement d'objectifs vitaux que sont l'accès à l'eau potable et à l'assainissement des eaux usées.

Le Cameroun est considéré comme pays en développement par l'ONU (appartenant au G77, coalition de pays en développement) donc concerné par les ODD et possède déjà des acteurs et des institutions qui pourraient opérer dans cette vision de développement durable (Figure 20). De plus, le Cameroun s'est positionné sur le plan international en matière d'environnement en ratifiant plusieurs traités multilatéraux (Tableau 16) dont certains concernent la ressource en eau.

Les organismes d'exécution sont essentiellement représentés par dix ministères qui ont une action dans le secteur de l'eau et qui devraient bénéficier de l'appui technique et de conseils du Comité National de l'Eau et du Comité National de l'Environnement en matière de développement durable. Néanmoins, ces organismes sont décrits en théorie et dans la législation mais ils n'existent pas dans les faits.

La ressource en eau potable des habitants de Yaoundé provient des eaux de surface (retenue sur la Méfou et fleuve Nyong) dont la gestion était déléguée jusqu'en mai 2018 à l'entreprise Camerounaise des Eaux (CDE), par un contrat d'affermage avec la société à capital public Cameroon Water Utilities Corporation (CAMWATER) et le Ministère de l'Energie et de l'Eau. Aujourd'hui la CAMWATER reprend la gestion et l'exploitation de la ressource en eau. La ressource en eau potable provient de la retenue de la Méfou (50 000 m³/jour) et du Nyong à Akomnyada (100 000 m³/jour) (Figure 11) pour une demande à Yaoundé estimée à 250 000 à 300 000 m³/jour (Naah, 2013). Les missions d'aménagement et la Société Immobilière du Cameroun sont chargées de l'assainissement. Plusieurs organismes de recherche (IRAD (Institut de Recherche Agronomique pour le Développement), CIRAD (Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement), IRD, universités) collaborent avec ces acteurs pour identifier les enjeux et les risques liés à l'eau. Enfin ces acteurs sont appuyés par des organismes nationaux et internationaux de financement (Ministère de l'Economie et des Finances, Crédit Foncier du Cameroun, Agence Française de Développement, etc.).

Malgré la multiplicité des acteurs, Kouam Kenmogne Guy-Romain et al. (Kouam Kenmogne Guy-Romain et al., 2006) ont identifié les facteurs responsables de l'inefficacité de la GIRE au Cameroun. Les acteurs n'opèrent pas de façon concertée ce qui conduit à des projets simultanés et non coordonnés sur le terrain. En particulier, l'assainissement est quasiment non opérationnel. Les populations ne sont pas associées aux projets locaux et n'ont donc pas d'influence. Les institutions de recherche souffrent d'un manque de moyens financiers et de compétences dans les différentes disciplines. Enfin, la corruption, les fraudes et les déséquilibres de pouvoir sont des facteurs principaux quant à la bonne mise en place d'une gestion durable, intégrée et participative de la ressource.

25

<http://www.un.org/sustainabledevelopment/fr/objectifs-de-developpement-durable/>

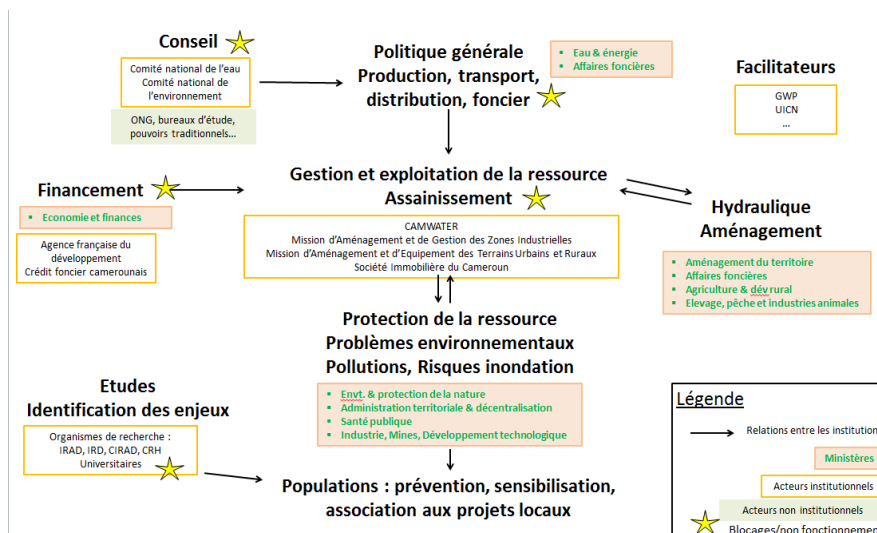


Figure 20 : Représentation des acteurs étatiques, para-étatiques et non gouvernementaux œuvrant dans le secteur de l'eau au Cameroun (d'après Kouam Kenmogne, 2006)

Tableau 16 : Textes internationaux en matière de ressource en eau signés par le Cameroun (tirés du PANGIRE, GWP)

Convention	Dates et lieux	Objet
Convention d'Alger	1968 (Alger, Algérie) Cameroun (OUA) : entrée en vigueur le 16 juin 1969	Conservation de la nature et des ressources naturelles
Convention internationale sur l'intervention en haute mer en cas d'accident entraînant ou pouvant entraîner une pollution par les hydrocarbures	29 novembre 1969 (Bruxelles, Belgique) Cameroun : ratification le 14 mai 1984	Pollution par les hydrocarbures
Convention internationale sur la responsabilité civile pour des dommages dus à la pollution par les hydrocarbures	29 novembre 1969 (Bruxelles, Belgique) Cameroun : ratification le 12 août 1984	Pollution par les hydrocarbures
Convention de Ramsar	24 février 1971 (Ramsar, Iran) Cameroun : entrée en vigueur le 20 juillet 2006	Zones humides d'importance internationale
Convention de 1992 portant création des FIPOL	18 décembre 1971 Cameroun : entrée en vigueur le 15 octobre 2002	Fonds internationaux d'indemnisation pour les dommages dus à la pollution par les hydrocarbures (FIPOL)
Convention pour la prévention de la pollution par les navires	17 février 1978 (Londres, Angleterre) Signé par le Cameroun : 18 décembre 2009	Prévention de la pollution par les navires
Convention des Nations Unies sur le droit de la mer	10 décembre 1982 (Montego Bay, Jamaïque) Signé par le Cameroun : 19 novembre 1985	Principes généraux de l'exploitation des ressources de la mer Tribunal international du droit de la mer
Convention-cadre des Nations-Unies sur les changements climatiques	9 mai 1992 (Rio de Janeiro, Brésil) Cameroun : ratification le 19 octobre 1994	Changements climatiques
Accord sur la Partie XI de la Convention des Nations Unies sur le droit de la mer	28 juillet 1994 (New-York, USA) Cameroun : ratification le 28 août 2002	Exploitation des ressources de la mer

III.2. Usages et pressions anthropiques sur la ressource en eau à Yaoundé

La problématique de l'assainissement insuffisant est le premier facteur de pressions sur la qualité de l'eau du bassin de la Mefou. L'analyse de la situation de l'assainissement montre que de la majorité des structures de collecte sont constituées d'ouvrages individuels (latrines et fosses septiques) qui représentent des sources de pollutions diffuses, d'autant plus que leurs boues de vidange sont déversées dans le réseau hydrographique urbain (Wethé et al., 2003a). Quant aux stations d'épuration (STEU) qui ont pu être construites dans certains quartiers de la ville, aucune d'entre elles n'est complètement fonctionnelle (Kramkimel et al., 2004; Wethé et al., 2003a) à cause d'incapacités techniques, matérielles et financières nécessaires à leur bon fonctionnement. A ce jour, quatre STEU (Biyeme-Assi, Cité Verte, Grand Messa, Hôpital de la Caisse Nationale de Prévoyance Sociale) sont en fonctionnement sur les treize STEU que compte Yaoundé. Ce sont des stations uniquement équipées d'un dégrilleur et d'un bassin de décantation, suivi d'une étape d'épuration par des végétaux ou bien par enfouissement souterrain comme à Grand Messa. Le PADY a déjà réalisé des travaux d'entretien des caniveaux de la ville (Kanga et al., 2013) et malgré le cadre législatif et réglementaire de la gestion de l'eau au Cameroun (Lieunang Letche et al., 2009) de nombreux déchets solides et liquides sont retrouvés dans le Mfoundi, qui draine aussi le flux de polluants de ses affluents (Menye et al., 2012). Cela est en partie dû au mauvais état de la voirie dans certains quartiers, qui peut limiter la collecte des déchets par la société Hygiène et Salubrité du Cameroun (HYSACAM).

Le décret n°2005/0577 qui prévoit la certification environnementale des entreprises camerounaises selon la norme ISO 14 001 n'a pas été respecté, et aujourd'hui la majorité d'entre elles rejette directement ses effluents dans les eaux du Mfoundi. Les effluents de la Société Anonyme des Brasseries du Cameroun (SABC) subissent un prétraitement avant d'être rejetés dans le Mfoundi, en vue de respecter certaines normes environnementales. Néanmoins, les valeurs des caractéristiques physico-chimiques (température, pH, MES, turbidité, solides totaux dissous, Demande Chimique en Oxygène (DCO), Demande Biologique en Oxygène (DBO)) restent supérieures à ces normes. La SABC projette cependant de mettre en place une STEU additionnelle aux traitements existants. La Société de Fabrication des Vins du Cameroun (SOFAVINC) rejette ses effluents directement dans le Mfoundi, en aval de la SABC ; tandis que les huiles usées issues de la vidange des moteurs de la Société Camerounaise des Dépôts Pétroliers (SCDP) sont déversées dans des rigoles (Lieunang Letche et al., 2009)

En parallèle de ces déversements d'eaux usées industrielles, l'eau est au centre d'usages quotidiens pour les habitants de Yaoundé. L'eau des rivières urbaines est utilisée pour de nombreuses tâches domestiques, que ce soit pour la toilette, la baignade, pour laver les vêtements, les voitures, etc., ou encore pour irriguer les plantations. Ces usages multiples entraînent une exposition potentielle des populations aux contaminants biologiques et chimiques. Si des études sur les risques sanitaires à Yaoundé dus au manque d'assainissement ont déjà été menées (Ajeagah et al., 2010; Djuikom et al., 2006; Feudjeu Defo, 2012; Kenmogne et al., 2010; Kuitcha Dorice, 2010; Mfopou Mewouo et al., 2014; Njiné et al., 2001), la présence de micropolluants comme les pesticides ou les résidus pharmaceutiques n'a pas encore été mise en évidence.

Le Lac Municipal de Yaoundé situé sur le bassin versant de la Mingoa, l'un des affluents du Mfoundi, constituait jusqu'au milieu des années soixante-dix une base de loisirs, tout aussi bien pour des activités nautiques (ski nautique, pirogues, pêche, etc.) qu'un lieu d'échanges culturels (expositions, foires, etc.). Aujourd'hui, les principaux usagers du lac sont les pêcheurs qui capturent et vendent des silures et des tilapias. Les habitants viennent y effectuer leur lessive et s'y baigner. Le lac est entretenu par les pêcheurs, notamment par des opérations de faucardage face à l'envahissement de macrophytes qui réduisent la superficie du lac dans les années 2000 par l'eutrophisation. Le lac reçoit les eaux usées du bassin de la Mingoa, de l'Hôtel des Députés et de la station d'épuration Grand Messa. Plusieurs travaux scientifiques témoignent de la mauvaise qualité de l'eau du lac via les paramètres microbiologiques et de micropolluants (Jugnia and Sime-Ngando, 2001; Naah, 2013; Tabué Youmbi et al., 2009). En particulier (Naah, 2013) a mis en évidence l'évolution de contaminants sédimentaires avec l'historique de l'urbanisation. Les activités de construction ont été caractérisées par l'augmentation des flux de PCB (polychlorobiphényle) issus des transformateurs, Cd et Zn ; le transport automobile par le Cu, le Pb et les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) ; les nouveaux modes de consommation des produits d'entretien et de soins corporels par le nonylphénol et les parabènes (Naah, 2013).

Jacobsen et al. (Jacobsen et al., 2013) ont construit un indice (de 0 à 1) basé sur la gestion intégrée de l'eau urbaine (Integrated Urban Water Management, IUWM). Cet indice comprend deux dimensions : les challenges liés à l'eau urbaine et les compétences ou capacités institutionnelles et économiques pour y répondre. Chaque dimension possède plusieurs variables. Les challenges sont basés sur l'urbanisation, la gestion des déchets solides, les services d'approvisionnement en eau, les services d'assainissement, le risque inondation et la disponibilité des ressources en eau. Les compétences institutionnelles et économiques sont relatives aux politiques et aux institutions nationales, à la puissance économique du pays, aux institutions liées à l'eau et à la gouvernance des services de l'eau. Ces variables ont été obtenues à partir des données de la Banque Mondiale pour 31 villes africaines²⁶ dotées d'au moins 2 millions d'habitants, avec une croissance démographique d'au moins 3%. Yaoundé, du fait de ses caractéristiques, a été incluse dans le calcul de l'indice et identifiée comme une ville ayant des capacités moyennes (indice : 0,48) par rapport à des challenges importants (indice : 0,60) liées à la ressource en eau. Par rapport aux autres villes incluses dans l'analyse, Yaoundé est particulièrement mal positionnée en ce qui concerne les enjeux liés à l'urbanisation et le risque inondation. Elle se situe au niveau des autres villes pour ce qui est de la gestion des déchets et de l'assainissement. Sa disponibilité en eau est un atout mais la mauvaise qualité de l'approvisionnement la décline dans sa capacité pour subvenir à la demande des populations.

A ce stade, un bilan peut être dressé quant aux pressions anthropiques exercées sur la ressource en eau (Figure 21). La démographie croissante entraîne une expansion de la zone urbaine, qui conduit en particulier à des besoins en eau, en assainissement des eaux usées et en produits alimentaires. A Yaoundé, ces besoins ne sont pas comblés en ce qui concerne l'assainissement et les eaux de surface constituent le réceptacle des effluents non traités, contenant potentiellement des mélanges de résidus pharmaceutiques. Les médicaments consommés appartiennent à plusieurs classes thérapeutiques : AINS et antibiotiques majoritairement ; antipaludéens et antirétroviraux plus spécifiquement. Les besoins en produits agricoles (légumes-feuilles, tomates, salade, etc.) se traduit par l'intensification des pratiques de maraîchage, dont l'emploi de nombreux pesticides d'origine variée et parfois, dangereux pour l'environnement et la santé humaine (certains interdits en Europe sont épandus sur les cultures à Yaoundé). En parallèle, le milieu physique présente une prédisposition au ruissellement, du fait des précipitations parfois violentes et des reliefs. L'imperméabilisation des sols et les constructions non planifiées accentuent cette prédisposition, laissant suggérer des transferts d'eau et le drainage des polluants urbains.

Dès lors, ces potentiels transferts pourraient conduire à la contamination de la ressource en eau, pourtant centrale dans de nombreuses activités : irrigation, lavage, baignade (eaux de rivière), cuisine et boisson (eaux souterraines). L'identification des pressions anthropiques permet donc, dans la suite de ce Chapitre, de préciser les sources de pollution et le potentiel devenir des contaminants d'intérêt, en prenant pour exemple le cas des pesticides (Figure 21).

²⁶ (Abidjan, Côte d'Ivoire) ; Abuja (Nigéria) ; Accra (Ghana) ; Addis Ababa (Ethiopie) ; Blantyre (Malawi) ; Brazzaville (RDC) ; Conakry (Guinée-Conakry) ; Cotonou (Bénin) ; Cape Town (Afrique du Sud) ; Dakar (Sénégal) ; Douala (Cameroun) ; Dar es Salaam (Tanzanie) ; Durban (Afrique du Sud) ; Harare, (Zimbabwe) ; Ibadan (Nigéria) ; Johannesburg (Afrique du Sud) ; Kampala (Ouganda) ; Kano (Nigéria) ; Kinshasa (RDC) ; Kumasi (Ghana), Khartoum (Soudan), Luanda (Angola), Lilongwe (Malawi), Lagos (Nigéria), Lubumbashi (RDC), Lusaka (Zambie), Mbuji-Mayi (RDC), Maputo (Mozambique), Nairobi (Kenya) et Ouagadougou (Burkina Faso)

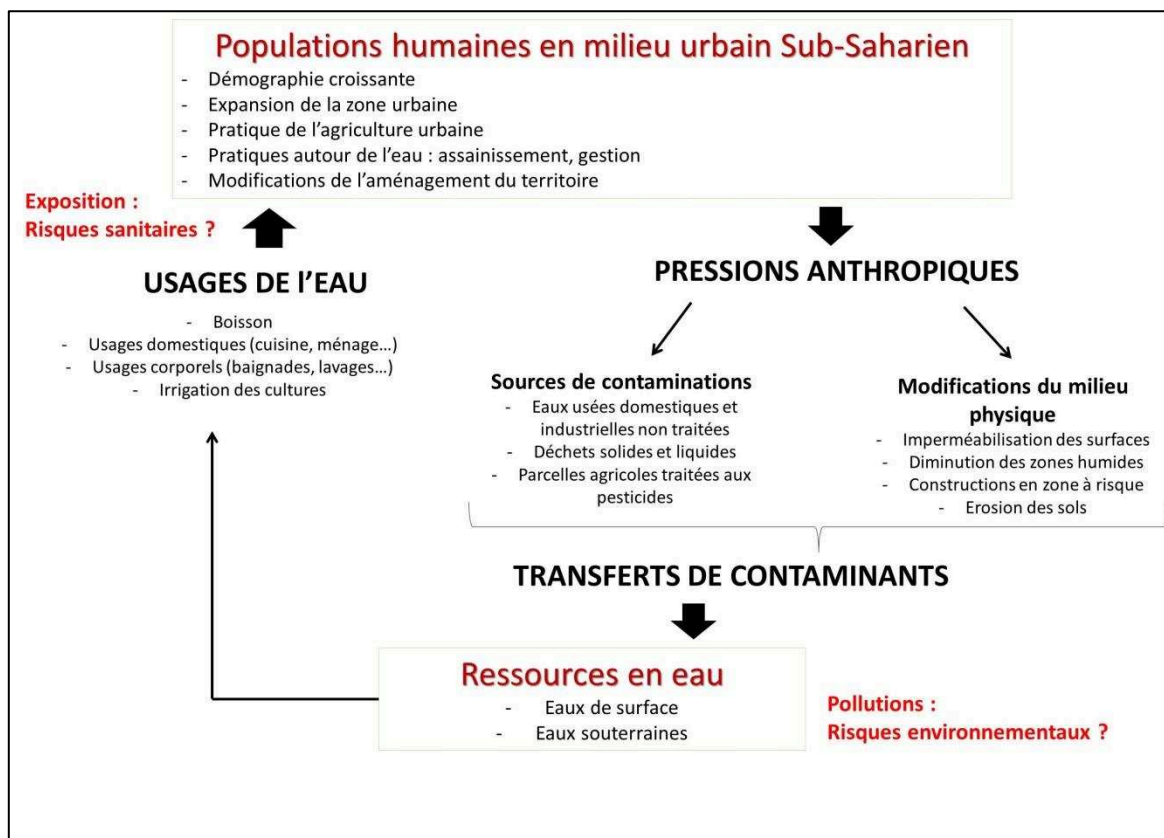


Figure 21 : Bilan des enjeux liés à l'impact des activités anthropiques sur la ressource en eau en milieu urbain Sub-Saharien, en prenant l'exemple de l'état des lieux à Yaoundé

En rouge : hypothèses quant aux conséquences du *transfert de contaminants dans l'eau* et quant à l'*exposition des populations aux polluants* présents dans la ressource

Partie 2 : Caractérisation de sources de contamination et du devenir potentiel des pesticides dans le bassin de la Méfou

I. Approche cartographique d'identification des sources de pollution par les pesticides

I.1. Processus de transfert des contaminants vers l'hydrosystème par ruissellement

Le ruissellement a été décrit dans le Chapitre 1 comme une voie de transfert d'eau et de contaminants vers les eaux de surface. Le ruissellement hortonien est décrit en trois étapes : la production, le transfert et l'accumulation (Figure 22). La production de ruissellement correspond à des zones propices à sa génération après réception de la pluie. La genèse du ruissellement hortonien provient de la modification de la structure du sol par les précipitations qui obstruent les pores du sol et provoquent une diminution de la vitesse d'infiltration, une saturation de la surface du sol puis la production d'une lame d'eau par écoulement laminaire à surface simple (Albergel et al., 2003). Les transferts de l'eau sur le sol suivent des cheminements parfois complexes et s'opèrent le long d'axes d'écoulements, qu'ils soient naturels (thalwegs) ou artificiels (drains agricoles, canalisations des eaux pluviales, voirie, etc.). L'accumulation du ruissellement correspond à des zones d'engorgement, aboutissant généralement aux eaux de surfaces (rivières, lacs, plans d'eau, etc.).

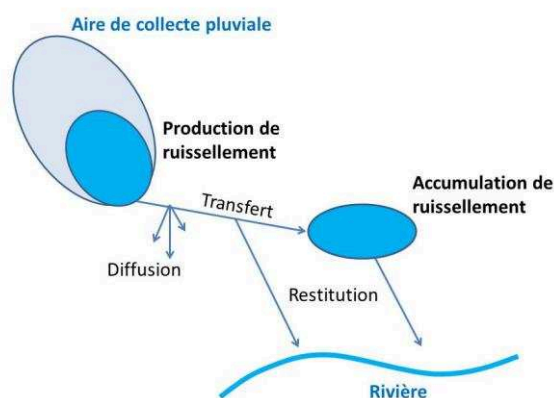


Figure 22 : Schéma simplifié des mécanismes d'écoulement des eaux de ruissellement (adapté de Dehotin and Breil, 2011)

Le transport des pesticides des parcelles agricoles vers les rivières a été particulièrement étudié du fait de la proximité entre les zones traitées, les eaux de surface pour l'irrigation et les connexions possibles entre ces deux espaces. Les surfaces agricoles traitées par les pesticides peuvent, en fonction des conditions climatiques et des types de culture, être qualifiées de « sources critiques de pollution », c'est-à-dire contribuant à l'export de pesticides hors de la parcelle via le ruissellement (Doppler et al., 2014). La littérature démontre que ce processus peut être majeur parmi les autres mécanismes de transfert de la contamination des rivières (Zhang et al., 2018).

La contamination des rivières via le ruissellement a été mise en évidence en milieu rural (Dabrowski et al., 2002; Dabrowski and Balderacchi, 2013; Lennartz et al., 1997) mais aussi en milieu urbain (Blanchoud et al., 2007, 2004) même si les usages de pesticides sont différents (tournés vers les usages domestiques, l'entretien des jardins et des espaces verts, etc.). L'aménagement des rivières a été identifié comme ayant un rôle sur le transfert des pesticides par ruissellement, qui peut être limité par la végétalisation des berges par exemple (Carluer et al., 2017; Clément et al., 2000).

L'approche cartographique a été développée dans de nombreuses études pour identifier les zones d'inondation et mieux gérer les risques associés (Abebe et al., 2018; Di Salvo et al., 2018; Moffo et al., 2016). Ces méthodes s'appuient majoritairement sur les données d'élévation via des modèles numériques de terrain (MNT) afin d'en tirer des critères topographiques et géomorphologiques (Samela et al., 2018). Elles sont efficaces pour fournir

un diagnostic rapide des inondations et permettent de compléter la mise en place de modèles hydrologiques à base physique (Ezz, 2017; Seenath et al., 2016) ou d'identifier des mesures de gestion, comme la réduction des sources de pesticides au niveau des zones les plus ruisselantes (Chinen et al., 2016). Elles peuvent être adaptées pour le diagnostic de contamination par les pesticides. En effet, Schriever et al. (2007) ont développé un indicateur de ruissellement potentiel qui distingue les sites en rivière en fonction de leur capacité à recevoir les pesticides des terres cultivées adjacentes. D'autres évaluations à l'échelle du bassin versant se basent sur des occupations du sol et des pressions phytosanitaires à l'échelle d'un événement pluvieux (Chinen et al., 2016; Park et al., 2009).

Le ruissellement au niveau du bassin versant de la Méfou est caractérisé par la lame d'eau provoquée par les pluies intenses de la région, avec un climat guinéen à quatre saisons alternées et des précipitations moyennes annuelles de l'ordre de 1600 mm (J. C. Olivry, 1986). Cette eau de ruissellement dévale les versants parfois cultivés jusqu'aux cours d'eau, et draine les surfaces du centre-ville et finalement les bas-fonds et les zones maraîchères en contrebas. Sur le site d'étude, l'objectif de l'approche cartographique est de localiser les sources de contamination par les pesticides via le ruissellement avec les rares données disponibles. Elle permettra de (i) caractériser la variabilité spatiale des sources de contamination et de justifier le choix des zones de prélèvement d'eau pour l'analyse de pesticides, (ii) de justifier le choix de zones d'étude pour de futures études épidémiologiques ou environnementales en regard des sources identifiées et (iii) de proposer une méthode cartographique d'analyse par mailles avec peu de données d'entrée, applicables à d'autres bassins versants.

Les hypothèses suivantes mettent en place un scénario cartographique du « pire cas » ; autrement dit d'un contexte favorable à la contamination des eaux de surface à cause du ruissellement :

- (i) Toutes les parcelles agricoles sont traitées avec des pesticides. En effet, les pratiques culturales présentent des variabilités temporelles (rythmes d'épandage) et spatiales (maraîchage plus ou moins intensif) au sein de la zone d'étude ; mais bien qu'elles aient été identifiées (Gockowski and Ndoumbé, 1999), les données restent trop peu précises pour les cartographier précisément.
- (ii) Les pesticides appliqués sont exportés en partie via le ruissellement, en phase dissoute ou adsorbés sur les particules, du fait de leurs propriétés physico-chimiques et des doses appliquées. La littérature reporte des usages importants de pesticides, suggérant des doses supérieures à celles recommandées par les réglementations internationales et nationales (liste des pesticides homologués par le MINADER (Ministère de l'agriculture et du développement rural (Cameroun), 2013)). Les familles chimiques sont difficiles à identifier parce que les pratiques n'ont pas été finement caractérisées dans le temps et dans l'espace.
- (iii) Les zones productrices de ruissellement contaminées par les pesticides correspondent aux parcelles agricoles intra-urbaines potentiellement traitées par des pesticides et identifiées comme propices au ruissellement.

1.2. Données disponibles et méthodologie générale

Logiciel de SIG et SCR

Les cartes ont été réalisées avec le logiciel de système d'information géographique sous licence libre Quantum GIS (versions 2.14 et 2.18). Les systèmes de coordonnées de référence (SCR) utilisés sont 32632 WGS84 UTM zone 32N et 4326 avec l'option « projection à la volée » activée.

Source des données exploitées pour la construction des cartes

Le modèle numérique de terrain issu de la shuttle radar topography mission de la NASA (SRTM, NASA/NGA²⁷) en 2014 avec une résolution 30*30 m (taille du pixel : 30.7425,-30.7698) a été employé pour toutes les cartes relatives à la topographie. Les occupations du sol proviennent de l'agence spatiale européenne

²⁷<https://www2.jpl.nasa.gov/srtm/>

(ESA-CCI²⁸) avec une résolution de 20*20 m et du projet participatif Open Street Map²⁹ pour la zone urbaine de Yaoundé.

Zone d'étude cartographique

La zone d'étude est constituée par la partie amont du bassin versant de la Méfou jusqu'à la station de mesures hydrographiques à Nsimalen (peu avant l'aéroport Yaoundé-Nsimalen). Elle s'étend sur 425 km² (latitudes 3,716° et 3,9811 ; les longitudes 11,6095° et 11,6453) (Figure 23). Le réseau hydrographique dense est constitué par la rivière Méfou et ses affluents, dont le Mfoundi. Le bassin du Mfoundi est entièrement occupé par la zone urbaine de Yaoundé qui s'étend progressivement vers le sud. Deux lacs artificiels sont localisés sur la zone : la retenue de la Méfou au nord-ouest, fournissant l'eau brute pour une partie de l'approvisionnement de la ville, et le lac municipal de Yaoundé, sur l'affluent Mingoa.

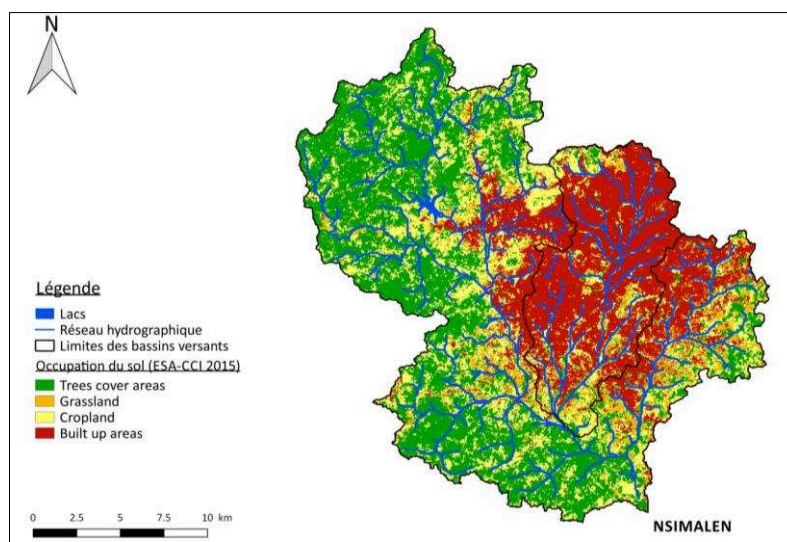


Figure 23 : Localisation de la zone d'étude cartographique : le bassin versant de la Méfou à Nsimalen ; réseau hydrographique (SRTM 2014) et occupation du sol (ESA-CCI 2015)

Méthodologie générale : analyse par maille adaptée de la méthode IRIP

La méthodologie générale a été adaptée à partir de l'indicateur de l'aléa Inondation par Ruissellement Intense Pluvial (projet IRIP) conçu par l'Institut national de Recherche en Sciences et en Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture (IRSTEA) (Dehotin and Breil, 2011), construit par analyse de couches raster (Figure 24).

La méthode générale repose sur la construction de cartes d'aptitudes avec des scores en fonction de plusieurs critères favorisant le processus de ruissellement. Elle a été appliquée sur plusieurs bassins versants, notamment en Cévennes (France), au Nord Cameroun et en Amazonie (Équateur) (Borrell Estupina et al., 2014; Cadot et al., 2016; Grouillet et al., 2016).

La première étape consiste en la construction d'une carte d'aptitude à la production de ruissellement en prenant en compte des critères pédologiques, géologiques, topographiques et d'occupation du sol. Le score de chaque critère est justifié par la littérature. La deuxième étape combine la carte de production de ruissellement à des critères topographiques pour créer une carte d'aptitude à l'accumulation de ruissellement (Figure 24A).

Dans la méthode originelle IRIP, la classification des couches raster se fait de façon binaire. Les cartes d'aptitude produite présentent donc deux valeurs : forte (valeur 1) ou faible (0). L'addition des couches donne

²⁸<http://2016africalandcover20m.esrin.esa.int/>

²⁹<https://www.openstreetmap.org/about>

des niveaux de susceptibilité de 0 à 5 pour la production de ruissellement et de 0 à 4 pour l'accumulation de ruissellement.

Pour cette thèse, la cartographie a été réalisée effectuant un maillage de la zone d'étude avec une « grille vecteur ». La « grille vecteur » correspond à une couche en mode « vecteur » divisée en mailles. Cette « grille vecteur » a été alimentée par les données disponibles, traduites en critères d'aptitude. La taille de la maille est de 30*30 m, jugée comme pertinente d'un point de vue de la résolution des données d'entrée (rasters de résolution entre 30*30 m et 20*20 m) et d'un point de vue de la zone d'étude. Elle permet ainsi d'effectuer une cartographie à l'échelle d'un quartier ou d'un bloc de maison, dans les perspectives de l'étude.

Cette approche « vecteur » permet de moyenniser les valeurs de chaque critère par maille. Par exemple, au lieu d'obtenir des valeurs de 0 ou de 1 par pixel dans une couche raster pour l'aptitude de la topographie (pente et indice topographique), l'analyse par maille permet d'obtenir une pente et un indice topographique moyens sur une maille de 900 m².

En fonction des données disponibles sur la zone d'étude, plusieurs adaptations de la méthode IRIP ont été réalisées. Une carte d'aptitude de la nature du sol prenant en compte la perméabilité, la porosité et l'épaisseur du sol (Figure 24B) remplace les cartes d'érodibilité, d'épaisseur et de perméabilité des sols (Figure 24A). Ensuite, les cartes d'indice de rugosité et d'indice de compacité de Gravelius sont utilisées pour reproduire les cartes de rupture de pente et des aires drainées. Enfin, une carte d'accumulation des flux d'eau complète la construction de la carte d'accumulation du ruissellement. En effet, le travail sous format « vecteur » ne permet pas de prendre en compte les transferts de ruissellement. L'ajout de l'accumulation de flux permet d'inclure cette notion dans la construction finale de la carte d'aptitude à l'accumulation de ruissellement. Le découpage de ces cartes par les zones agricoles permet de définir des zones de production et d'accumulation de ruissellement contaminé. Ces zones sont ensuite superposées avec des données satellites pour discuter de la validité de la méthode vis-à-vis des réalités du terrain.

Les cartes d'aptitude sont construites en appliquant une jointure par localisation dans la « grille vecteur » (intersection des entités, moyenne des valeurs). Les valeurs de chaque critère sont classées en fonction de leur distribution pour couvrir l'ensemble des données et éviter les classes sans valeurs. La classification de Jenks, ou classes des seuils naturels, est utilisée. Cette classification permet de regrouper les données similaires et d'optimiser les différences entre classes. Le calcul est procédé par itérations afin de réduire la variance intra-classe et d'augmenter la variance inter-classe. Cette classification est donc propre aux données, en fonction de leurs regroupements naturels. Elle est préconisée pour les distributions asymétriques avec le logiciel QGIS (Figure 25). L'objectif étant de définir une classification sur une échelle d'aptitude de « très faible » à « très forte », cinq classes sont alors choisies (aptitude très faible, faible, modérée, forte et très forte).

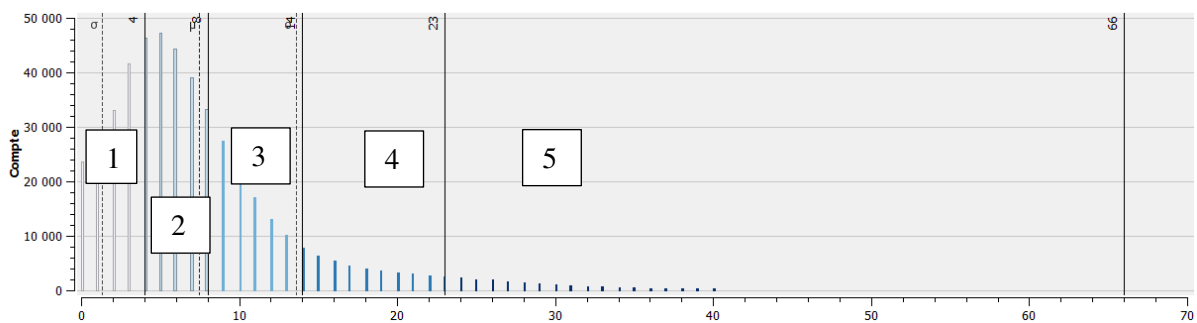
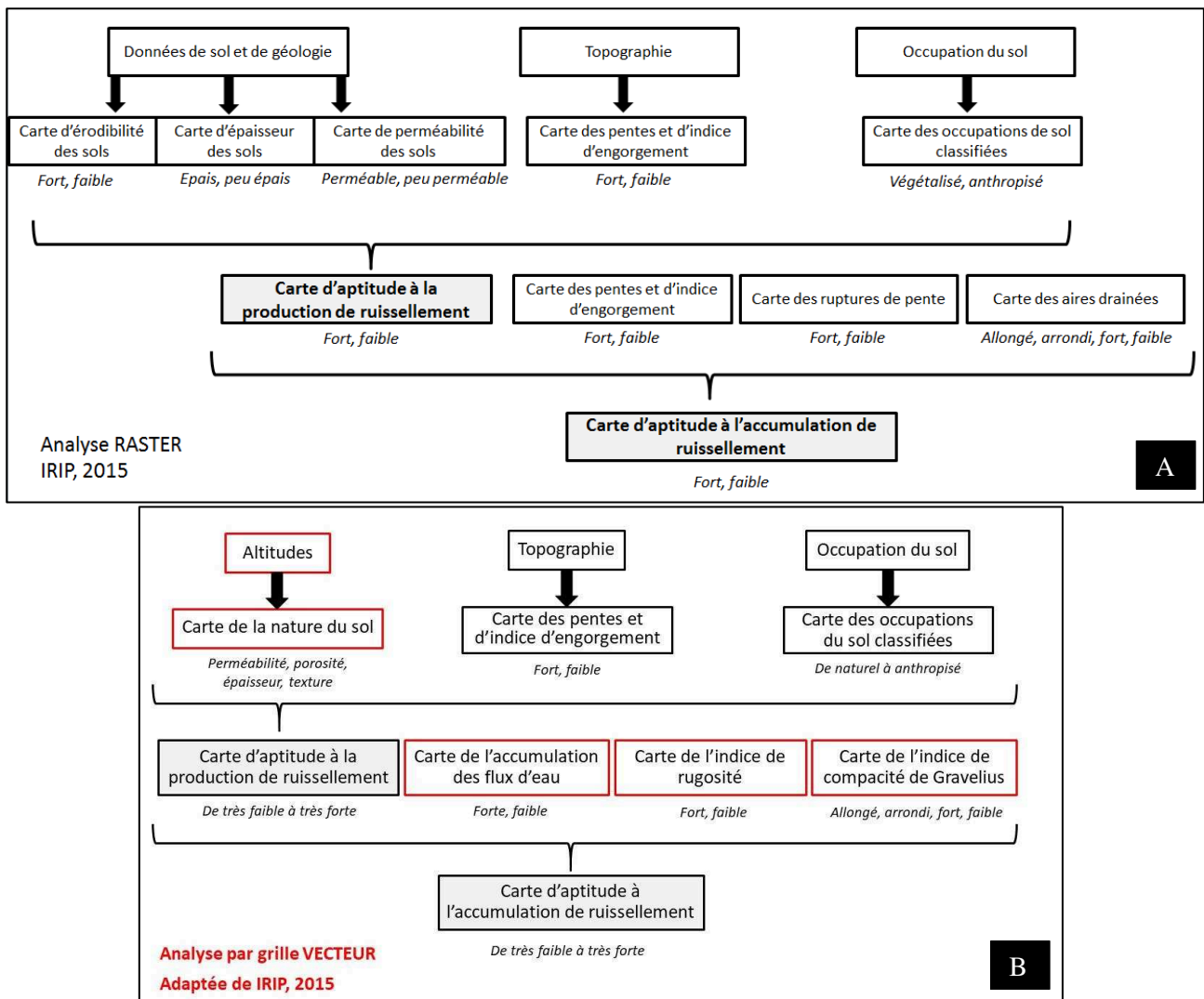
Chaque carte d'aptitude possède donc un score qui lui est propre puis qu'il est normalisé lors de l'addition des différentes cartes suivant l'Équation 5.

Équation 5 : Normalisation des scores pour les classes d'aptitude

$$X_n = (X_i - X_{\min}) / (X_{\max} - X_{\min})$$

Avec X_n la valeur du score normalisé, X_i la valeur du score considéré, X_{\min} la valeur minimale du score de la série de données et X_{\max} la valeur maximale du score de la série de données.

La Figure 26 illustre la démarche globale de construction des cartes d'aptitude.



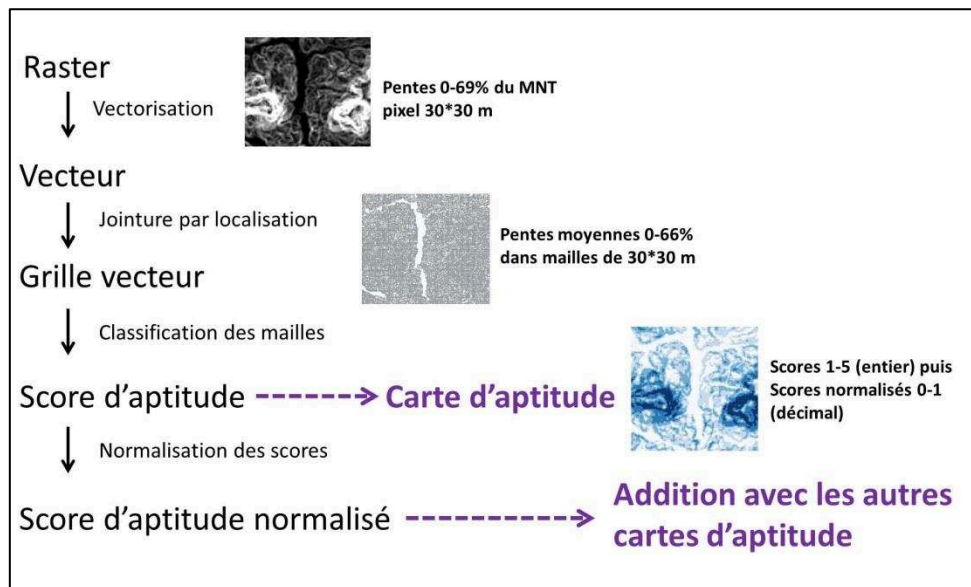


Figure 26 : Démarche pour la construction de carte d'aptitude avec une « grille vecteur », à partir du MNT (exemple avec les données de pente du SRTM 2014) avec QGIS

1.3. Construction de la carte d'aptitude à la production de ruissellement

Aptitude de la topographie à la production de ruissellement

La topographie contrôle les flux d'eau souterrains et superficiels, et affecte la distribution spatiale de l'état d'hydratation et de la géochimie des sols.

L'indice topographique ou Topographic Wetness Index (TWI) a été défini par Beven et Kirkby en 1979 dans le cadre du modèle hydrologique TOP-MODEL (Beven and Kirkby, 1979). Il prend en compte la pente locale amont de l'aire contributive considérée et la pente située en aval de l'aire contributive (Équation 6). Plus le TWI est élevé, plus le sol va avoir tendance à être engorgé.

A cette capacité d'engorgement des sols est associée la pente moyenne sur la maille considérée. Ainsi, un TWI faible et une pente forte contribuent favorablement au ruissellement.

La topographie est en faveur du ruissellement au nord-ouest du bassin au niveau des reliefs les plus importants (Figure 27).

Équation 6 : Calcul du topographic wetness index (TWI) défini par (Beven and Kirkby, 1979)

$$TWI = \ln(\alpha / \tan\beta)$$

Avec α la pente locale qui draine l'aire contributive et β la pente locale en aval de l'aire contributive

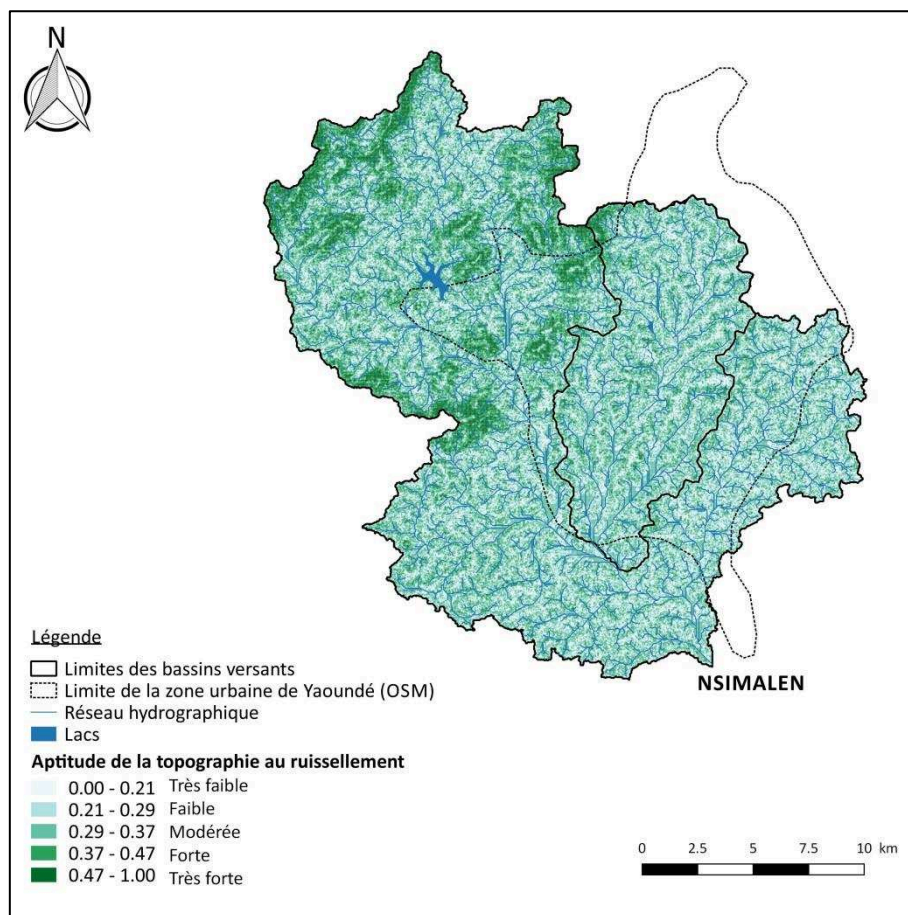


Figure 27 : Carte d'aptitude de la topographie (critères : pente, indice topographique) à la production de ruissellement sur l'amont du bassin versant de la Mefou

Aptitude de la nature du sol à la production de ruissellement

La nature du sol conditionne sa capacité à infiltrer ou à faire ruisseler l'eau des précipitations. Sur la zone d'étude, il est difficile de trouver des données sur les types de sol avec une précision assez fine et cohérente. Les mesures de sol in situ restent partielles tandis que les données du projet SoilGrids³⁰ sont approximées et imprécises sur le bassin considéré. Pour cette étude, le choix est donc fait de déterminer les types de sol en fonction de la topographie en accord avec les données de pédologie disponibles et issues des travaux historiques de l'Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer (ORSTOM) (Bachelier, 1959; Humbel and Pellier, 1969; Pellier, 1969).

La synthèse de ces travaux indique que les sols de la zone d'étude coexistent sur une même roche mère (gneiss) et un même couvert végétal (forêt équatoriale héli-ombrophile). La topographie (altitudes et pentes) permet de distinguer trois types de sol : les sols rouges ferralitiques des sommets, les sols rouges ferralitiques des versants et les sols ocres hydro-morphes des bas-fonds. Les sols rouges ferralitiques des sommets sont peu épais, de perméabilité moyenne et où se forment des cuirasses indurées. Les altitudes sont élevées et les pentes faibles à moyennes. Les sols rouges ferralitiques des versants sont quant à eux épais, avec une forte perméabilité, situés à des altitudes moyennes et sur de fortes pentes. Enfin, les sols couleur ocre hydro-morphes des bas-fonds (altitudes basses et pentes faibles) sont peu épais, pauvres en argiles et possiblement indurés dans les horizons profonds.

Ces informations sont confrontées au MNT de la SRTM, afin de cartographier les trois types de sol. Les pentes les plus fortes (> 6%) correspondent à des altitudes moyennes, voire hautes (730-1 207 m). Les bas-fonds sont bien caractérisés par de faibles altitudes (< 730 m) et de faibles pentes (< 6%). Les sommets sont représentés par des altitudes > 884 m avec des pentes inférieures à 25%. Afin de faire un compromis entre les descriptions

³⁰ Données SoilGrids : https://soilgrids.org/#/?layer=TAXNWRB_250m&vector=1

de la littérature et les données du MNT, les choix finaux de classification des sols en fonction de la topographie ont été établis pour correspondre au mieux à des réalités de terrain (Tableau 17).

Tableau 17 : Classification des trois types de sols (ferralitiques des sommets, ferralitiques des versants et hydromorphes) en fonction de la topographie (altitudes) sur l'amont du bassin versant de la Méfou (données ORSTOM, SRTM 2014, terrain)

Type de sol	Altitudes (m)	Pentes (%)	Surface (%)
Ferralitiques sommets	> 884	< 25	4
Ferralitiques versants	730-1 207	>6	64
Hydromorphes bas-fonds	< 730	0-6	32

Les paramètres pédologiques retenus en faveur du ruissellement en fonction des données disponibles sont les fortes teneurs en argiles (imperméabilité), une forte porosité, une faible perméabilité et une faible profondeur (Tableau 18). A noter que pour cette analyse, seuls les horizons superficiels ont été considérés mais l'état du sol et les écoulements latéraux sont plus complexes en profondeur.

Les sols des sommets et des versants se distinguent des sols hydromorphes par leur teneur modérée à forte en argiles (30-55 %) tandis que les sols hydromorphes sont plutôt sablo-argileux. Le limon est présent en faible quantité (10-20 %).

La porosité est comprise entre 40-50 % pour les trois types de sol mais Humbel et Pellier (Humbel and Pellier, 1969) qualifient la porosité des sols de sommets plus forte que celle des bas-fonds. La porosité superficielle des versants est très élevée selon Pellier (Pellier, 1969).

Les sols de sommets sont plutôt imperméables en superficie et leur perméabilité augmente avec la profondeur, ce qui est l'inverse des sols hydromorphes. Ceux-ci peuvent présenter des indurations dans les horizons plus profonds.

Enfin, les sols de sommets soumis à l'érosion sont souvent peu épais (épaisseur inférieure à 1 m) par rapport aux versants (3-4 m d'épaisseur) et aux bas-fonds (environ 1 m d'épaisseur).

De ces données quantitatives et qualitatives, il est possible de hiérarchiser les trois types de sols en fonction de la teneur en argile, de la porosité, de la perméabilité et de l'épaisseur, et de leur attribuer un score final sur 12 (Tableau 18). Selon cette classification, les sols des sommets et des versants seraient plus aptes à ruisseler (scores de 9/12 et 8/12) respectivement par rapport aux bas-fonds (score de 5/12) (Figure 28).

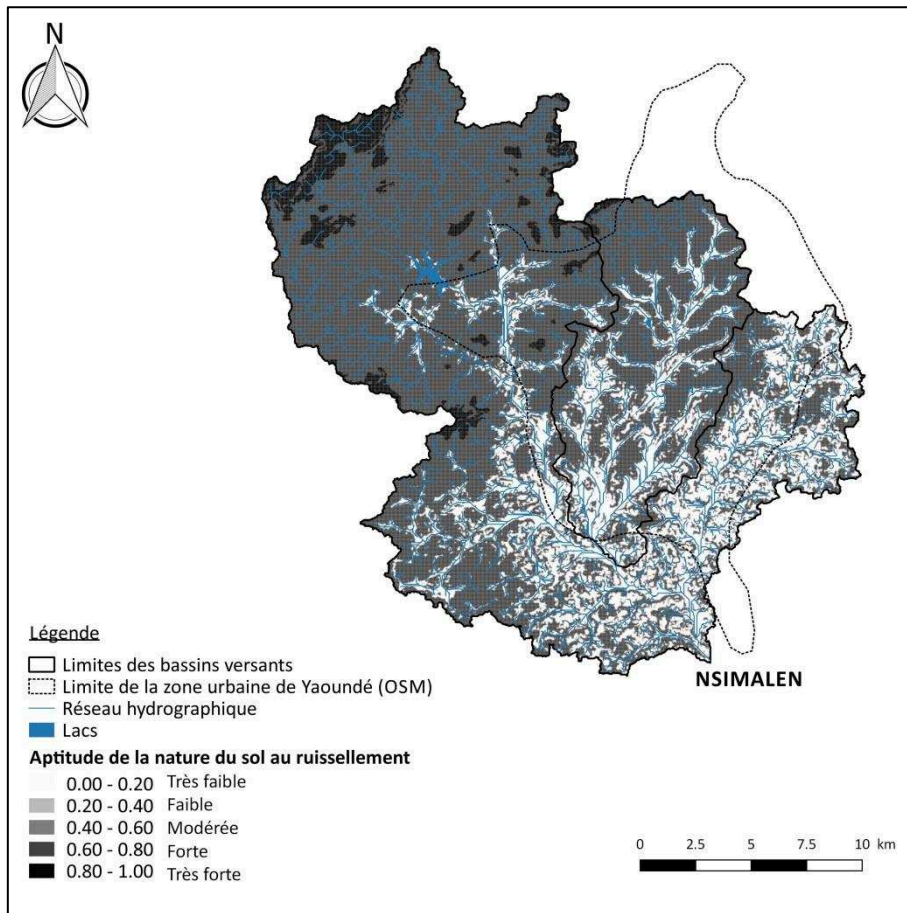


Figure 28 : Carte d'aptitude du type de sol (critères : pédologie en fonction de la topographie) à la production de ruissellement sur l'amont du bassin versant de la Mefou

Tableau 18 : Valeurs des critères de la nature du sol (texture, porosité, perméabilité, profondeur) selon (Bachelier, 1959; Humbel and Pellier, 1969; Pellier, 1969), hiérarchisation des scores et score d'aptitude au ruissellement pour chaque type de sol

Type de sol	Argiles %	Sables %	Limons %	Score texture	Porosité %	Score porosité	Perméabilité	Scor perméabilité	Profondeur (m)	Score profondeur	Score d'aptitude au ruissellement
1. Ferralitiques sommets	30-50	40-60	10	2	40-49 Forte Porosité sol 1 > Porosité sol 3	1	Imperméabilité en surface Forte perméabilité en profondeur	3	< 1 m	3	9/12
2. Ferralitiques versants	45-55	Parfois sablo-argileux	?	3	Forte	1	?	2	3-4	2	8/12
3. Hydro morphes bas-fonds	16-42	54-73	10-20	1	40-44 Porosité sol 3 < Porosité sol 1	2	Forte perméabilité de surface qui décroît avec la profondeur	1	1	1	5/12

Aptitude de l'occupation du sol à la production de ruissellement

En 2015 selon les données ESA-CCI, la zone d'étude était majoritairement recouverte par des forêts (39 %), des zones construites correspondant à la ville de Yaoundé et ses villages périphériques (27 %), des parcelles agricoles (24 %) et des prairies (9 %). Les autres occupations du sol classifiées par l'ESA sont les prairies (9 %). La végétation aquatique ou zones régulièrement inondées, les eaux libres et les arbustes représentent une faible superficie (1 %).

L'occupation du sol est un facteur qui influence le ruissellement. Il est inclus dans des indicateurs de ruissellement tels le coefficient de ruissellement (CR), le coefficient d'écoulement (CE) et le Curve Number (CN). Le CR est un indice permettant d'approximer la capacité d'un bassin versant à ruisseler en fonction de la nature superficielle (occupation du sol), de la pente, de l'humidité du sol et de la pluviométrie. Il est calculé comme le rapport de la hauteur d'eau ruisselée sur la hauteur d'eau précipitée. Plus une surface sera imperméable, plus le CR sera élevé (Comité National Français des Sciences Hydrologiques, 2003). Le CE est quant à lui obtenu en divisant la quantité d'eau écoulée à l'exutoire d'un bassin versant par la quantité d'eau précipitée. Le CN, proposé par le Soil Conservation Service (SCS) (USDA, 1986), permet d'approximer le ruissellement en fonction des groupes de sols hydrologiques et des occupations du sol dans des tables de référence. Il est utilisé à l'échelle de l'événement de pluie.

Ces indicateurs de ruissellement sont donc normalement calculés à l'échelle du bassin versant, en prenant en compte ses caractéristiques hydrologiques. Or, la carte de l'aptitude de l'occupation du sol au ruissellement est établie à l'échelle d'une maille de 50*50 m et uniquement avec des données d'occupation du sol. Il est donc proposé d'utiliser les ordres de grandeur de CR mesurés sur le terrain et de CN issus de la littérature pour hiérarchiser ces occupations de sol vis-à-vis de leur aptitude à produire du ruissellement.

Sur un des bassins versants forestiers d'Ottotomo à 45 km de Yaoundé, des coefficients de ruissellement de 20% à 30% pour une pluie type de 120 mm à partir des analyses de toutes les crues enregistrées entre mars 1973 et juillet 1977 ont été calculés (Ikounga, 1978). Guemou Tchado (2008) indique que sur le bassin versant urbanisé du Mfoundi, les écoulements annuels représentent 78% des précipitations contre 36% à Nsimalen (Méfou, forêt dégradée) et seulement 18 % à Mbalmayo (Nyong, forêt dense). Enfin, des mesures réalisées récemment sur le terrain indiquent des coefficients d'écoulement de l'ordre de 80% sur la Biyeme (bassin anthropisé) et 45% à Canabois (28% de construction et de zones agricoles). Les bassins anthropisés avec des CR autour de 80% et les bassins relativement préservés avec des CR de l'ordre de 20% sont ainsi distingués.

En considérant que les sols du bassin peuvent être classés dans la catégorie C des groupes de sols hydrologiques (sols à faible infiltration) définis par le SCS, en particulier à cause de leur taux important en argiles, le CN indiqué est compris entre 50% et 60% pour les cultures en lignes droites (e.g. Figure 19). Par ailleurs, dans une étude sur les variations des écoulements en fonction des changements d'occupation du sol en région aride (Mahmoud and Alazba, 2015) ont utilisé des CR calculés pour différentes occupations du sol en fonction du type de sol et de la pente. Des CR compris entre 53% et 64% pour les parcelles des bas-fonds et des versants en sont déduits. Il est donc proposé de fixer un CR de 50-60% pour les parcelles agricoles de Yaoundé afin de se situer dans les ordres de grandeur du SCS et de Mahmoud and Alazba, 2015 (Tableau 19).

Tableau 19 : Coefficients de ruissellement sur des parcelles cultivées en fonction de la pente et du type de sol (adapté de Mahmoud and Alazba, 2015)

Pente (%)	CR (%) Sol argilo-sableux	CR (%) Sol argileux
< 0,5	53	60
0,5-5	57	64
5-10	63	70
> 10	75	82

A partir des ordres de grandeur de CR, un score de 1 à 4 est attribué aux principales occupations du sol (arbres, prairies, parcelles agricoles et zones bâties). La pondération du score dépend de la différence relative entre les ordres de grandeur des CR (Tableau 20).

Tableau 20 : Détermination des scores d'aptitude au ruissellement des occupations du sol en fonction de leur coefficient de ruissellement (CR)

Occupation du sol	CR (%)	Référence	Score d'aptitude
Arbres	20	Ikunga, 1978 Guemou, 2008 Mesures de terrain 2017-2018	1
Prairies	50-60	Mahmoud and Alazba, 2015	3
Parcelles agricoles	50-60	SCS (USDA, 1986) Mahmoud and Alazba, 2015	2
Zones bâties	80	Guemou, 2008 Mesures de terrain 2017-2018	4

La carte d'aptitude de l'occupation du sol au ruissellement obtenue indique et confirme que la zone urbaine de Yaoundé possède la plus grande aptitude au ruissellement comparée à sa périphérie et aux zones plus rurales (Figure 29). En intra-urbain, l'aptitude des bas-fonds à ruisseler est fonction des pratiques d'agriculture urbaine.

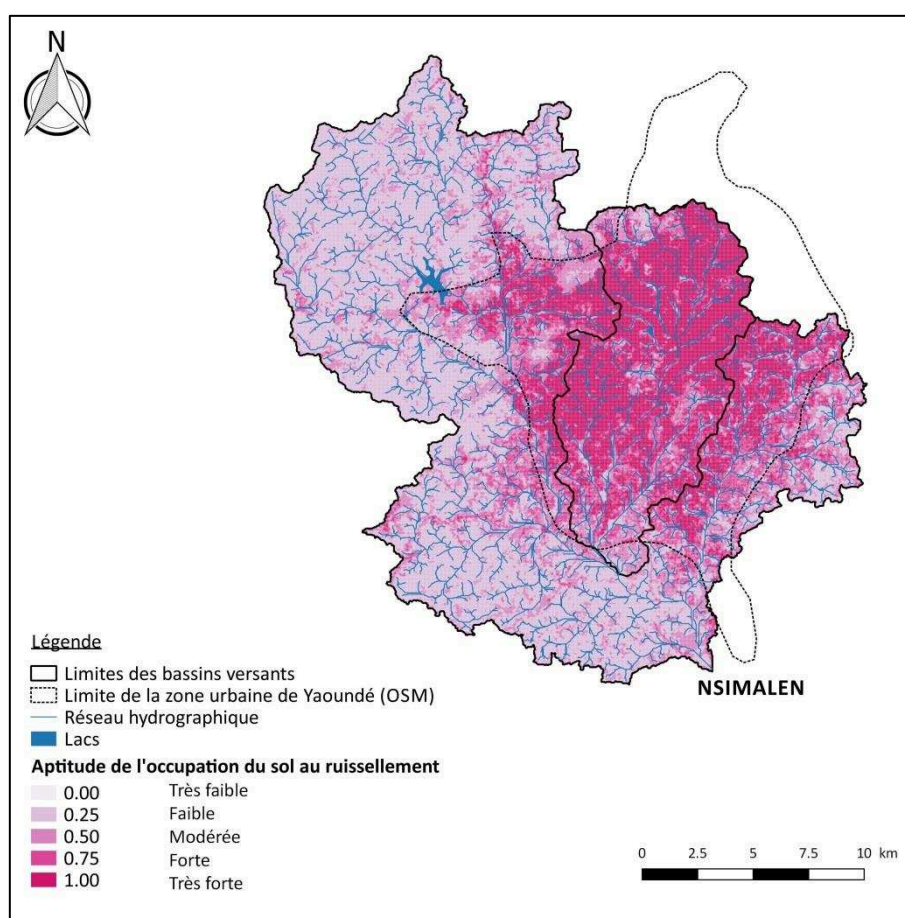


Figure 29 : Aptitude de l'occupation du sol au ruissellement sur l'amont du bassin versant de la Méfou (ESA-CCI 2015)

Carte d'aptitude à la production de ruissellement sur l'amont du bassin versant de la Méfou

L'addition des scores des cartes d'aptitude de la topographie, de la nature du sol et de l'occupation du sol permet de construire la carte de production de ruissellement (Figure 30). Le bassin est modérément à fortement ruisselant, en particulier au niveau de la zone urbaine par rapport à la partie aval plutôt marécageuse. Plus de la moitié de la surface du bassin versant du Mfoundi est propice à une très forte production de ruissellement. Cela est cohérent avec des observations de terrain. Des variations spatiales intra-urbaines indiquent que l'amont du Mfoundi est fortement ruisselant laissant présager un transfert de polluants vers le sud.

La partie au sud-est du bassin, drainée principalement par le cours d'eau Angaa, présente une forte aptitude à ruisseler du fait de son occupation du sol. Les cartes d'aptitude de la topographie et de la nature du sol, au

contraire, n'indiquent pas que cette partie est ruisselante selon les propriétés du milieu physique. Au final, cette zone présente une aptitude faible à modérée à produire du ruissellement, par rapport à l'amont du bassin versant.

L'aval du bassin versant et le réseau hydrographique sont susceptibles de recevoir les écoulements provenant de ces zones potentiellement productrices de ruissellement, en fonction de la topographie et des directions de flux d'eau. De fait, le ruissellement peut être considéré comme un facteur contribuant aux inondations à Yaoundé. Moffo (Moffo et al., 2016) qui estime que 26% du bassin du Mfoundi est exposé au risque inondation.

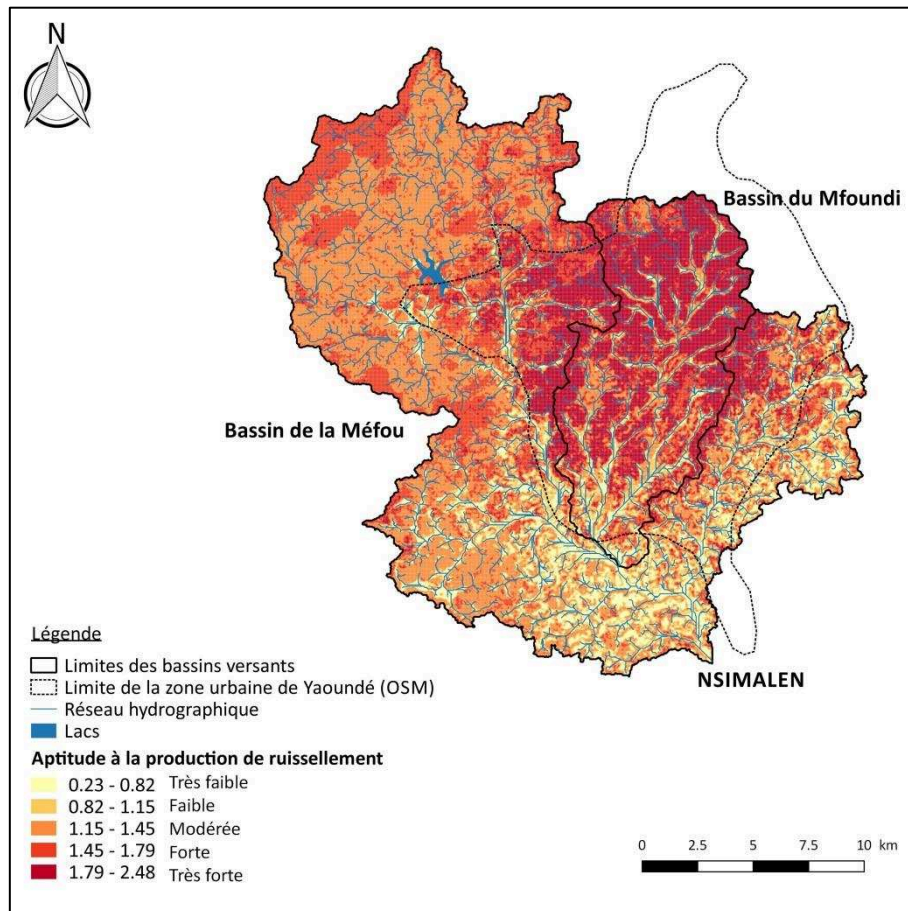


Figure 30 : Carte d'aptitude à la production de ruissellement sur l'amont du bassin versant de la Méfou

Cette carte découpée avec les parcelles agricoles (Figure 31) indique que 17 % des parcelles sont identifiées comme très fortement productrices de ruissellement dont 9 % se trouvent dans la zone urbaine de Yaoundé. Ces parcelles représentent donc des zones potentiellement sources de contaminations par les pesticides en considérant leur aptitude à ruisseler, et donc à lessiver les sols. Le bassin du Mfoundi pourrait donc être potentiellement susceptible de réceptionner les écoulements potentiellement contaminés en saisons des pluies.

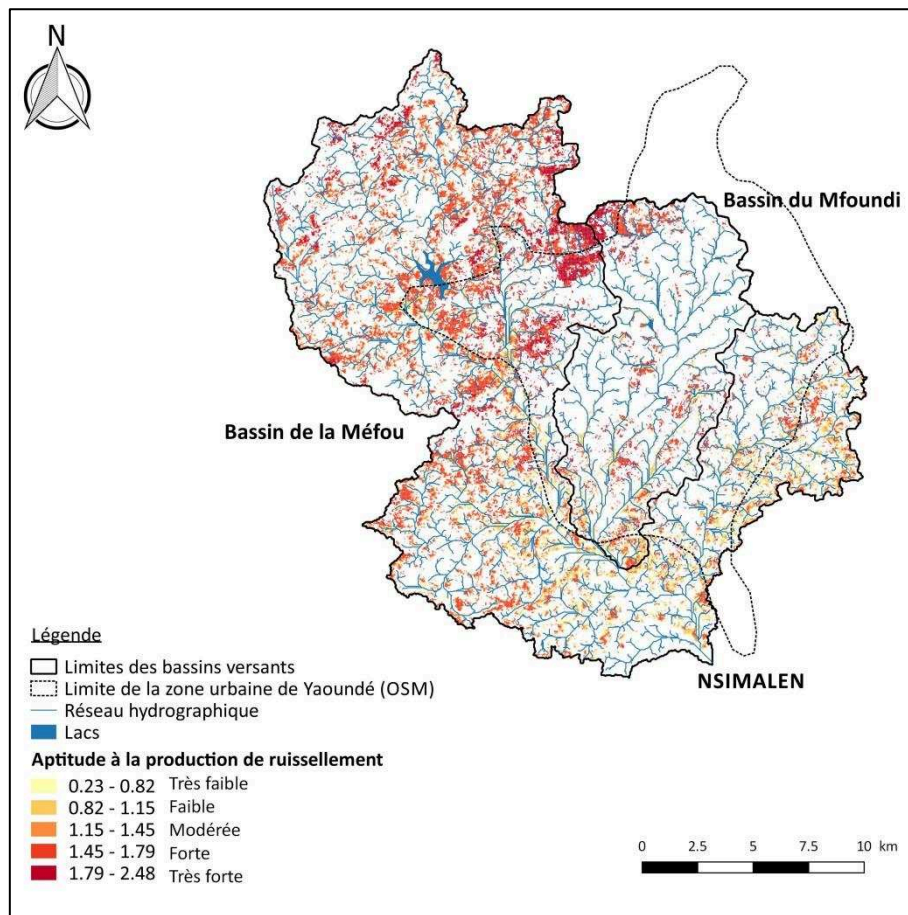


Figure 31 : Aptitude des parcelles agricoles à produire du ruissellement sur l’amont du bassin versant de la Méfou

1.4. Construction de la carte d’aptitude à l’accumulation de ruissellement

Forme des aires drainées

La forme d’un bassin versant influe sur la dynamique des écoulements, tant en rivière que pour les eaux de ruissellement sur les versants. La formule de Horton, ou « indice de compacité » (Équation 7) est utilisée par les hydrologues comme un indicateur simple pour distinguer de façon approximative les bassins versants de forme allongée (superficie supérieure au périmètre), des bassins de forme compacte. Une forme allongée du bassin versant conduit à un temps de concentration* plus long. De fait, la réponse hydrologique se traduit par un hydrogramme de crue de forme amortie. Un bassin versant de forme plutôt compacte aura tendance à présenter un temps de concentration plus court et un débit de pointe plus fort. Il aura par contre tendance à accumuler le ruissellement sur ses versants (Figure 33). **Ainsi, plus l’indice de compacité est élevé, plus l’aptitude du bassin à l’accumulation des eaux de ruissellement sera forte.**

Équation 7 : Formule de Horton de l’indice de compacité

$$\text{Formule de Horton} = 0,28 * (\text{Périmètre du bassin versant} / \sqrt{\text{Aire du bassin versant}})$$

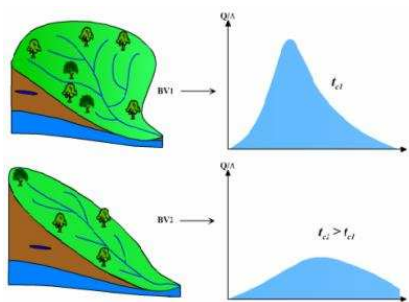


Figure 32 : Influence de la forme d'un bassin versant sur la réponse hydrologique (hydrogramme de crue) (EPFL, 2005)

A partir du réseau hydrographique délimité sous QGIS, la zone d'étude a été divisée en petits sous-bassins versants (374 sous-bassins en prenant en compte le plus finement possible les affluents des cours d'eau, selon la SRTM). L'indice de compacité a été calculé pour chacun d'entre eux (Figure 33). La valeur moyenne de l'indice de compacité est de 1,7; dans l'ensemble ces sous-bassins sont donc plutôt favorables à l'accumulation de ruissellement. Aucune différence spatiale n'est observée sur la zone.

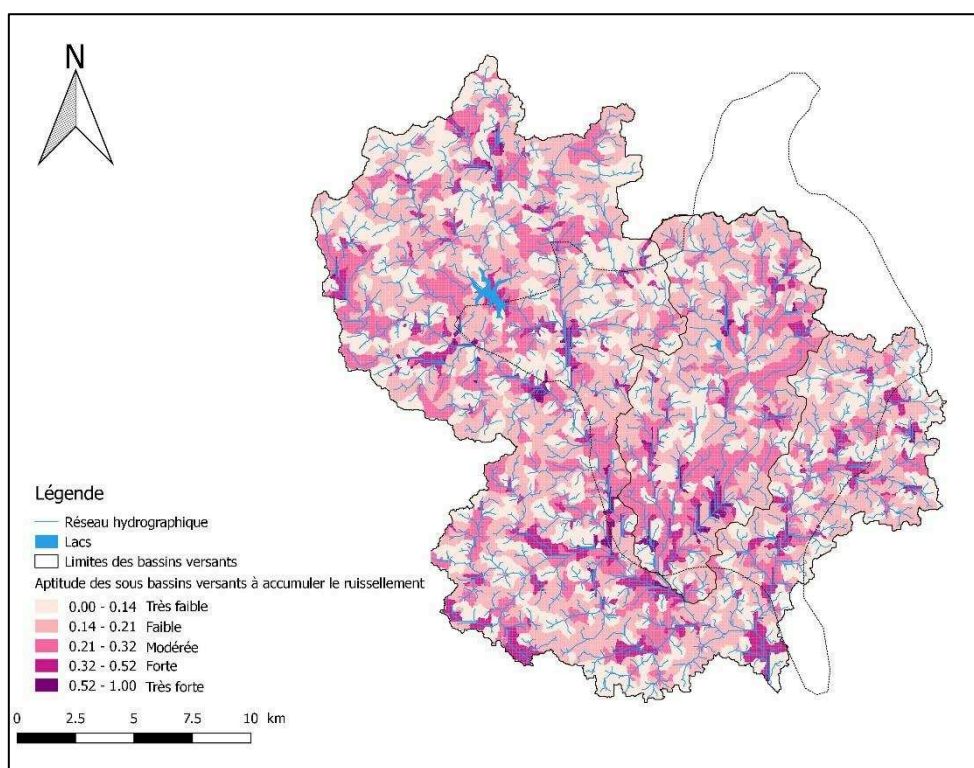


Figure 33 : Indice de compacité des aires drainées calculé sur 374 sous bassins versants de l'amont de la Méfou

Accumulation de flux

L'outil « Accumulation de flux » dans SAGA GIS permet d'identifier les zones du bassin versant qui réceptionnent les aires drainées les plus importantes et donc de délimiter le réseau hydrographique (Figure 34). Cet outil a été intégré à la construction de la carte d'aptitude à l'accumulation de ruissellement. Chaque maille reçoit donc un score d'aptitude à l'accumulation traduit par sa capacité à accumuler les flux d'eau.

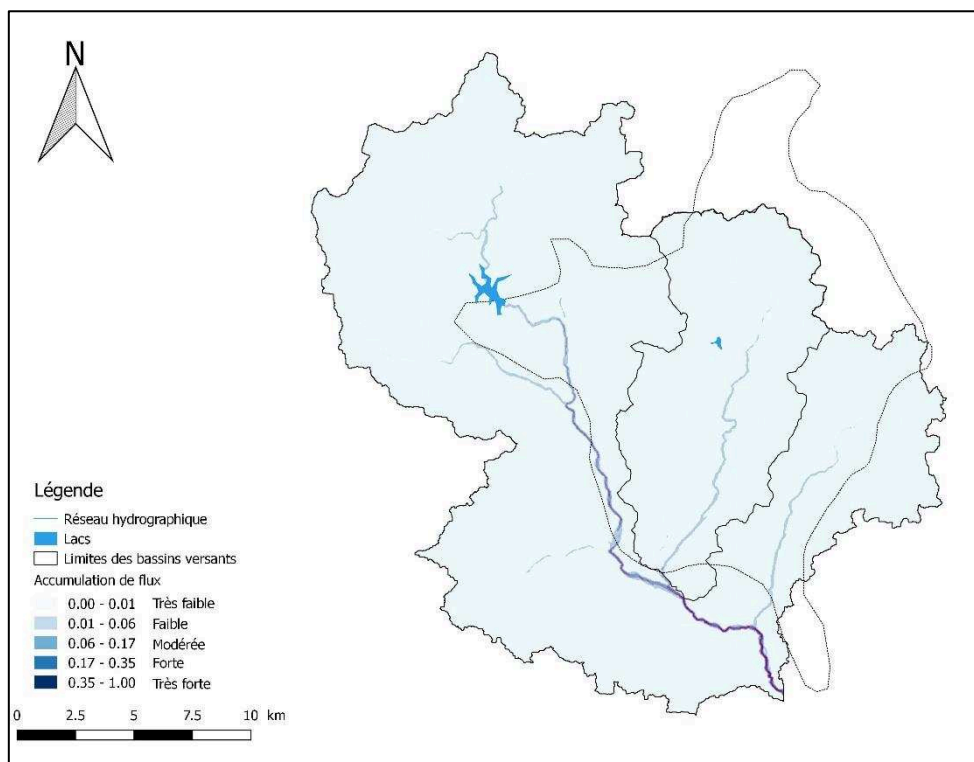


Figure 34 : Carte de l'accumulation de flux sur le bassin versant de la Méfou à Nsimalen

Indice de rugosité du terrain

L'indice de rugosité du terrain est un critère topographique supplémentaire qui permet de caractériser les ruptures de pentes, puisqu'il indique la différence moyenne des dénivelés entre un pixel et les pixels voisins. Plus cette différence est grande, plus les ruptures de pente sont élevées. Des ruptures de pentes élevées favorisent l'accumulation de ruissellement (Figure 35).

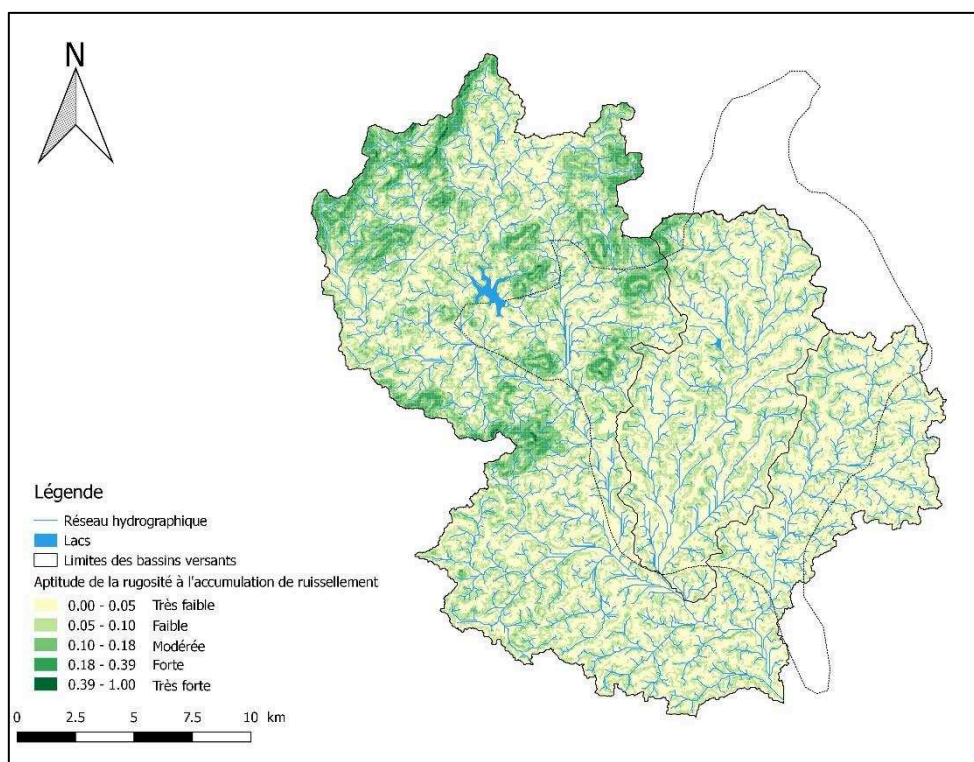


Figure 35 : Carte de l'aptitude de la rugosité du terrain à l'accumulation de ruissellement

Carte d'aptitude à l'accumulation de ruissellement sur l'amont du bassin versant de la Méfou

La carte d'accumulation produite sur la zone d'étude (Figure 36) permet d'identifier que les zones aval au sud et sud-ouest du bassin possèdent une aptitude forte à très forte d'accumulation du ruissellement. La partie nord-ouest du bassin possède une aptitude moyenne à accumuler. Certains tronçons des cours d'eau sont plus aptes à recevoir les ruissellements, en particulier au niveau de Nkolbisson, du nord du Mfoundi, de la Biyeme et de Sofavinc.

Cette carte construite en prenant en compte les parcelles agricoles (Figure 37) focalise les zones d'accumulation de ruissellement potentiellement pollué sur certaines zones de cours d'eau, en particulier en aval du Mfoundi et le long de la Méfou. De façon intéressante, la partie au sud-est possède une capacité modérée à forte d'accumulation alors qu'il s'agit d'une zone principale urbaine.

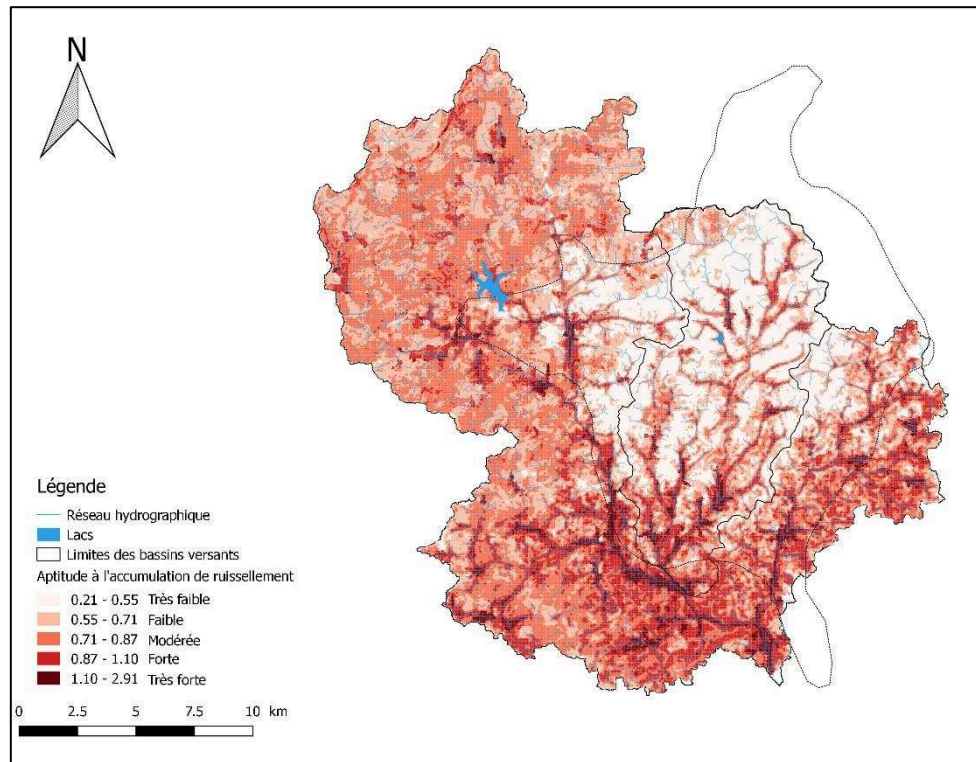


Figure 36 : Carte d'aptitude du bassin versant de la Méfou à Nsimalen à accumuler le ruissellement

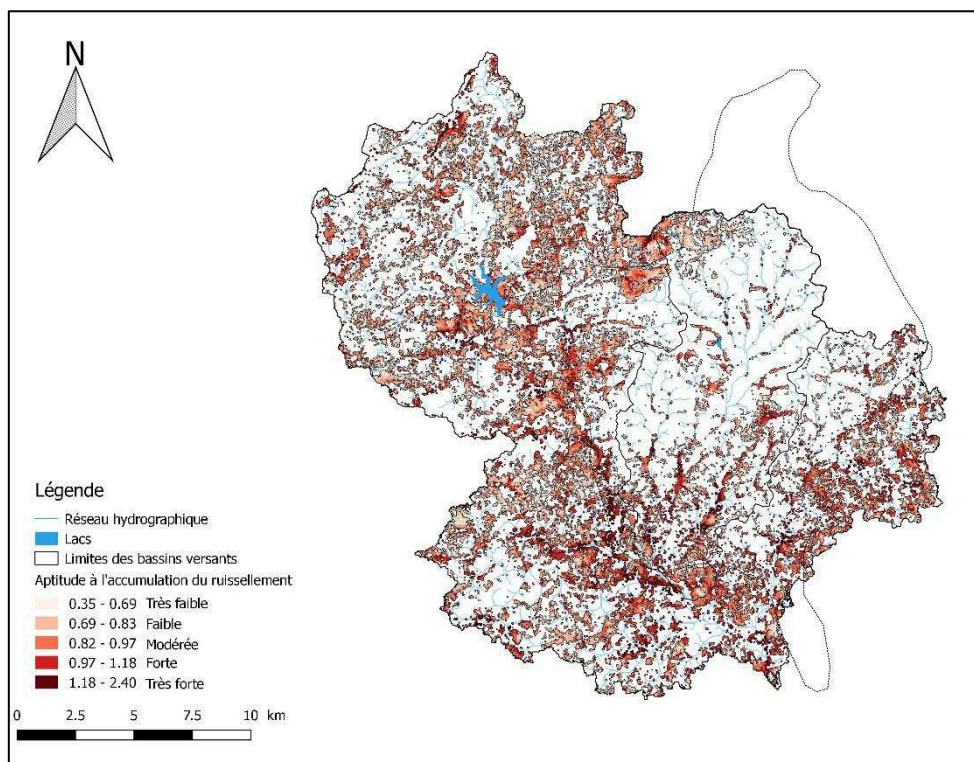


Figure 37 : Carte d'aptitude à l'accumulation de ruissellement issu des parcelles agricoles

I.5. Discussion

Implications dans le contexte du bassin versant de la Mefou et perspectives

Cette méthode présente des cohérences globales avec le terrain, visibles grâce à la superposition d'images satellites et des cartes de production et d'accumulation de ruissellement (Figure 38). Par exemple, au niveau de Sofavinc sur la rivière Mfoundi, malgré le décalage entre les parcelles ESA-CCI et les images satellites Google Earth (Figure 38A), certaines parcelles situées proches du cours d'eau sont potentiellement productrices de ruissellement (Figure 38B). L'accumulation se concentre dans le cours d'eau (Figure 38C) et les zones avoisinantes.

La carte de production de ruissellement peut être utilisée comme un outil de prise de décision pour mettre en place des mesures de gestion au niveau des parcelles. Sur les parcelles les plus ruisselantes, il pourrait être envisageable de vérifier que des pesticides sont utilisés et, le cas échéant, de réduire, de limiter en saison pluvieuse, voire de supprimer l'utilisation de ces produits, si cela est possible.

La carte d'accumulation soulève des questionnements relatifs à la contamination des eaux de surface (rivières urbaines) par les pesticides potentiellement présents dans les eaux de ruissellement, mais aussi des quartiers les plus exposés à ces produits.

Il pourrait aussi être intéressant d'étudier la dynamique de l'aléa de pollution en faisant varier les données d'entrée d'origines anthropiques, par exemple en utilisant des occupations de sol de 1992, ou d'introduire des pressions polluantes de type IFT après collecte de données précises sur les pratiques agricoles.

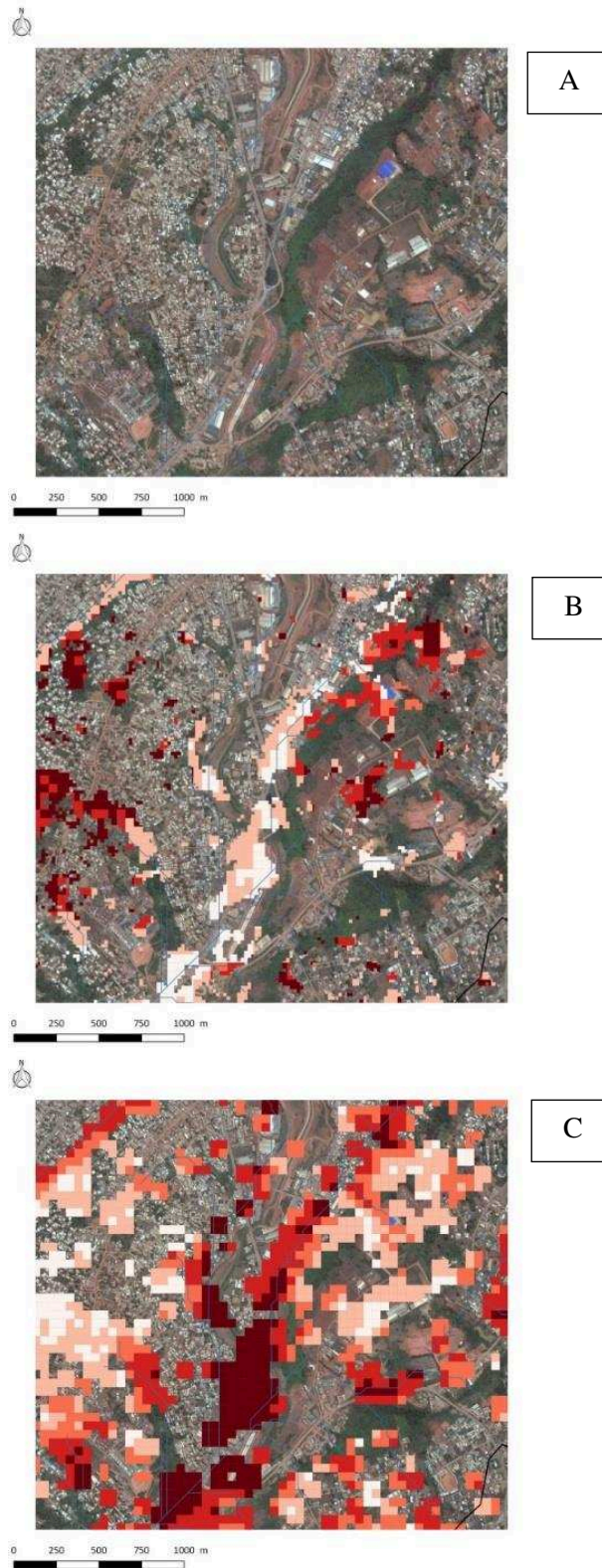


Figure 38 : Rivière Mfoundi sur la zone de Sofavinc à Yaoundé : (A) vue aérienne (Imagerie 20018 © CNED, Airbus, DigitalGlobe), (B) parcelles productrices de ruissellement potentiellement contaminé et (C) accumulation de ruissellement potentielle contaminé

Limites de la méthodologie

Les données d'entrée et leur résolution sont les principaux facteurs limitant. En particulier, des mesures de terrain précises et assez nombreuses sur la nature et les propriétés du sol permettraient d'affiner la carte d'aptitude de la nature du sol au ruissellement. Les occupations du sol sont aussi en changements rapides, cette cartographie se limite donc à des données valables en 2015.

Un rapport paru récemment indique que les données ESA sont plutôt fiables pour ce qui concerne l'Afrique Sub-Saharienne, avec une précision de 65% entre les données ESA-CCI et d'autres données issues de Copernicus Global Land Services (CGLS). La précision de certaines zones en particulier pour les parcelles agricoles pourrait être améliorée. En effet, les surfaces de parcelles agricoles sont parfois surestimées en milieu aride et confondues avec des prairies (Lesiv et al., 2017). L'activité agricole informelle et éphémère à Yaoundé s'ajoute à ces imprécisions.

Cette méthode ne prend pas en compte tous les autres processus de transferts et d'atténuation de pesticides qui peuvent se produire (i) sur les versants (adsorption/sorption, rétention) et (ii) dans les cours d'eau (points d'entrée de pesticides en amont, dilution). En particulier, elle ne permet pas de représenter les axes de transfert entre les zones de production et des zones d'accumulation de ruissellement. Les huit directions que peut prendre un flux d'eau est calculé à partir d'une analyse raster (Figure 39) qu'il serait envisageable d'inclure dans la méthodologie.

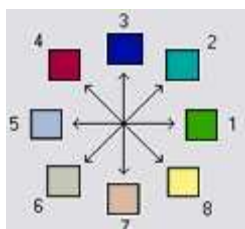


Figure 39 : Représentation des huit directions que peut prendre un flux d'eau, lors d'une analyse en raster (USU, n.d.)

La variation de la taille des mailles de la « grille vecteur » est le paramètre pour lequel la simulation est la plus sensible. En effet, elle influe sur la précision du calcul de la pente. Il convient donc d'effectuer les traitements sous une maille la plus fine possible. Des comparaisons entre les mailles 150*150 m et 50*50 m indiquent un gain de précision de 18% pour le calcul de la pente.

La validation de cette méthodologie peut se faire à partir des données satellitaires, des observations de terrain et des mesures in situ, tant des eaux pluviales que par un monitoring de la qualité des eaux pluviales et de rivière. Malgré ses limites, elle fournit un diagnostic rapide des zones potentiellement à risque à l'échelle du kilomètre carré et/ou en fonction de la résolution des données d'entrée ; elle peut être appliquée à d'autres zones de recherche en milieu urbain ou en rural.

II. Evaluation du transfert potentiel des pesticides avec la méthode SIRIS-Pesticides

La méthode SIRIS-Pesticides est appliquée pour évaluer le transfert potentiel d'une liste de pesticides ciblés dans les eaux de surface et les eaux souterraines sur la zone d'étude (bassin versant amont de la Méfou). Peu d'informations sont disponibles sur les pratiques agricoles à Yaoundé, notamment la localisation précise des types de cultures, leur saisonnalité, les produits phytosanitaires utilisés ainsi que leurs doses et leurs rythmes d'épandage. Ces données peuvent être obtenues grâce à la littérature (Dauvergne, 2011; Gockowski et al., 2004; Nguengang, 2008), mais de façon partielle. Le caractère informel de l'agriculture urbaine conduit à un usage des parcelles, au moins irrégulier et sans continuité, voire parfois éphémère. Néanmoins, les pratiques agricoles peuvent être synthétisées dans ces trois groupes³¹ :

³¹ Les pratiques d'agriculture urbaine sont précisées en amont, dans la Partie III du Chapitre 2.

- une agriculture plutôt extensive en zone péri-urbaine, avec néanmoins quelques bas-fonds très productifs ; combinée à la culture du cacao et du palmier à huile ;
- une agriculture plutôt intensive en zone urbaine, essentiellement tournée vers le maraîchage, le maïs et quelques arbres fruitiers (en particulier, la banane) ;
- un emploi massif de pesticides d'origine diverses : détaillants, produits de contrebandes, et en particulier dans les bas-fonds utilisés de façon intensive en zone urbaine.

Etant donné le manque d'informations précises sur le type de pesticides utilisés pour traiter les cultures locales, des scénarios sont donc construits en fonction d'hypothèses vraisemblables.

II.1. Méthodologie, données utilisées et hypothèses de calcul

II.1.1. Méthode SIRIS-Pesticides

La méthode SIRIS-Pesticides est une méthode multicritère de rang par décision d'experts. Elle permet de hiérarchiser le potentiel des pesticides à être transférés vers les eaux de surface (ESU) et vers les eaux souterraines (ESO).

La hiérarchisation se base sur quatre critères correspondant aux propriétés physico-chimiques des pesticides d'intérêt (Koc, solubilité dans l'eau, demi-vie dans le sol, hydrolyse) qui traduisent leur capacité à être mobilisés et leur persistance dans le sol et dans l'eau. Le cinquième critère est la quantité ou la dose de pesticide par surface traitée (kg de substance active par hectare). Il traduit la pression d'utilisation en termes d'étendue et d'intensité.

Les cinq critères sont répartis en quatre classes : usage, solubilité, persistance et affinité pour le sol, en fonction du type d'eau considéré (Tableau 21). Lorsque deux critères sont équivalents, ils se trouvent dans la même classe. Chaque classe possède une importance par rapport aux processus de transfert ; elles sont ordonnées de la manière suivante : Classe 1 > Classe 2 > Classe 3 > Classe 4. Ces choix ont fait appel à des décisions d'experts.

Tableau 21 : Ordre des classes de la méthode SIRIS-Pesticides

Type d'eau	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
ESU	Usage	Solubilité	Persistance	Affinité pour le sol
Critères ESU	Dose/surface traitée ou quantité	Solubilité	DT50 sol Hydrolyse	Koc
ESO	Affinité pour le sol	Persistance	Usage	Solubilité
Critères ESO	Koc	DT50 sol Hydrolyse	Dose/surface traitée ou quantité	Solubilité

Au sein de chaque classe, les valeurs des cinq critères prennent trois modalités : o (conditions favorables), m (conditions intermédiaires) et d (conditions défavorables) par rapport au risque de contamination. Ces modalités sont définies en utilisant des valeurs seuils dépendant de chaque type d'eau (Tableau 22), en fonction des avis d'experts.

Ainsi, chaque classe est définie par une combinaison de modalités. Par exemple, dans la Classe 1 dans les ESU, il n'y a qu'une seule modalité (quantité ou dose en pesticide). La valeur de la modalité sera donc o, m ou d. En revanche, dans la Classe 3 ESU, les valeurs des modalités (DT50 sol et hydrolyse) peuvent être o, m, d, md ou 2d (Tableau 23).

Tableau 22 : Valeurs des seuils des modalités o, m et d pour les eaux de surface (ESU) et les eaux souterraines (ESO)

Critères	o Conditions favorables	m Conditions intermédiaires	d Conditions défavorables
ESU			
Koc	Koc > 500	500 ≥ Koc > 100	Koc ≤ 100
Solubilité (mg/L)	Solubilité < 10	200 > Solubilité ≥ 10	Solubilité ≥ 200
DT50 (j)	DT50 < 30	30 ≤ DT50 < 120	DT50 ≥ 120
Hydrolyse (j)	Hydrolyse < 30	30 ≤ Hydrolyse < 60	Hydrolyse ≥ 60
Surface normalisée	Surface < 0,04	0,04 ≤ Surface < 0,2	Surface ≥ 0,2
Dose (kg/ha)	Dose < 0,5	1 > Dose ≥ 0,5	Dose ≥ 1
ESO			
Koc	Koc > 1000	1000 ≥ Koc > 100	Koc ≤ 100
Solubilité (mg/L)	Solubilité < 10	200 > Solubilité ≥ 10	Solubilité ≥ 200
DT50 (j)	DT50 < 8	8 ≤ DT50 < 30	DT50 ≥ 30
Hydrolyse (j)	Hydrolyse < 30	30 ≤ Hydrolyse < 60	Hydrolyse ≥ 60
Surface normalisée	Surface < 0,04	0,04 ≤ Surface < 0,2	Surface ≥ 0,2
Dose (kg/ha)	Dose < 0,5	1 > Dose ≥ 0,5	Dose ≥ 1

Koc : coefficient de partage carbone organique/eau
DT50 : Temps de demi-vie

Tableau 23 : Exemple des valeurs des modalités lorsqu'il y a deux critères dans une classe

		Classe 3 –ESU (critères : DT50 sol)		
		o	m	D
Classe 3 – ESU (critères : DT50 sol)	o	o	m	D
	m	m	d	Md
	d	d	md	2d

Ensuite, les combinaisons des modalités de chaque classe sont rassemblées dans une grille de pénalités. Il existe quatre grilles de pénalités³² : deux grilles pour les ESU et deux grilles pour les ESO, selon que l'on utilise la quantité de pesticide ou la dose de pesticide à l'hectare.

Chaque pesticide inclus dans le calcul correspond donc à une combinaison de modalité en fonction de ses propriétés et de son utilisation. A chaque combinaison de modalité est alors attribué un rang absolu.

Or, il existe quatre rangs maximum pour les quatre grilles de pénalité (Tableau 24). Le nombre de rang maximum ne dépend donc pas du nombre de pesticides inclus dans le calcul mais du mode « quantité » ou du mode « dose » choisi, ainsi que de l'ordre des classes (suivant que l'on travaille sur les ESU ou sur les ESO) et donc de la combinaison des critères.

Tableau 24 : Rangs maximum possibles obtenus pour les quatre grilles de pénalités (ESU ou ESO x Quantité ou Dose/ha)

Type d'eaux	Quantité de pesticide	Dose de pesticide/hectare
ESU	62	76
ESO	63	45

Le rang absolu d'un pesticide est ensuite normalisé en le divisant par le rang absolu maximum. Le rang normalisé est exprimé en pourcentage et donne une position de la substance entre la substance la plus défavorable (rang 100%) et la moins défavorable (rang 0%) à la contamination (Équation 8). Ainsi, il est possible de comparer plusieurs grilles entre elles.

Équation 8 : Calcul du rang normalisé pour un pesticide (%)

$$\text{Rang pesticide (\%)} = \text{Rang absolu} / \text{Rang maximum}$$

³² Grilles de pénalités de la méthode SIRIS-Pesticides : https://sirris-pesticides.ineris.fr/sirris_pdf/SIRIS-Grilles_penalite.pdf

Les valeurs de référence de rang SIRIS sont réparties en trois classes : faible, moyen et forte, selon le Tableau 25.

Tableau 25 : Valeurs de référence de rang SIRIS (%) pour les potentiels de transfert

Potentiel de transfert		Rangs ESU (%)	Rang ESO (%)
Faible	Classe 1	≤ 30	≤ 40
Moyen	Classe 2	Entre 30 et 45	Entre 40 et 60
Fort	Classe 3	> 45	> 60

II.1.2. Données et hypothèses de calcul

La méthode SIRIS-Pesticides est utilisée via le moteur de calcul, en mode « Dose à l’hectare ». Dans le contexte du bassin de la Méfou, les hypothèses de calcul sont les suivantes :

1) La liste des pesticides inclus dans le calcul de SIRIS-Pesticides est basée sur la liste des pesticides ciblés par analyse environnementale (Chapitre 3 Partie II). Celle-ci est constituée de 25 pesticides (molécules mères³³) (14 herbicides, 10 fongicides et un insecticide) potentiellement appliqués sur les cultures locales et dont certains sont homologués par le MINADER (Ministère de l’agriculture et du développement rural (Cameroun), 2013) et le CSP (CSP INSAH, 2015). Dans l’ensemble, ces pesticides sont polaires et donc susceptibles de se retrouver en phase dissoute dans l’eau (log Kow compris entre – 0,06 et 4,48).

2) La littérature reporte que les doses de substances actives à épandre préconisées par les fabricants ne sont pas forcément respectées par les agriculteurs. Ces doses sont exprimées en kilogrammes d’une substance active considérée par hectare de culture traitée. Cependant, les doses réellement appliquées ne sont pas disponibles sur la zone d’étude. Même si une enquête avait été réalisée auprès des agriculteurs, la dose réellement appliquée ne serait pas nécessairement connue. Ainsi, les doses préconisées en fonction du type de culture dans la liste des pesticides homologués au Cameroun et éditée par le MINADER ((Ministère de l’agriculture et du développement rural (Cameroun), 2013)) seront appliquées dans cette étude.

Cette liste regroupe tous les pesticides homologués au Cameroun dans sa version la plus récente (2013). De plus, elle peut être utilisée comme un index phytosanitaire puisque pour chaque culture, la dose recommandée en formulation commerciale de pesticide est indiquée.

Lorsque les doses préconisées en pesticides par la liste MINADER étaient disponibles pour la liste des 25 pesticides ciblés, ces derniers ont été inclus dans l’étude. Ainsi, en croisant les informations de la liste MINADER avec la liste des 25 pesticides ciblés, 13 pesticides sont finalement sélectionnés : 6 herbicides (acétochlore, atrazine, diuron, linuron, métolachlore, terbuthylazine), 6 fongicides (azoxystrobine, carbendazime, diméthomorphe, métalaxyl, pyriméthanol, tébuconazole) et un insecticide (imidaclopride).

3) Même si la répartition spatiale des types de culture sur les parcelles agricoles est mal connue, il est possible de considérer que les cultures en péri-urbain sont majoritairement tournées vers les cultures de cacao, de canne à sucre, de banane et de palmier à huile bien que le maraîchage soit aussi pratiqué. En zone urbaine, le maraîchage est le plus présent, ainsi que la culture du maïs et de la banane. En s’appuyant sur la littérature (Dauvergne, 2011; Gockowski et al., 2004; Nguegang, 2008) et la liste du MINADER, deux scénarios de pratiques agricoles sont alors construits (Tableau 26) :

(i) **Le premier scénario représente les cultures en péri-urbain** : cacao, canne à sucre, banane et palmier à huile. La liste du MINADER indique que les pesticides recommandés sur ces cultures sont l’acétochlore, l’atrazine, le diuron, l’azoxystrobine, le diméthomorphe, le métalaxyl, le pyriméthanol, le tébuconazole et l’imidaclopride.

(ii) **Le deuxième scénario est basé sur les cultures pratiquées en zone urbaine** (maraîchage, maïs, banane) et prend donc en compte onze pesticides : atrazine, diuron, linuron, métolachlore, terbuthylazine, azoxystrobine, carbendazime, métalaxyl, pyriméthanol, tébuconazole et l’imidaclopride.

4) On considère que toutes les parcelles agricoles issues des données ESA-CCI 2015 sont traitées avec des pesticides. La dose indiquée dans le calcul du moteur de recherche SIRIS-Pesticides correspond donc à une

³³ Les produits de dégradation ne sont pas pris en compte car ils ne sont pas inclus dans la base de données SIRIS-Pesticides.

dose moyenne en substance active pour un ensemble de cultures supposées pratiquées en fonction du scénario choisi.

Par exemple, dans le cas du scénario (iii) en urbain, l'imidaclopride (insecticide) est recommandé sur les cultures de la tomate, de la banane et des cultures maraîchères. Il existe cinq formulations (Doyen 62 EC, Insector 350 SC, Lamida Gold 90 EC, Parastar 40 EC et Plantima 700 WG) contenant de l'imidaclopride pour ces cultures, à des concentrations en substance active dans la formulation comprises entre 20 g/kg à 700 g/kg. De plus, les doses d'application recommandées s'échelonnent entre 0,5 L/ha et 1 L/ha. La dose potentiellement appliquée est alors calculée pour chaque type de culture Y (Équation 9).

Équation 9 : Dose en substance active X potentiellement appliquée sur une culture Y

$\text{Dose } X_Y = \text{Concentration X produit commercial} * \text{Dose MINADER produit commercial sur culture Y}$

X : substance active considérée parmi les 13 substances actives sélectionnées

Y : culture pratiquée (ananas, banane, maraîchage dont tomate, cacao, palmier à huile, canne à sucre et maïs)

Les doses sont alors moyennées en fonction du type de cultures de chaque scénario. La dose moyenne est retenue pour le calcul de la méthode SIRIS. Le détail des calculs est disponible en Annexe 1.

5) Enfin, il est ici considéré que ces traitements se produisent simultanément sans effet de saisonnalité, car cette information n'est pas disponible.

Tableau 26 : Scénarios de pratiques agricoles pour la détermination des doses en substances actives potentiellement appliquées (kg/ha)

Substance active	Koc	Solubilité (mg/L)	SCENARIO 1 URBAIN		SCENARIO 2 PERI-URBAIN	
			Cultures préconisées* URBAIN	Dose retenue pour la hiérarchisation SIRIS (kg/ha)	Cultures préconisées* PERI-URBAIN	Dose retenue pour la hiérarchisation SIRIS (kg/ha)
HERBICIDES						
Acétochlore	203	223	/	/	Canne à sucre	0,81
Atrazine	100	35	Maïs	0,76	Canne à sucre	1,13
Diuron	920	36,5	Cultures diverses	0,75	Canne à sucre, palmier à huile, ananas	1,49
Linuron	436	63,8	Carottes	1,00	/	/
Métolachlore	200	530	Maïs	0,71	Canne à sucre	0,80/
Terbuthylazine	220	8,15	Maïs	0,38	/	/
FONGICIDES						
Azoxystrobine	423	6,7	Tomate, banane	0,13	Banane	0,08
Carbendazime			Tomate	0,30	/	/
Diméthomorphe	408	290	/	/	Cacao	0,14
Métalaxyl	500	7100	Tomate	0,11	Cacao	0,18
Pyriméthanil	360	121	Banane	0,30	Banane	0,30
Tébuconazole	1022	36	Banane	0,10	Banane	0,10
INSECTICIDE						
Imidaclopride	225	610	Banane, cultures maraîchères	0,21	Banane, cacao	0,09

* Substances actives préconisées pour certaines cultures selon le MINADER (Ministère de l'agriculture et du développement rural (Cameroun), 2013). La répartition des cultures entre zones urbaine et péri-urbaine s'est faite de façon générale en utilisant les ressources bibliographiques disponibles (Dauvergne, 2011; Gockowski and Ndoumbe, 1999; Nguengang, 2008). L'Annexe 1 détaille les calculs des doses retenue pour la hiérarchisation SIRIS.

Koc : Coefficient de partage carbone organique/eau

II.2. Résultats du classement SIRIS-Pesticides

De façon globale, les pesticides qui ont les plus forts potentiels de transfert sont le linuron (68%), le diuron (55-80%), l'atrazine (53-79%), l'imidaclopride (51-65%), le métalaxyl (51-65%), le métolachlore (51%), le pyriméthanil (41-55%), l'acétochlore (63%) et le diméthomorphe (65%) vers les eaux de surface (Figure 40A), et l'imidaclopride (58-67%) et l'atrazine (54-69%) vers les eaux souterraines (Figure 40B). La carbendazime (31%) et la terbuthylazine (31%) sont les deux pesticides qui ont le plus faible potentiel de transfert vers les eaux de surface (Figure 40A), et le métolachlore (35%), l'azoxystrobine (31-37%), la carbendazime (31%), la terbuthylazine (31%) et le tébuconazole (23-29%) ont les plus faibles potentiels de transfert vers les eaux souterraines (Figure 40B).

Selon le scénario d'agriculture urbaine construit, 55% des pesticides inclus dans le calcul seraient en faveur d'un fort transfert vers les eaux souterraines, contre 78% pour le scénario d'agriculture péri-urbaine. Cette prédisposition se retrouve pour les transferts vers les eaux souterraines, où deux pesticides du scénario péri-urbain (atrazine et imidaclopride) ont un fort potentiel de transfert, tandis que les pesticides du scénario urbain ont des potentiels de transfert moyens à faibles. Il semblerait donc que les pratiques du scénario d'agriculture péri-urbaine puissent engendrer un risque de transfert plus important que celui du scénario urbain.

Néanmoins, et bien qu'ils soient à interpréter avec prudence, ces résultats indiquent que quelques soient les deux scénarios construits, les pesticides à surveiller en priorité sont l'atrazine, le diuron, le linuron (pour les eaux de surface) et l'imidaclopride (pour les eaux souterraines). Si ces pesticides sont effectivement employés à Yaoundé, leur utilisation aux doses prescrites par le MINADER pourrait contribuer à la contamination de la ressource en eau.

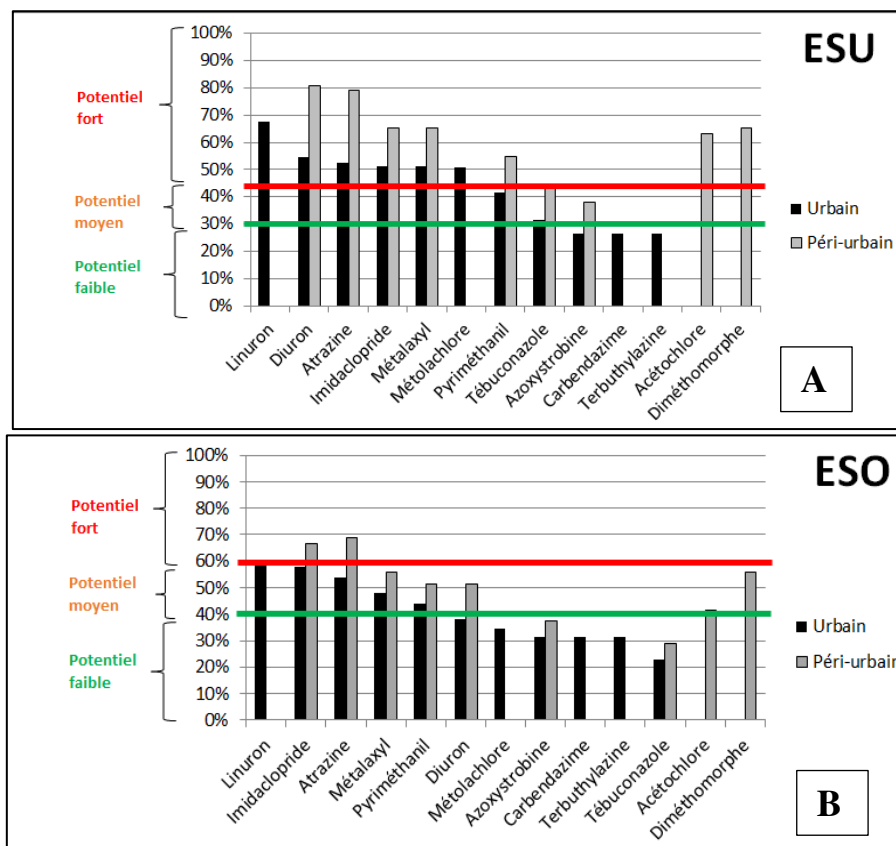


Figure 40 : Classements SIRIS-Pesticides pour les eaux de surface (ESU) (A) et les eaux souterraines (ESO) (B)

Conclusion du Chapitre 2

La caractérisation du site d'étude a permis de mettre en évidence les pressions anthropiques exercées sur la ressource en eau à Yaoundé. Ces pressions résultent de l'intensification des pratiques agricoles (emploi de pesticides, lavage de bidons dans la rivière, etc.) et de l'absence d'assainissement des eaux usées d'une population urbaine croissante. Les sources de pollution de pesticides et de résidus pharmaceutiques sont diffuses. En particulier, l'absence de STEU en fonctionnement ne permet pas de localiser des effluents contenant les résidus pharmaceutiques. Les innombrables latrines, drains contenant les eaux usées non traitées et les fosses septiques constituent autant de sources diffuses réparties sur l'ensemble du bassin versant, avec des densités plus ou moins prononcées en fonction du type d'habitat. Dans les quartiers spontanés où les densités de population sont plus élevées, il est probable que les volumes d'eaux usées déversés dans le milieu naturel soient plus importants que dans les quartiers de haut standing ou en zone rurale.

La nature des contaminants (familles de pesticides, classes thérapeutiques) est difficile à évaluer du fait du manque d'informations accessibles sur les consommations locales, mais aussi du fait des contributions des marchés informels (circulation de produits de contrebande, médicaments de la rue, etc.). L'absence de rejets ponctuels de type effluent de STEU rend la localisation et les variations temporelles des sources d'émissions de résidus pharmaceutiques sont plus ardues à évaluer.

Les parcelles agricoles représentent un objet d'étude pertinent et plus accessible parce qu'elles sont potentiellement des sources d'export de pesticides, en fonction de leur localisation et notamment du relief et de la pédologie. La cartographie de l'aptitude de la zone à d'étude à ruisseler démontre et confirme une forte propension au ruissellement hortonien sur l'amont du bassin versant, et en particulier sur la partie amont du bassin urbain du Mfoundi. De façon globale, les eaux superficielles pourraient donc être soumises à un risque de contamination par les polluants urbains contenus dans les eaux de ruissellement. Le couplage de la carte d'aptitude au ruissellement avec les parcelles agricoles montre que certaines d'entre elles, disséminées sur tout le bassin, pourraient contribuer à la contamination du milieu par les pesticides. Les zones de forte à très forte production de ruissellement se situent au Nord-Ouest de Yaoundé mais aussi au niveau de petits îlots dans le bassin versant du Mfoundi, proches des cours d'eau. L'accumulation potentielle de ce ruissellement contaminé se fait dans la partie aval du bassin versant et au niveau de certains tronçons du réseau hydrographique.

La potentialité du transfert possible a été évaluée dans un premier temps par la méthode SIRIS-Pesticides, en établissant deux scénarios de pratiques agricoles en zone urbaine et en zone péri-urbaine, avec des usages différents de pesticides sur des spéculations différentes. Malgré les approximations de cette méthode, les herbicides diuron et atrazine sont les deux principaux herbicides identifiés comme des composés à cibler pour une analyse environnementale, suite à leur fort potentiel de transfert dans les eaux de surface et les eaux souterraines.

Le bilan de ce chapitre ouvre donc à un diagnostic de la contamination des ressources en eau, non seulement pour conforter les hypothèses émises sur les sources de pollution et le transfert par ruissellement mais aussi pour constituer une première base de connaissances sur la présence et le devenir de ces produits dans le bassin versant étudié.

Chapitre 3 : Diagnostic de la contamination et usages de la ressource en eau



Figure 41 : Enfants jouant dans la mare temporaire d'un quartier spontané de Yaoundé (Carole Tchinda, 2015)

Suite à la mise en évidence des pressions anthropiques exercées sur le bassin versant de la Méfou, le Chapitre 3 apporte un premier éclairage sur la contamination des eaux de surface et des eaux souterraines par les pesticides et les résidus pharmaceutiques, comme marqueurs de l'anthropisation de la ressource en eau à Yaoundé.

La première partie du chapitre s'attache à décrire la méthodologie employée pour réaliser le diagnostic de contamination de la ressource en eau. Les sites de prélèvement sélectionnés sur le réseau hydrographique et la stratégie d'échantillonnage employée sont détaillés.

Dans une deuxième partie, deux articles présentent les résultats du diagnostic de contamination sous deux angles. A partir des propriétés du milieu physique à produire du ruissellement et aux pratiques locales de maraîchage, le premier article relate l'occurrence de 32 pesticides polaires (majoritairement des herbicides et fongicides) dans les eaux de surface en zone urbaine et en zone péri-urbaine.

Le second article aborde la problématique de l'anthropisation du milieu aquatique en utilisant les résidus de pharmaceutiques (recherche de 26 molécules appartenant à 8 classes thérapeutiques) comme indicateurs de contamination de la ressource en eau (rivières et eaux souterraines), tout en replaçant ces résultats dans l'environnement naturel et humain du bassin versant.

Enfin, la troisième partie rend compte des enjeux sur les usages de l'eau identifiés à Yaoundé en parallèle des diagnostics de contamination. Autour de chacun des points de rivière sélectionnés, les résultats d'enquêtes réalisées auprès des ménages pour comprendre les contextes locaux d'usages de l'eau, de pratiques notamment en termes d'assainissement, et de perception de la pollution et des risques associés sont présentés. Certains points d'eau souterraine (forages, puits ou sources) utilisés pour l'approvisionnement en eau de consommation ont aussi été sélectionnés pour compléter le diagnostic de contamination par les pesticides et par les résidus pharmaceutiques.

Partie 1 : Méthodologie pour la réalisation d'un diagnostic de contamination de la ressource en eau

I. Présentation des sites de prélèvement d'eau de surface

Un total de quatorze sites de prélèvement en rivière a été sélectionné pour l'analyse des pesticides et des pharmaceutiques afin de couvrir l'ensemble du réseau hydrographique (Figure 42). Sept sites se trouvent sur le bassin versant urbanisé du Mfoundi (Mfoundi1 à 4, Biyeme1, CHU et Olézoa1), cinq sites sont localisés sur la Méfou (Méfou1 à 5) et un site se trouve sur l'affluent Ossongoué de la Méfou (Canaboïs). Enfin, la ressource en eau brute a été prélevée au niveau de la retenue de la Méfou (Retenue-Méfou).

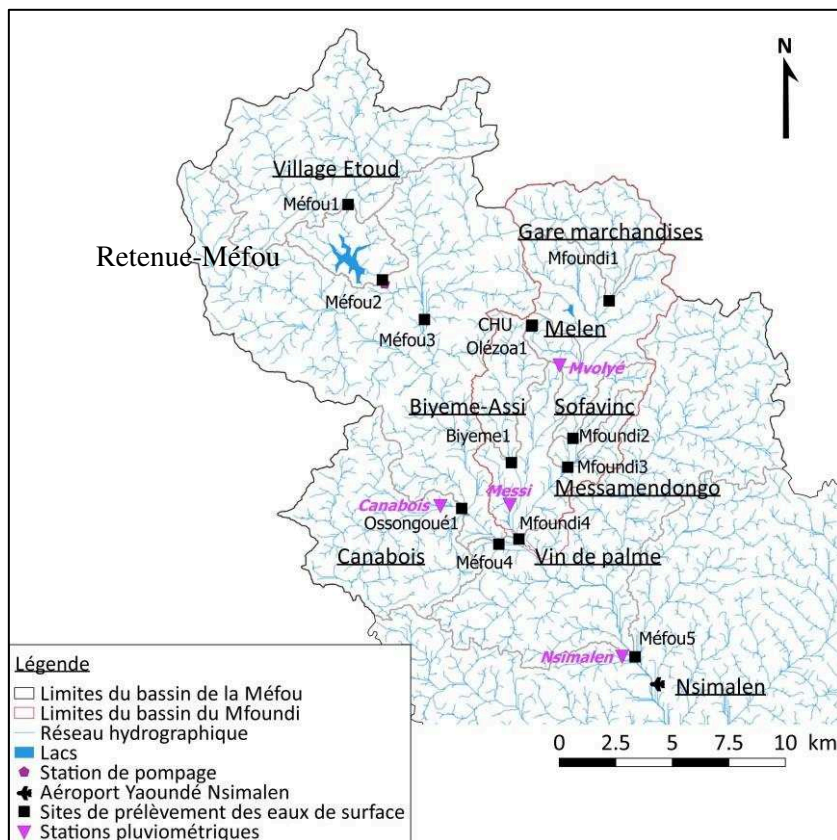


Figure 42 : Localisation de l'ensemble des points de prélèvement pour le diagnostic de contamination des eaux de surface (campagnes de 2015 à 2018 pour l'analyse de pesticides et de résidus pharmaceutiques) et des stations pluviométriques mises en place depuis 2014 sur la partie amont du bassin versant de la Méfou

Chaque site de prélèvement présente un environnement particulier décrit pour l'interprétation des résultats chimiques ; notamment le contraste entre l'environnement préservé et/ou rural sur la Méfou et l'environnement urbain avec des pollutions perceptibles (visuelles, odorantes) du Mfoundi.

L'amont de la Méfou, au nord-ouest du bassin, est une zone encore rurale et péri-urbaine néanmoins en développement. Quelques villages se situent le long de la piste principale, peu ou pas raccordés à l'électricité et n'ayant pas accès au réseau d'eau potable. Le site Méfou1 présente des berges végétalisées et se situe en contrebas d'un champ d'ananas (Figure 43). Le village Etoud situé non loin de Méfou1 est approvisionné en eau de consommation par un forage.

Le point Méfou2 représente l'état de la Méfou à sa sortie du barrage de la retenue et constitue un petit cours d'eau qui collecte les effluents d'un quartier proche. Méfou3 est situé au cœur d'une zone agricole avec des parcelles agricoles expérimentales (riz, café, etc.) de l'IRAD.

Plus au sud du bassin, le point Méfou4 représente l'exutoire de la partie amont de la Méfou, avant sa confluence avec la rivière urbaine Mfoundi. A ce niveau, la Méfou ne présente pas de source de pollution visible. Seule une activité d'extraction de sédiments du lit de la rivière est notée ainsi que quelques petites parcelles de cultures locales (maïs, macabo, manioc, etc.) Quelques maisons dont plusieurs en construction s'étendent sur la zone. Les puits sont plutôt employés pour les usages domestiques tandis qu'un forage sert pour l'eau de consommation. De nombreuses parcelles agricoles (légumes feuilles, maïs, bananiers) sont présentes.

Le point Méfou5 (Figure 44) se situe après la confluence entre l'amont de la Méfou et la rivière Mfoundi, proche de l'aéroport international de Yaoundé-Nsimalen. Il s'agit d'une zone péri-urbaine avec une faible densité d'habitations.

Le site Canabois sur l'Ossongoué quant à lui draine un sous-bassin versant forestier.

En zone urbaine, des activités anthropiques et des sources de pollution sont localisées proches des points de prélèvement, qu'il s'agisse de pollutions visibles comme les ordures, l'accumulation de bouteilles plastiques, les eaux de lavage de véhicules, les déversements d'huile, les eaux usées et les parcelles agricoles traitées aux pesticides (Figure 45). Le point Mfoundi1 se situe au niveau de la gare marchandises et non loin du marché du Mfoundi. Le point Mfoundi2 réceptionne les effluents de la Sofavinc et certaines pratiques de lavage de bidons de pesticides ont été relevées à l'amont de ce point. A noter que le Mfoundi est en cours de canalisation depuis 2015 et a donc subi des modifications importantes de son lit à ce niveau.

Le site Biyeme1 est le lieu de lavage et d'entretien de voitures, des bidons d'huile jonchent ses berges.



Figure 43 : Parcelles d'ananas sur les versants au-dessus de Méfou1 (Camille Jourdan, 2016)



Figure 44: Rivière Méfou à Nsimalen (Méfou5) après sa confluence avec le Mfoundi (Perrine Branchet, 2018)



Figure 45 : Pont sur le Mfoundi au niveau de Sofavinc (Mfoundi2) (Catherine Gonzalez, 2015)

Les deux points de prélèvement pour l'analyse de pharmaceutiques, CHU et Olézoa, présentent une configuration particulière. Le site CHU est positionné sur l'Olézoa après la zone humide qui collecte les effluents du CHU. Le site « Olézoa » se trouve sur l'Olézoa détourné pour ne pas recevoir les effluents du CHU et qui alimente les bassins de pisciculture (Figure 46).



Figure 46 : Localisation et environnement des sites CHU et Olézoa1 sur l'affluent Olézoa (Open Street Map 2018)

Enfin, le point Mfoundi4 a été sélectionné car il se situe à l'exutoire du bassin versant du Mfoundi. Il draine donc toutes les pollutions de la ville. Il s'agit d'une zone humide où l'huile de palme est récoltée par les villageois. L'eau, à ce niveau, oscille entre le marécage (saison sèche et absence de pluies) et une zone entièrement inondée rapidement après chaque pluie.

Ainsi, l'ensemble des sites de prélèvement couvre la partie amont de la Mefou, avec des différences spatiales en termes d'occupation de sol, d'activités et de pressions anthropiques. Les sites Mefou1 et Canabois, en particulier, ont été sélectionnés parce qu'ils étaient relativement préservés de ces pressions ; au contraire le point Mfoundi4 permet d'appréhender les pollutions de tout le bassin urbain ; enfin le point Mefou5 après la confluence Mefou/Mfoundi permet d'évaluer l'impact de la charge urbaine dans la rivière péri urbaine.

Les points de prélèvement d'eaux souterraines (puits, forages, sources) se situent à proximité des sites d'eaux de surface. Ils ont été étudiés pour évaluer leur contamination par les résidus pharmaceutiques. Leur localisation et leurs spécificités sont en conséquence détaillées dans la Partie 2 (article sur la contamination par les résidus pharmaceutiques) et la Partie 3 (enquête sociologique sur les usages de l'eau) du Chapitre 3.

II. Stratégie d'échantillonnage et campagnes de prélèvement des eaux de surface

II.1. Principe et intérêt des échantillonneurs passifs pour le diagnostic de pollution

Au départ développés pour surveiller les pollutions de l'air (par le dioxyde de soufre, le dioxyde d'azote, l'ozone, le benzène, le toluène, le xylène, etc.) (Shojania et al., 1999), les échantillonneurs passifs ont ensuite été appliqués pour la surveillance du milieu aquatique (eau et interface eau/sédiments). La technique d'échantillonnage passif de l'eau représente une alternative aux prélèvements d'eau ponctuels par flacons ou bouteilles qui sont ensuite extraits sur phase solide. Plusieurs types d'échantillonneurs existent pour détecter et quantifier une grande variété de composés apolaires (PCB, HAP, métaux, etc.) ou polaires (pesticides, pharmaceutiques) (Miège et al., 2012).

Le principe général de l'échantillonnage passif est de positionner le dispositif dans le milieu (in situ) pour que les molécules ciblées s'accumulent sur une phase réceptrice par diffusion (transfert de masse) des composés d'intérêt du milieu vers l'échantillonneur. Les modalités de diffusion dépendent du type d'échantillonneur et des composés ciblés. Ce mode de prélèvement complète les résultats ponctuels d'analyse en permettant d'accéder à des concentrations moyennes en polluants sur une période définie (Alvarez et al., 2008).

Afin de représenter l'évolution de la concentration des composés ciblés entre le milieu et l'échantillonneur, l'équation de flux de matière est appliquée sur un modèle multi compartiment : le milieu (ici, l'eau) dans lequel les composés ciblés sont présents initialement, la couche limite d'eau, le biofilm qui se crée à la surface de l'échantillonneur, la membrane et la phase réceptrice de l'échantillonneur (Figure 47). La couche limite d'eau est formée entre une surface fixe et un fluide en mouvement. La vitesse de l'eau dans la couche limite est nulle, donc les composés présents dans le milieu peuvent y être transportés uniquement par diffusion. Le biofilm, constitué de l'association de plusieurs types de microorganismes au sein d'une matrice polymérique extracellulaire, se forme naturellement dans les conditions environnementales. Il constitue une barrière en limitant la diffusion du composé ciblé vers la phase réceptrice. Enfin, la membrane de l'échantillonneur, en fonction du type de dispositif, régule la diffusion des composés d'intérêt vers la phase réceptrice. Cette dernière reçoit les composés ciblés qui sont retenus par sorption.

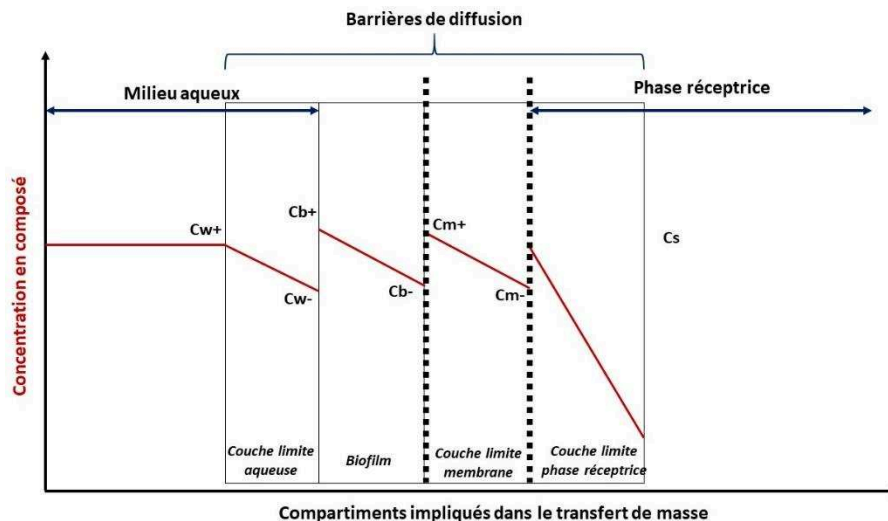


Figure 47 : Compartiments impliqués dans le transfert de masse de composés ciblés dans l'eau, du milieu aqueux à la phase réceptrice d'un échantillonneur passif (d'après (Seethapathy et al., 2008))

Différentes équations de flux de matière régissent le transport des composés ciblés, selon le modèle général présenté dans l'Équation 10.

Équation 10 : Equation générale du flux de matière dans un compartiment

$$J_i = K_i(\Delta C_i)$$

Avec :

J_i : Flux de matière dans le compartiment i (mol/m² /s)

K_i : Coefficient de transfert des composés dans le compartiment i d'épaisseur δ_i (m/s)

ΔC_i : Différence de concentration entre l'entrée et la sortie du compartiment i (mol/m³)

Dans le compartiment représenté par la couche limite aqueuse d'épaisseur δ_i , le flux de matière (J_w) est calculé en prenant en compte la concentration des composés dans la phase aqueuse (C_{w+}) et la concentration des composés dans la couche limite d'eau en contact avec la membrane de diffusion de l'échantillonneur passif (C_{w-}) (Équation 11).

Équation 11 : Flux de matière entre la phase aqueuse et la couche limite

$$J_w = K_w(C_{w+} - C_{w-})$$

Dans le compartiment représenté par le biofilm d'épaisseur δ_b , le flux de matière (J_b) est calculé entre prenant en compte la concentration des composés à la sortie de la couche limite (C_{b+}) et dans le biofilm (C_{b-}) (Équation 12).

Équation 12 : Flux de matière dans le biofilm

$$J_b = K_b(C_{b+} - C_{b-})$$

Enfin, le flux de masse dans la membrane de diffusion (J_m) prend en compte les concentrations à la sortie du biofilm (C_{m+}) et dans la membrane de diffusion du côté de la phase réceptrice (C_{m-}) (Équation 13).

Équation 13 : Flux de matière dans la membrane de diffusion

$$J_m = K_m(C_{m+} - C_{m-})$$

Dans la phase réceptrice, la concentration en composé est supposée identique en tout point. Un équilibre de sorption est supposé au niveau de toutes les interfaces de l'échantillonneur avec des flux de transfert de matière identique, i.e. $J_w = J_b = J_m$.

Le flux de matière global dans l'échantillonneur passif est alors décrit par l'Équation 14.

Équation 14 : Flux global de matière dans un échantillonneur passif

$$J = K_0[C_w - C_s / (K_{s/w})]$$

La cinétique d'accumulation des composés dans un échantillonneur passif (Équation 15 et Figure 48) suit trois phases de transfert de masse par diffusion : linéaire (intégrative), curviligne et d'équilibre. La concentration dans l'échantillonneur augmente de façon proportionnelle au temps, puis la vitesse connaît une diminution jusqu'à atteindre une phase de plateau (Alvarez et al., 2008).

Équation 15 : Cinétique d'accumulation des pesticides dans les échantillonneurs passifs de type POCIS

$$C_s = C_w \cdot K_{s/w} \cdot [1 - \exp(-K_e \cdot t)]$$

Avec

C_s : Concentration en composé dans l'échantillonneur après un temps d'exposition t (ng/L)

C_w : Concentration moyenne en composé dans l'eau après un temps d'exposition t (ng/L)

$K_{s/w}$: Coefficient de partage échantillonneur/eau

K_e : Constante cinétique d'échange

t : temps d'exposition (j)

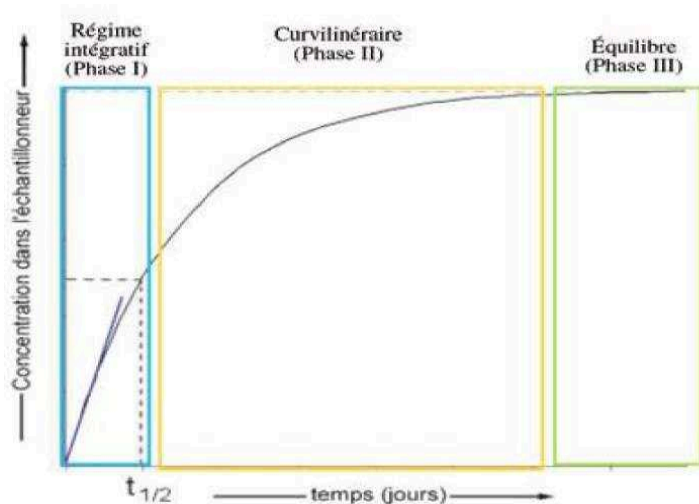


Figure 48 : Cinétique d'accumulation des composés dans les échantillonneurs passifs, en fonction des différentes phases correspondant aux transferts de masse (Alvarez et al., 2004)

II.2. Cinétique d'accumulation des composés dans les POCIS

Dans le cadre de nombreux articles (Gong et al., 2018; Ibrahim, 2013), les POCIS sont employés pour l'analyse de pesticides polaires, en complément de prélèvements ponctuels. Quelques études récentes ont employés ces dispositifs dans la ressource en eau brute non traitée et traitée pour détecter des insecticides néonicotinoïdes polaires (Région des Grands Lacs, Ontario) (Sultana et al., 2018) ; dans un lac du Burkina et dans les eaux souterraines utilisées pour la consommation, afin de rechercher des pesticides (Lehmann et al., 2017), ou encore pour la recherche de produits pharmaceutiques dans un contexte spécifique du Sud-Ouest de la France (milieu rural et population âgée), mettant notamment en évidence la présence de bêta-bloquants dans les rivières (Guibal et al., 2018).

Les POCIS utilisés sont composés de 230 mg de phase réceptrice de type Oasis HLB qui correspond à un copolymère (divinylbenzène associé au N-vinylpyrrolidone) macroporeux. La phase a des propriétés de liaisons hydrophiles et lipophiles (Figure 49) adaptée à l'accumulation, entre autres composés, de pesticides polaires (Morin et al., 2013).



Figure 49 : Représentation du copolymère de divinylbenzène et de N-vinylpyrrolidone constituant la phase Oasis HLB des POCIS et des cartouches d'extraction sur phase solide (SPE) (www.waters.com)

La phase Oasis HLB est contenue entre deux membranes microporeuses (150 μm) en polyéthersulfone (PES). Le tout est maintenu par deux anneaux en acier inoxydable (Figure 50). La surface d'échange avec l'eau est de 41 cm^2 . Les POCIS sont disposés pendant 21 jours dans le milieu.

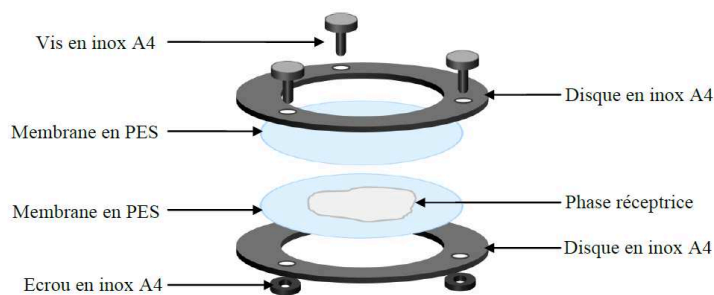


Figure 50 : Vue éclatée d'un POCIS (Ansanay-Alex, 2013)

Les composés dissous dans l'eau sous forme libre (non liés à des particules en suspension, par exemple) migrent au travers du POCIS et franchissent par plusieurs barrières par diffusion.

Les POCIS sont des échantillonneurs de type « intégratif » qui accumulent les composés présents dans l'eau sans atteindre la phase d'équilibre mais uniquement pendant la phase linéaire intégrative (Figure 47). L'Équation 15 devient alors :

Équation 16 : Accumulation intégrative des composés dans les échantillonneurs passifs

$$C_s = (C_{twa} \cdot R_s \cdot t) / V_s$$

Avec :

C_{twa} : concentration moyenne du composé dans l'eau pendant la période d'échantillonnage (ng/L)

R_s : taux d'accumulation (L/j)

V_s : volume de la phase réceptrice (m³)

t : durée d'exposition (jours)

La calibration des échantillonneurs est donc nécessaire pour calculer le taux d'accumulation (R_s) et accéder à des concentrations en ng/L à partir des quantités de pesticides accumulées sur la phase réceptrice (en ng/g). Le R_s équivaut au volume d'eau « échantillonné » par le POCIS pendant une durée définie. Il est généralement exprimé en litre par jour.

La calibration peut être réalisée en conditions contrôlées en laboratoire ou dans le milieu naturel (in situ) (Bayen et al., 2014; Ibrahim et al., 2013). En laboratoire, la calibration peut se faire dans des conditions de renouvellement statique (eau dopée en polluants de façon régulière et analyse des échantillonneurs au cours du temps pour déterminer la masse accumulée), en condition d'amenuisement statique (un seul dopage en polluants et mesure de la diminution de la concentration au cours du temps) et enfin, en système de flux continu. Ce dernier correspond à un pilote de laboratoire dans lequel la concentration en polluants dans l'eau (C_{twa}) est maintenue constante par un apport extérieur. Les POCIS sont retirés au fil de temps. A chaque retrait, la quantité retenue dans le POCIS est mesurée (C_s), permettant ainsi de calculer le taux d'accumuler R_s à la fin de la période de calibration (Équation 16) (Ibrahim et al., 2013, 2012).

La calibration in situ, c'est-à-dire dans la matrice aqueuse qui est échantillonnée, afin de prendre en compte la formation du biofilm et les facteurs abiotiques spécifiques au milieu qui pourraient influencer le R_s , est cependant fastidieuse et sa logistique n'est pas toujours réalisable.

Différentes études, en partie synthétisées dans la revue de littérature de Harman et al. (Harman et al., 2012), ont déterminé les facteurs qui influencent le R_s , afin de les prendre en compte dans la différence de mesures entre la calibration en laboratoire et l'exposition en milieu réel. En effet, le R_s est modifié en fonction de l'influence du milieu (température, salinité, pH, vitesse d'écoulement) sur l'épaisseur de la couche de diffusion entre le milieu aquatique et l'échantillonneur.

La tendance qui ressort est que R_s est plutôt « composé – spécifique » et « milieu – spécifique », avec la vitesse d'écoulement comme facteur principal d'influence du R_s pour les pesticides. En effet, les turbulences de l'eau diminuent l'épaisseur de la couche d'eau limite et la formation du biofilm qui limitent l'accumulation des composés.

Le développement des échantillonneurs se poursuit actuellement via la création de nouvelles phases réceptrices, par exemple pour augmenter leur sélectivité (Berho et al., 2017), et de nouvelles membranes de diffusion pour limiter l'influence de l'épaisseur de la barrière de diffusion.

En particulier, un échantillonneur de type « actif/passif » a été développé par (Amato et al., 2018), doté de trois phases réceptrices différentes et d'un régulateur de débit, afin de prendre en compte la variation de l'épaisseur de la couche de diffusion entre le milieu et l'échantillonneur dans le calcul des concentrations.

II.3. Avantages et limites de l'échantillonnage passif

Ainsi, la technique d'échantillonnage passif s'affranchit des inconvénients de l'échantillonnage ponctuel pouvant intervenir entre le moment du prélèvement et du traitement de l'échantillon (réactions photochimiques, de biodégradation, de biotransformation, d'oxydoréduction, de complexation, de précipitation et les réactions de surface comme l'adsorption (Ibrahim, 2013) impactant les résultats d'analyse.

Les échantillonneurs passifs ont la capacité de « préconcentrer » les composés dans l'eau contrairement à la technique d'échantillonnage ponctuel. Il est ainsi possible de détecter voire de quantifier des composés présents à de très faibles concentrations dans l'eau et d'améliorer le diagnostic de contamination (Di Carro et al., 2018).

A ce jour, les POCIS sont reconnus comme outils de screening, c'est-à-dire de détection d'une large gamme de composés pour la surveillance de la qualité des eaux. Ils peuvent être utilisés en complément des échantillonnages ponctuels dans le cadre de l'évaluation de la qualité des cours d'eau de la DCE par exemple (Lissalde et al., 2014; Mazzella et al., 2011; Poulhier et al., 2014). La comparaison entre échantillonnage passif et échantillonnage ponctuel est discutée dans la communauté scientifique mais les POCIS permettent d'obtenir des concentrations moyennes du même ordre de grandeur que celles issues de l'échantillonnage ponctuel pour les pesticides (Criquet et al., 2017).

Dans le cas de la zone d'étude du bassin versant de la Méfou où aucune donnée n'est actuellement disponible concernant la contamination par ces pesticides polaires, le couplage des deux types d'échantillonnage s'avère donc un moyen efficace d'effectuer un premier screening de la contamination.

III. Campagnes de prélèvement des eaux de surface

La stratégie d'échantillonnage utilisant des échantillonneurs passifs POCIS et des échantillonnages ponctuels d'eau a été déployée pendant les trois campagnes de prélèvement (Figure 51). Les échantillonnages ponctuels d'eau ont été effectués au moment du déploiement des POCIS et au moment de leur retrait, environ 3 semaines après.

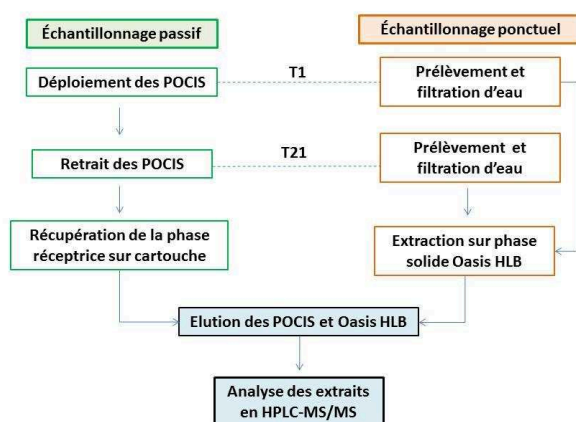


Figure 51 : Stratégie d'échantillonnage pour l'analyse des pesticides et des résidus médicamenteux, couplant des prélèvements ponctuels et le déploiement d'échantillonneurs passifs (POCIS)

Afin de réaliser un premier diagnostic de contamination par les pesticides et les résidus pharmaceutiques sur la zone d'étude, quatre campagnes ont été réalisées à différentes périodes de la saison des pluies :

- 1) Mars/Avril 2015 (pesticides) : début de la petite saison des pluies ;
- 2) Octobre/Novembre 2015 (pesticides) : milieu de la grande saison des pluies ;
- 3) Juin/Juillet 2016 (pesticides) ;
- 4) Février/Mars 2018 (pesticides et pharmaceutiques): début et milieu de la petite saison des pluies.

Des données de pluviométrie journalière sont disponibles au niveau de plusieurs stations de mesures réparties sur les bassins de la Méfou et du Mfoundi (Figure 42). La zone d'étude est progressivement instrumentée depuis 2014 et de fait, les données de pluie sont éparées sur la période d'étude de mars 2015 à mars 2018 (Figure 52, Figure 53 et Figure 54).

Néanmoins, le contexte hydrologique peut être appréhendé : les campagnes 1) et 4) se situaient au début de la petite saison des pluies. En 2015, les premières pluies sont arrivées début mars tandis qu'en 2018 elles sont apparues plus tôt, dès la mi-février. La valeur maximale mesurée à Nsimalen est de 27 mm en mars 2015 et de 20 mm en mars 2018. Les premières pluies peuvent drainer les polluants présents à la surface du sol accumulés pendant la saison sèche et entraîner un effet de lessivage pouvant se traduire par un pic de concentration en polluants dans l'eau.

La campagne 2) se situait en milieu et fin de saison des pluies avec une pluviométrie maximale de 59 mm en octobre 2015. Des pluies continues et intenses peuvent à la fois lessiver et diluer les polluants.

Enfin, aucune donnée de pluie n'est disponible pour la campagne 3) ; néanmoins elle se situait à la fin de la petite saison des pluies.

Globalement, les échantillonnages ont donc été menés dans le même contexte hydrologique de saisons des pluies avec la prise en compte des premières pluies qui suivent la grande saison sèche.

La localisation des stations de mesures pluviométriques est indiquée sur la Figure 42.

Le détail des campagnes de prélèvement est disponible en Annexe 2 et en Annexe 3. Les méthodes d'analyse sont décrites dans les articles de la Partie 2 de ce chapitre.

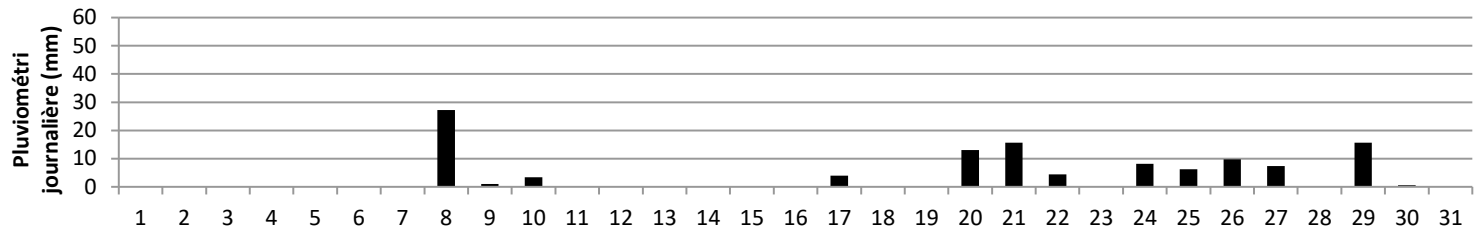


Figure 52 : Pluviométrie journalière (mm) en mars 2015 (début de la petite saison des pluies) à Nsimalen (Méfou5) (données Institut de Recherches Géologiques et Minières)

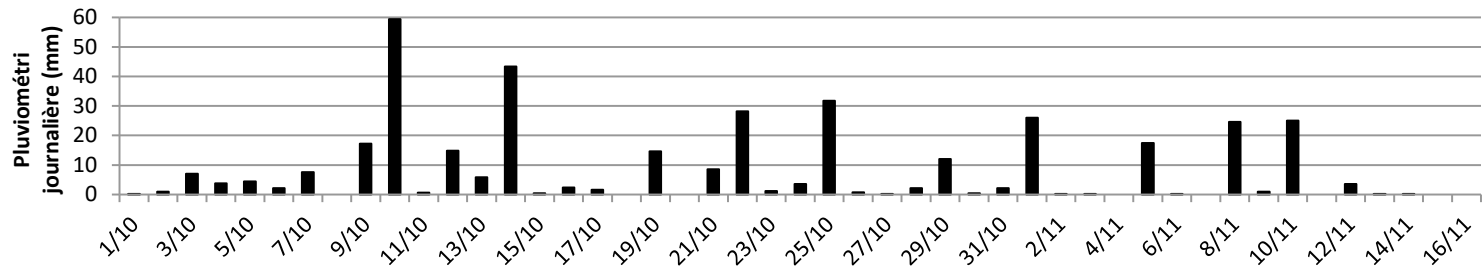


Figure 53 : Pluviométrie journalière (mm) du mois d'octobre et jusqu'au 16 novembre 2015 (milieu et fin de la grande saison des pluies) à Nsimalen (Méfou5) (données Institut de Recherches Géologiques et Minières)

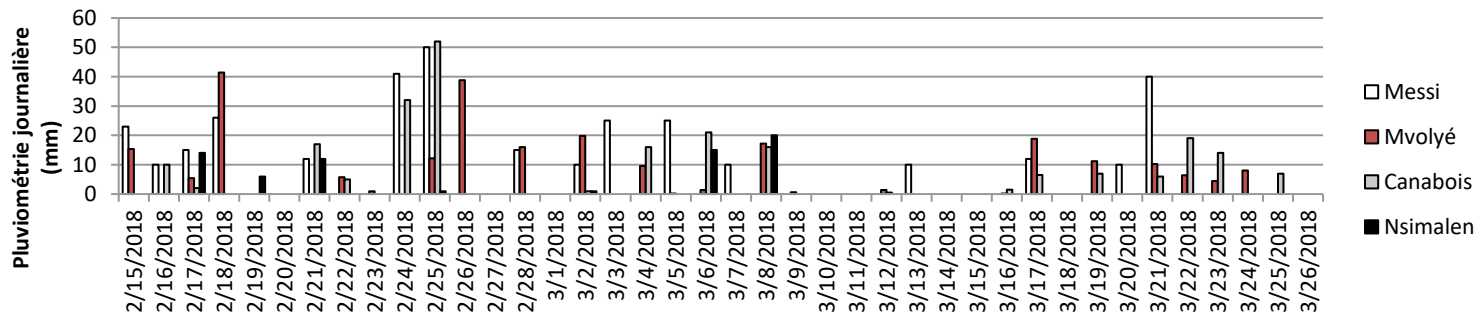


Figure 54 : Pluviométrie journalière (mm) relevée entre le 15 février et le 26 mars 2018 (début de la petite saison des pluies) au niveau des stations de mesure de Messi, Mvolyé, Canabois et Nsimalen (données Institut de Recherche pour le Développement, Camille Jourdan)

Partie 2 : Diagnostic environnemental de la contamination du bassin de la Méfou par les pesticides et les pharmaceutiques

I. Contamination des eaux de surface par les pesticides

Article 1, publié dans *Environmental Science and Pollution Research*

Les questions de contamination de l'eau et des usages de pesticides sont largement abordées dans les pays développés. Encore peu d'études ont été menées en Afrique-Subsaharienne sur la contamination des eaux par les pesticides ; pourtant leurs impacts environnementaux et sanitaires ont été démontrés. Sur le bassin de la Méfou, le milieu physique, l'urbanisation et les pratiques agricoles se combinent pour former un contexte favorable à l'export de pesticides utilisés en maraîchage vers les eaux de surface via le ruissellement. La problématique de l'article publié dans *Environmental Science and Pollution Research* (ESPR), est donc d'établir un diagnostic de la contamination des eaux de surface par les pesticides polaires (herbicides, fongicides et l'insecticide imidaclopride) dans les zones urbaines et péri-urbaines du bassin versant de la Méfou. Les objectifs de l'article sont de vérifier la présence de pesticides polaires dans les eaux de surface, d'évaluer leurs niveaux de contamination et leur variations spatiales, en se basant sur les hypothèses suivantes :

- Les pratiques de maraîchage à Yaoundé et dans sa périphérie conduisent à l'emploi de pesticides. Comme il est difficile d'évaluer quels produits sont utilisés réellement sur les cultures, une liste de 32 pesticides polaires (21 herbicides, 10 fongicides et un insecticide) est recherchée, en fonction de leur application potentielle sur les cultures, leur homologation au Cameroun (selon le CSP et le MINADER) ;
- Les pesticides sont appliqués à des doses supérieures à celles recommandées, pouvant entraîner un export de ces produits hors des parcelles ;
- Le milieu physique (relief marqué, imperméabilisation des sols) et la présence de parcelles agricoles sont en faveur de processus de ruissellement pouvant conduire à la contamination des eaux de surface par les pesticides polaires.

Ce premier screening des eaux de surface du bassin versant de la Méfou est effectué en combinant les méthodes d'échantillonnage passifs (POCIS) et ponctuels afin d'acquérir une meilleure représentativité de la contamination par les pesticides.

L'article intitulé Polar pesticide contamination of an urban and peri-urban tropical watershed affected by agricultural activities (Yaoundé, Center Region, Cameroon) se trouve dans les pages suivantes.



Polar pesticide contamination of an urban and peri-urban tropical watershed affected by agricultural activities (Yaoundé, Center Region, Cameroon)

Perrine Branchet¹ · Emmanuelle Cadot² · Hélène Fenet² · David Sebag^{2,3} · Benjamin Ngounou Ngatcha⁴ · Valérie Borrell-Estupina² · Jules Remy Ndam Ngoupayou⁵ · Ives Kengne⁶ · Jean-Jacques Braun⁷ · Catherine Gonzalez¹

Received: 7 July 2017 / Accepted: 19 March 2018
  Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

Abstract

Urban agriculture is crucial to local populations, but the risk of it contaminating water has rarely been documented. The aim of this study was to assess pesticide contamination of surface waters from the M  fou watershed (Yaoundé, Cameroon) by 32 selected herbicides, fungicides, and insecticides (mainly polar) according to their local application, using both grab sampling and polar organic compounds integrative samplers (POCIS). Three sampling campaigns were conducted in the March/April and October/November 2015 and June/July 2016 rainy seasons in urban and peri-urban areas. The majority of the targeted compounds were detected. The quantification frequencies of eight pesticides were more than 20% with both POCIS and grab sampling, and that of diuron and atrazine reached 100%. Spatial differences in contamination were evidenced with higher contamination in urban than peri-urban rivers. In particular, diuron was identified as an urban contaminant of concern because its concentrations frequently exceeded the European water quality guideline of 0.200 $\mu\text{g/L}$ in freshwater and may thus represent an ecological risk due to a risk quotient > 1 for algae observed in 94% of grab samples. This study raises concerns about the impacts of urban agriculture on the quality of water resources and to a larger extent on the health of the inhabitants of cities in developing countries.

Keywords Pesticide monitoring · Surface waters · Urban agriculture · Sub-Saharan Africa · Passive sampling

Highlights

- Pesticides contaminate surface waters in urban and peri-urban areas (Yaoundé).
- Urban rivers are more polluted by pesticides than peri-urban rivers.
- Measured concentrations of the herbicide diuron reached $14 \pm 3 \mu\text{g/L}$ in urban rivers.
- Measured concentrations of diuron represent a potential risk for aquatic organisms.

Responsible editor: Philippe Garrigues

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s11356-018-1798-4>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Perrine Branchet
perrine.branchet@mines-ales.fr

Benjamin Ngounou Ngatcha
ngatchangou@yahoo.fr

Jules Remy Ndam Ngoupayou
jndam@gmail.com

Ives Kengne
ives_kengne@yahoo.fr

Jean-Jacques Braun
jean-jacques.braun@ird.fr

Extended author information available on the last page of the article

Introduction

Urban populations are increasing rapidly, and by 2025, 52% of the world's population is predicted to be living in cities. Africa has the highest population growth rate in the world at 2.55% annually from 2010 to 2015, and the continent is expected to be home to one quarter of the world population (1.3 billion people) by 2050 (AFD 2014).

Among other developments taking place in cities, urban agriculture could be a key response to the food security challenge (Hamilton et al. 2014). Urban agriculture is defined as crop production and livestock farming within the city and in its outskirts (Mougeot 2000). From a theoretical point of view, urban agriculture has been integrated in the “urban metabolism” as its inputs including wastewaters, and recycling of domestic wastes, come from the city and its production is mainly intended for sale on local markets (Zeeuw et al. 2011). In developing countries, unlike the recreational, pedagogical, and environmental functions urban agriculture fulfills in the highest income countries (Aubry and Pourias 2013; White and Bunn 2017), this kind of agriculture is indispensable to feed the inhabitants cities (Hamilton et al. 2014) and provides additional benefits ranging from job creation and related services to social interactions and landscape improvement (Aubry et al. 2012; Mougeot 2000). The risks related to the contamination of plant products not only by fecal coliforms have mainly been evaluated in the context of the lack of sanitation but also by chemical pollutants in urban discharges (Abass et al. 2016; Binns et al. 2003; Huang et al. 2018; Padgham et al. 2015).

Urban agriculture uses synthetic herbicides, insecticides, and fungicides to reduce crop losses caused by pests and to improve the yields of cash and food crops (Oerke 2006). Monitoring studies across the five continents (Sousa et al. 2018) have drawn attention to the risk of pesticides contaminating natural water resources (Elfman et al. 2011; Herrero-Hernández et al. 2017; Mac Loughlin et al. 2017; Rippey et al. 2017; Teklu et al. 2016). Several studies in sub-Saharan Africa have reported contamination of water by pesticides in rural areas where cash crops are produced in intense agricultural systems. A wide range of insecticides, fungicides, and herbicides and in particular organochlorine pesticides has been monitored. The latter were shown to reach concentrations up to several micrograms per liter (Adeyemi et al. 2011; Berthe Dem et al. 2007; Dalvie et al. 2003; Elibariki and Maguta 2017).

However, no data are currently available concerning pesticide contamination of urban surface waters due to their proximity to urban agriculture in sub-Saharan Africa, raising key questions with respect to the increase in urban agriculture in parallel with increased urbanization.

The capital city of Cameroon, Yaoundé, is a good example of the combination of both population growth and urban and peri-urban agriculture practices that involve the massive use

of pesticides (Gockowski and Ndoumbé 1999; Temple et al. 2009). The aim of this study was thus to monitor the contamination of surface water by pesticides in the specific context of urban and peri-urban sites impacted by agricultural practices. In Yaoundé, 21 herbicides, 10 fungicides, and one insecticide were selected based on their potential application on local crops (PPDB 2011) according to their homologation in Cameroon by the Sahelian Pesticide Committee (CSP¹) and the Cameroonian Ministry of Agriculture and Rural Development (MINADER²) (CSP INSAH 2015; Ministère de l'agriculture et du développement rural (Cameroun) 2013). The log K_{ow} of the selected pesticides ranges from – 0.06 to 4.48, so they are rather polar and tend to be transferred to surface waters. Sampling was performed using complementary tools, grab, and passive sampling (polar organic chemical integrative samplers, POCIS). Ten plots distributed across specific urban (Mfoundi River) and peri-urban (Méfou River) areas were monitored during the 2-year study with three campaigns conducted in March/April, October/November 2015, and June/July 2016.

Our specific objectives were (i) to evaluate the occurrence of polar pesticides (mainly herbicides and fungicides) in surface waters in the Méfou watershed, (ii) to quantify pesticide contamination in urban and peri-urban areas, and (iii) to assess the potential risks for ecosystems. This study is a step toward a better understanding of the contamination and fate of pesticides in the Méfou basin and in sub-Saharan Africa cities linked to urban agriculture.

Materials and methods

Study area and sampling sites

Yaoundé, located in the Center Region, Cameroon, counted 1.9 million inhabitants in 2005 with an annual growth rate of 5.7% per year between 1987 and 2005 according to the Central Office of Cameroonian Population Study and Census. The Méfou River and its main tributary the Mfoundi River drain Yaoundé and are particularly concerned by agricultural inputs in addition to inputs of wastewater and industrial wastes (Endamana et al. 2003). The Méfou watershed (Fig. 1) is located in the Center Region of Cameroon (latitude 3° 30' to 3° 58'; longitude 11° 20' to 11° 40') and covers an area of 840 km² (Olivry 1986). The source of the Méfou River is 40 km northwest of Yaoundé, in the Mbam Minkom Mountains (high point of 1245 m asl), and joins the Nyong River on its right side 121 km downstream in the northwest-southeast direction. The region has a Guinean climate characterized by two rainy seasons (March–June and

¹ <http://www.insah.org>

² <http://minadercameroun.com>

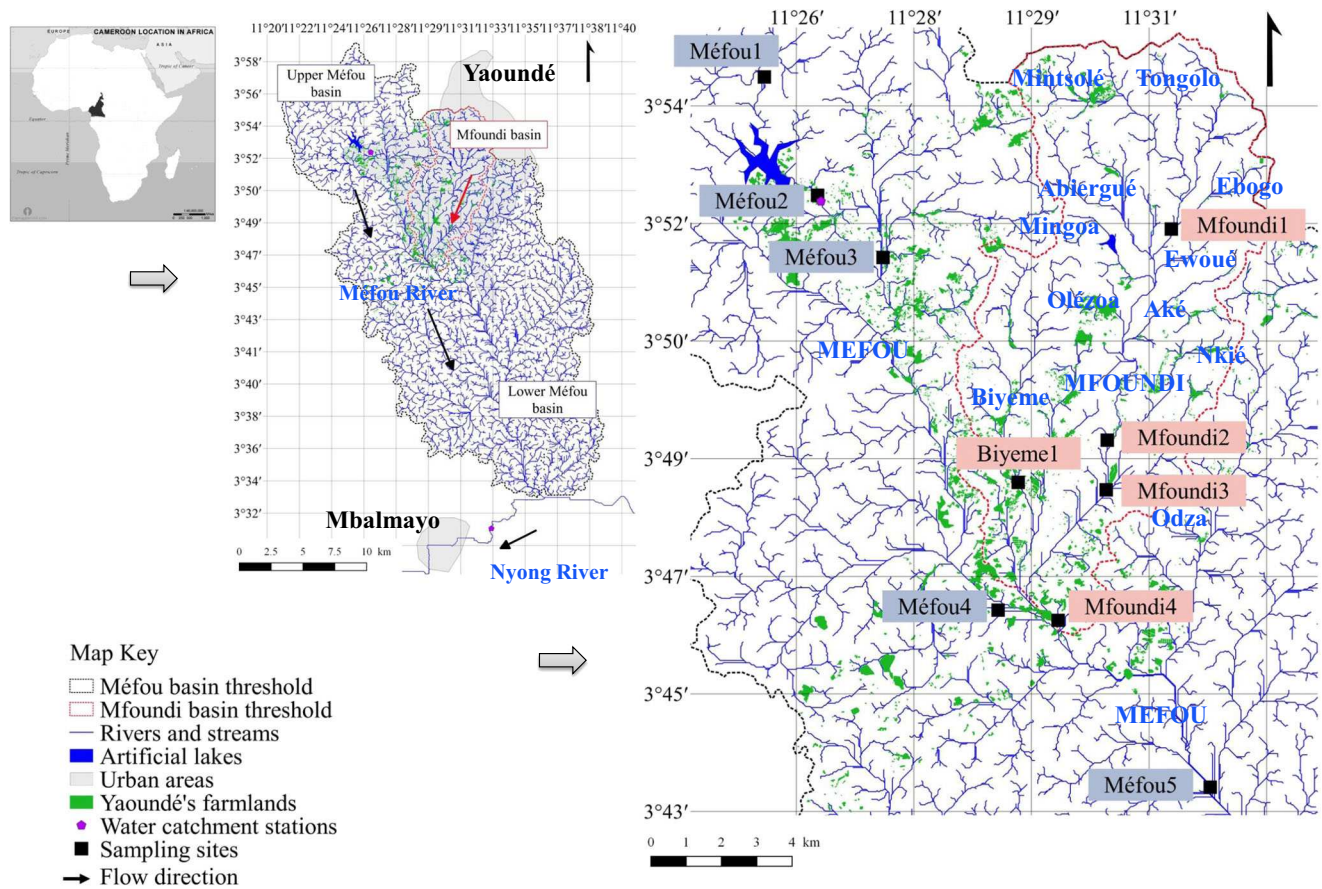


Fig. 1 Location of study area and sampling sites in the Mefou basin (Data: Open Street Map 2016)

September–November) and two dry seasons (December–February and July–August); the annual rainfall is 1600 mm.

The watershed is hilly with submersible swampy valleys. Soils are ferralitic on the top of the hills and on the slopes. The soils in the lowlands are hydromorphic and originate from slope colluvium and river alluvium (Bachelier 1959).

It is a mixed land use basin, and three main areas can be distinguished. The northwest part is constituted of humid semi-deciduous tropical forest anthropized mostly by farmlands. The northeast part is occupied by the Mfoundi River sub-watershed. The southern part is made up of a mildly deteriorated forest and swampy area, with more and more habitations (Lieunang Letche et al. 2009). Yaoundé’s raw water resource is surface water. A catchment station is situated at the Mefou artificial lake on the upper part of the Mefou basin surrounded by peri-urban area. A second water catchment is located downstream the confluence between the Mefou and Nyong rivers.

The Mfoundi River is one of the Mefou’s major tributaries and drains the city of Yaoundé (latitude 3° 52; longitude 11° 31). It stretches on 180 km² and ranges in altitude between 630 and 1100 m. The Mfoundi River receives 12 secondary tributaries including the Biyeme River, which is its main

tributary and drains the western part of the basin. Land use is 40% of urbanization, 28.8% of intermediate areas (beaten soil), 17% of forests, 6% of green areas, and 0.2% of surface waters. Agricultural activities account for 8% of the area (Open Street Map 2016 data).

Sampling stations were selected for their spatial distribution across the hydrographic network. They are distributed over the upper Mefou sub-watershed and the Mfoundi basin (Fig. 1). Five sites are situated on the Mefou River, before and after its confluence with the Mfoundi River, in a peri-urban environment. Five other stations are situated in the urban Mfoundi basin, with four sites on the Mfoundi River and one site on the Biyeme River. They are numbered from 1 to *n* according to their location from upstream to downstream.

Sampling procedure

Samples were collected in the rainy seasons in 2015 (March/April and October/November) and at the end of the short rainy season in 2016 (June/July) to better assess contamination in the same hydrological context (Table 1). Even though no clear pattern of the use of pesticides was identified, crops appeared to be treated more frequently in the rainy seasons (Isogai et al.

Table 1 Grab and passive sampling during the three campaigns

Sampling site	Grab sampling			Passive sampling		
	<i>n</i> = 2 samplings divided into 2 replicates			<i>n</i> = 2 samplers per site		
	March/ April 2015	October/ November 2015	June/ July 2016	March/ April 2015	October/ November 2015	June/ July 2016
Mfoundi1	X	X	X			
Mfoundi2	X	X	X		X	X
Mfoundi3	X	X	X			
Mfoundi4	X	X	X	X	X	X
Biyeme1	X	X	X	X	X	X
Méfou1			X		X	X
Méfou2			X		X	X
Méfou3			X			X
Méfou4	X	X	X	X	X	X
Méfou5			X		X	X

Sampling times depended on agreement from the local authority (Chiefdoms) and to the possibility to use POCIS. Urban Mfoundi4, Biyeme1, and peri-urban Méfou4 sites were sampled throughout the three campaigns using both passive and grab sampling tools

2016). Both passive and grab samplings were performed at the Méfou and Mfoundi sites (Fig. 1; Table 1). POCIS were deployed in duplicate for a mean period of 20 ± 3 days and at a depth of 1 to 2 m according to guidelines in the literature (Alvarez et al. 2008; Ibrahim et al. 2013). At the same time, POCIS were deployed, and grab samples were retrieved at a depth of about 1 m with a 1-L glass bottle previously cleaned with a potassium hydroxide solution (Neodisher® LM3 from Dr. Weigert, France) and Milli-Q water to avoid cross contamination. After sampling, POCIS samples and the glass bottles were stored at 4 °C until treatment within 24 h.

Chemicals and materials

The 32 targeted products (21 herbicides including 7 degradation products, 10 fungicides, and 1 insecticide) are listed in Table 2. Of the targeted compounds, 32% are homologated in Cameroon by the Ministry of Agriculture and Rural Development (MINADER) (*Ministère de l'agriculture et du développement rural* (Cameroun) 2013). Five of the pesticides are also on the list of pesticides homologated by the Sahelian Pesticide Committee (CSP) (CSP INSAH 2015) and are thus likely to be applied to local crops (Table 2). To date, very few data are available on the occurrence of polar pesticides in surface waters in sub-Saharan Africa, but atrazine and its degradation products desethyl atrazine (DEA) and desisopropyl atrazine (DIA), carbendazim, imidacloprid, and metalaxyl have been identified in waters in Burkina Faso and Ethiopia (Jansen and Harmsen 2011; Lehmann et al. 2017) reinforcing our choice to include them in the present study.

Analytical standards (purity > 99%) were purchased from Cluzeau Info Labo (Sainte-Foy-la-Grande, France).

Deuterated labeled compounds used were atrazine-d5 (CAS: 163165-75-1) as recovery control and simazine-d5 (CAS: 220621-41-0) as internal standard. Acetonitrile, the high-performance liquid chromatography (HPLC) grade solvent, was purchased from Biosolve (Dieuze, France). Formic acid purchased from Carlo Erba Reagents (Peypin, France) was added to the acetonitrile for the HPLC gradient. Milli-Q water was generated by a MilliPore Synergy UV water purification system from Merck Millipore (Billerica, USA). Glass-fiber filters (GF/F) (with 0.7 µm pore size) purchased from Whatman (Maidstone, UK) were used to filter water samples. Oasis HLB cartridges (60 µm, 6 cm³, 500 mg) were purchased from Waters Corporation (Milford, USA), and a Visiprep Solid Phase Extraction (SPE) vacuum manifold from Supelco (Bellefonte, USA) was used for solid phase extraction. POCIS were purchased from ExposMeter AB Company (Tavelsjö, Sweden) with approximately 230 mg of the solid adsorbent *N*-vinylpyrrolidone-divinylbenzene (Oasis HLB). The POCIS sampling area is 41 cm². The 3 mL polypropylene cartridges used to recover POCIS receiving phases were purchased from Supelco (Bellefonte, USA).

Pesticide analysis

Sample treatment

Receiving phases of the POCIS were transferred into 3 mL SPE cartridges, spiked with 50 µL of atrazine-d5 (1 mg/L acetone), and then eluted with 8 mL of acetonitrile. Filtered water samples were extracted using Oasis HLB cartridges previously conditioned with 5 mL acetonitrile, 5 mL methanol, and then 5 mL of ultrapure water at 5 mL/min. Prior to

Table 2 Identification, potential application on local crops, homologation, log K_{ow} , analytical LODs and LOQs, LODs and LOQs in water samples, and POCIS sampling rates of the 32 targeted pesticides

Pesticide active substance	CAS number	Chemical classes	Potential application on local crops ^b	Homologation ^b	Log K_{ow} ^c	Analytical LOD (µg/L)	Analytical LOQ (µg/L)	LOD in grab water sample (ng/L)	LOQ in grab water sample (ng/L)	Sampling rates (L/day)	Sampling rate references (L/day)
Herbicides											
Acetochlor	34256-82-1	Chloracetanilide	Vegetables including cabbage, peas and onions; fruit including citrus; corn; sugarcane; potatoes		4.14	1.2	4.0	1.1	3.7	0.223	Ibrahim et al. (2012)
Alachlor	15972-60-8	Chloroacetamide	Corn; potatoes; brassicas; pineapples; sugarcane		2.97	0.3	1.1	2.5	8.3	0.256	Ibrahim et al. (2012)
Atrazine	1912-24-9	Triazine	Corn; sugarcane	MINADER	2.50	1.2	4.0	2.0	6.7	0.254	Ibrahim et al. (2012)
Chlortoluron	15545-48-9	Urea	Grass		2.50	0.7	2.2	0.5	1.8	0.252	Ibrahim et al. (2012)
DCPMU ^a	3567-62-2	Urea			2.94	1.1	3.8	0.8	2.8	0.285	Ibrahim et al. (2012)
DCPU ^a	08/02/2327	Urea			2.35	0.3	1.0	1.6	5.2	0.333	Ibrahim et al. (2012)
DEA ^a	6190-65-4	Triazine			1.51	1.0	3.2	1.6	5.2	0.133	Ibrahim et al. (2012)
DET ^a	30125-63-4	Triazine			2.30	1.2	3.9	1.7	5.6	0.254	Ibrahim et al. (2012)
DIA ^a	1007-28-9	Triazine			0.32	1.1	3.8	1.5	4.8	0.068	Ibrahim et al. (2012)
Diuron	330-54-1	Phenylurea	Vegetables including, peas, pulses; fruit including bananas, pineapples; sugarcane; cereals; ornamentals; oil palms	MINADER and CSP	2.87	2.2	7.3	0.6	2.0	0.257	Ibrahim et al. (2012)
Flazasulfuron	104040-78-0	Sulfonylurea	Citrus; sugarcane; non-cropped areas		-0.06	4.6	15.2	5.3	17.8		Ibrahim et al. (2012)
Isoproturon	34123-59-6	Urea	Cereals		2.50	0.5	1.8	0.2	0.8	0.237	Ibrahim et al. (2012)
Linuron	330-55-2	Urea	Wide variety of crops including carrots, beans, cereals; coffee; rice; ornamentals	MINADER	3.00	0.4	1.3	0.8	2.6	0.141	Ibrahim et al. (2012)
Metolachlor	51218-45-2	Chloracetanilide	Corn; potatoes; nuts; woody ornamentals	MINADER and CSP	3.40	0.6	2.1	1.0	3.3	0.268	Ibrahim et al. (2012)
Oxadixyl	77732-09-3	Phenylamide	Vegetables including, cabbage, carrots, peas, peppers; corn; melons		0.65	1.2	4.1	1.8	6.0	0.263	Ibrahim et al. (2013)
Propyzamide	23950-58-5	Benzamide	Beans; root crops; fruits; head lettuce; ornamentals; non-cropped and utility sites		3.30	1.5	4.9	1.7	5.7	0.195	Ibrahim et al. (2012)
Prosulfocarb	52888-80-9	Thiocarbamate	Potatoes		4.48	0.8	2.7	0.2	0.8	0.071	Ibrahim et al. (2012)
Simazine	122-34-9	Triazine	Beans		2.30	0.3	1.0	0.3	0.9	0.218	Ibrahim et al. (2012)
Simazine hydroxy	03/11/2599	Triazine			1.67	1.1	3.6	0.4	1.2	Not available	
Terbuthylazine	5915-41-3	Triazine	Corn; citrus; non-cropped sites including roads, railways, industrial sites	MINADER	3.40	1.1	3.5	1.1	3.7	0.163	Ibrahim et al. (2012)
Terbuthylazine hydroxy	66753-07-9	Triazine			1.29	1.8	6.0	0.5	1.7	Not available	

Table 2 (continued)

Pesticide active substance	CAS number	Chemical classes	Potential application on local crops ^b	Homologation ^b	Log K_{ow} ^c	Analytical LOD ($\mu\text{g/L}$)	Analytical LOQ ($\mu\text{g/L}$)	LOD in grab water sample (ng/L)	LOQ in grab water sample (ng/L)	Sampling rates (L/day)	Sampling rate references (L/day)
Fungicides											
Azoxystrobin	131860-33-8	Strobilurin	Fruit including grapes, citrus, bananas; vegetables including tomatoes, onions, brassicas and cucurbits; potatoes; peanuts; ornamentals	MINADER and CSP	2.50	0.9	3.0	2.0	6.6	0.154	Ibrahim et al. (2012)
Carbendazim	10605-21-7	Bendimidazole	Beans; sugarcane; cereals; tomatoes	MINADER	1.48	2.9	9.7	0.7	2.3	0.304	Poulier et al. (2014)
Dimetomorph	110488-70-5	Morpholine	Cucurbits; head lettuce; onions; potatoes		2.63	1.6	5.5	0.5	1.8	0.395	Poulier et al. (2014)
Epoxiconazole	135319-73-2	Triazole	Coffee; Bananas		3.30	1.2	4.1	0.3	1.0	0.280	Ahrens et al. (2015)
Metalaxyl	57837-19-1	Phenylamide	Many agricultural crops including tobacco, potatoes, onions, citrus, cucurbits, tomatoes, cacao, bananas; ornamentals	MINADER and CSP	1.65	1.1	3.6	0.8	2.6	0.264	Ibrahim et al. (2012)
Penconazole	66246-88-6	Triazole	Fruit; ornamentals; vegetables; tomatoes		3.72	2.5	8.4	1.0	3.3	0.279	Ibrahim et al. (2012)
Prochloraz	67747-09-5	Azole	Potatoes and other tuberous and corm vegetables; tomatoes; ornamentals; bananas		3.50	3.0	10.1	0.6	2.0	0.08	Desgranges (2015)
Pyrimethanil	53112-28-0	Anilino pyrimidine	Peanuts; vegetables including onions, peas, peppers; bananas; sugarcane	MINADER	2.84	1.2	3.9	0.4	1.2	0.231	Ibrahim et al. (2012)
Tebuconazole	107534-96-3	Triazole	Fruit including grapes, citrus, bananas; vegetables including tomatoes, onions, brassicas and cucurbits; potatoes; peanuts; ornamentals	MINADER	3.49	1.3	4.3	0.9	2.9	0.240	Greenwood et al. (2007)
Tetraconazole	112281-77-3	Triazole	Cereals; fruits; vegetables		3.60	2.3	7.7	0.4	1.5	Not available	
Insecticide											
Imidacloprid	138261-41-3	Neonicotinoide	Lawns and turf; domestic pets; rice, cereals; maize; potatoes	MINADER and CSP	0.57	2.1	7.0	2.4	8.1	0.290	Poulier et al. (2014)

LOD limit of detection, LOQ limit of quantification

^aDCPMU: 1-(3,4-dichlorophenyl)-3-methylurea/DCPU: 3,4-dichlorophenyl urea/DEA: desethyl atrazine/DET: desethyl terbutylazine/DIA: desisopropyl atrazine

^bData from: MINADER (Ministry of Agriculture and Rural Development of Cameroon) and CSP (Sahelian Pesticide Committee)

^cData from: Pesticide Properties Database (PPDB 2011)

extraction, each water sample was fortified with 50 µL of atrazine-d5 (1 mg/L acetone). The samples were passed through the cartridges. Before elution, the cartridges were dried under vacuum for 1 h. Analytes were recovered by eluting the cartridges with 8 mL of acetonitrile at a flow rate of 3 mL/min. After concentration under a gentle stream of nitrogen, final extracts (1.5 mL) were spiked with 150 µL of the internal standard simazine d-5 (1 mg/L acetonitrile) and analyzed by HPLC-MS/MS.

Instrumentation and analysis

Extracts were analyzed with an Alliance HPLC system (Waters Series 2695). The stationary phase is a Kinetex reverse phase C18 (100 mm × 4.6 I.D × 260 Å, Phenomenex). The mobile phase is composed of Milli-Q and acetonitrile, both with 0.05% formic acid, at a constant flow rate of 0.4 mL/min. The gradient was programmed so the proportion of acetonitrile increased from 60 to 100% in 10 min followed by stabilization for 2 min, before returning to initial conditions. This system was coupled with a triple quadrupole mass spectrometer Micromass Quattro micro API (Waters) fitted with an ESI source operating in positive ion mode. Argon was used as collision gas. The multiple reaction monitoring mode was then used for the ion specific acquisition.

Analytical results were exploited with MassLynx software from Waters. Its Quantlynx interface enables the quantification of the targeted substances. Analytical parameters are presented in [Supplementary Material](#).

Quality assurance/quality control

The linearity, LOQs and LODs, precision, and accuracy of the analytical methods were carefully validated. The LODs were calculated as $3 \times Sy/x/b$ and the LOQs as $10 \times Sy/x/b$, where Sy/x is the residual standard deviation and b is the slope of the matrix calibration curves. The LODs and LOQs obtained by HPLC/MS (analytical LOD and LOQ expressed on µg/L) as well as LOD and LOQ in grab water sample (ng/L) are listed in [Table 2](#). LODs and LOQs for the calibration curves of all selected pesticides were prepared for each analytical campaign obtaining $R^2 > 0.99$.

The mean recovery rate in the synthetic water solution spiked with the 32 compounds under study ([Table 2](#)) was 69%, with the highest recovery for simazine (101%) and the lowest for DCPMU (19%). Flazasulfuron, terbuthylazine hydroxy, and simazine hydroxy were not recovered.

A certificated reference material (WaR™ Pollution Nitrogen Pesticides, Lot No. P246-674) from the ERA Waters Company (Golden, USA) was used to determine the pesticide recoveries in the water samples. The reference material was a water solution composed of 24 pesticides including the 6 pesticides selected in our study (alachlor, atrazine,

DEA, DIA, metolachlor, and simazine). The concentrations of pesticides in the reference material ranged from 3.37 to 16.80 µg/L. The recovery yields and variation coefficients were $108 \pm 4\%$ (atrazine), $78 \pm 4\%$ (alachlor), $61 \pm 3\%$ (DEA), $58 \pm 3\%$ (DIA), $110 \pm 2\%$ (metolachlor), and 79 ± 2 (simazine) after solid-phase extraction (HLB) and HPLC/MS analysis ($n = 9$) of the water sample of the reference material using our laboratory method.

The mean extraction recoveries with atrazine-d5 were $85 \pm 10\%$ for the grab samples ($n = 70$ samples) and $90 \pm 11\%$ for the passive samples ($n = 32$ samples). The mean variation coefficient with the internal standard simazine-d5 was $17 \pm 5\%$ for all the HPLC/MS injections ($n = 305$ injections).

Concentration of pesticides in the water over the POCIS deployment period

Accumulation of contaminants by passive samplers typically follows first-order kinetics which includes an initial integrative phase followed by curvilinear and equilibrium-partitioning phases. In the linear region of POCIS uptake, the amount of a chemical accumulated in the sampler (M) is described by [Eq. \(1\)](#):

$$M = Cw \cdot Rs \cdot t \tag{1}$$

where Rs is the sampling rate (L/day), Cw is the concentration of the compound in water (ng/L), and t the exposure time (days).

The time-weighted averaged (TWA) concentration in water is calculated with the [Eq. \(2\)](#):

$$Cw = \frac{Md - Mo}{Rs \cdot t} \tag{2}$$

with

- Cw the concentration of pesticide in water (ng L⁻¹)
- Md mass of accumulated pesticides (ng)
- Mo mass of compounds in initial receiving phase (ng)
- Rs sampling rate (L day⁻¹) ([Table 2](#))
- t duration of POCIS deployment (days)

POCIS sampling rates ([Table 2](#)) were determined in laboratory conditions for each compound ([Ibrahim et al. 2012, 2013](#)). The quantities of pesticides that accumulated in POCIS were converted into nanograms per liter with pesticide sampling rates. For each pesticide, the sampling rate was determined by dividing the slope of the linear regression curve by the mean aqueous concentration of the selected compounds over a 15-day period of exposure. For the compounds whose sampling rates were not determinate in our laboratory, Rs values (also determined in laboratory conditions) were taken from the literature ([Ahrens et al. 2015; Desgranges 2015; Greenwood et al. 2007; Poulier et al. 2014](#)). As they depend

on environmental conditions such as flow, temperature, pH, organic matter, and biofouling (Charlestra et al. 2012; Yabuki et al. 2016), Rs makes it possible to calculate semi-quantitative concentrations of pesticides in water and to compare the relative levels of contamination between sites.

Physical-chemical measurements

The general water quality parameters (pH, conductivity, dissolved oxygen and temperature) were measured in situ with Hach HQ40d multi-parameter probes during the March/April 2015 campaign and with YSI Professional Plus in the October/November 2015 and June/July 2016 campaigns at the same time as each grab sampling of water for pesticide analysis.

Statistical analyses

R software (R Core Team 2017, “<https://www.r-project.org/>”) was used for Spearman’s rank-order correlation with a p value < 0.05.

Ecological risk assessment

The ecological risk quotient (RQ) was calculated according to OCDE and European guidelines for diuron and atrazine. The RQ was calculated as a chronic toxicity test on three representative trophic levels: algae (*Scenedesmus quadricauda* and green algae), an aquatic invertebrate (*Daphnia magna*) and a fish species (*Oncorhynchus mykiss*). The non-observed effect concentration (NOEC) of each pesticide considered was obtained from the Pesticide Properties Database of the University of Hertfordshire (<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>). NOEC corresponded to chronic 21 days exposure for *D. magna* and *O. mykiss*, and the median efficient concentration (EC50) of an acute 72 h exposure was used for algae. The effects studied were growth inhibition (algae), immobilization (*D. magna*) and survival (*O. mykiss*). A safety factor of 1000 was applied to calculate the predicted non-effect concentration (PNEC) in order to consider the inherent uncertainty in the obtained laboratory toxicity data (Eq. 3)

$$\text{PNEC} = \frac{\text{NOEC}}{1000} \quad (3)$$

The RQ was calculated using Eq. 4 with the measured environmental concentration (MEC) of the grab samples ($\mu\text{g/L}$). For each sample, the highest concentration measured during the considered campaign defined the MEC (worst-case scenario).

$$\text{RQ} = \frac{\text{MEC}}{\text{PNEC}} \quad (4)$$

Ecological risk assessment (ERA) was conducted at the urban sites sampled throughout the three campaigns (Mfoundi1, Mfoundi2, Mfoundi3, Mfoundi4, and Biyeme1) and at the peri-urban site Méfou4 that corresponds to the outlet of the upstream Méfou sub-watershed. Atrazine and diuron were the two herbicides selected for the ERA because they were the main pesticides identified by the contamination diagnosis. Their maximum concentrations in each campaign determined the measured environmental concentration (MEC), thus representing a worst-case scenario.

Results and discussion

Contamination of surface waters of the Méfou watershed by herbicides, fungicides, and insecticide

Herbicides, fungicides, and insecticide in the water samples

Taken together (all sites and all campaigns), a total of 30 pesticides (94%) were at least detected (Fig. 2a). Only the herbicides DET and terbuthylazine were never detected. Twenty-four pesticides (75%) were quantified at least once. The herbicides DEA, flazasulfuron, propyzamide, simazine hydroxy (degradation product of simazine), terbuthylazine hydroxy (degradation product of terbuthylazine), and the fungicide prochloraz were never quantified (Fig. 2b).

Quantification frequencies differed between grab sampling and POCIS (Fig. 2b). To demonstrate the complementarity of the sampling tools, we selected sites sampled in all the three campaigns using both grab and passive methods: the outlet of Mfoundi basin (Mfoundi4), Biyeme River site (Biyeme1), and the outlet of the upper Méfou River (Méfou4). POCIS allowed quantification of more compounds than grab sampling: the herbicides oxadixyl, linuron, prosulfocarb and DIA, and the fungicides tebuconazole and azoxystrobin. These compounds were not detected by grab sampling. The fungicide dimetomorph was quantified by grab sampling but not with POCIS (Fig. 2b).

Quantified, detected, and undetected pesticide frequencies differed according to the sampling period and type (Table 3). In all the campaigns, POCIS always enabled quantification of more compounds than grab sampling, with quantification percentages ranging from 28 to 72% versus 9 to 53% for grab sampling. The highest proportion of compounds was quantified in the March/April 2015 campaign (quantification frequencies 53–72%). Smaller proportions of compounds were quantified in the two other campaigns (quantification frequencies 9–31%).

Grab and POCIS sampling were complementary tools to monitor contamination of surface water by pesticides. Passive sampling is recommended water policy in the European

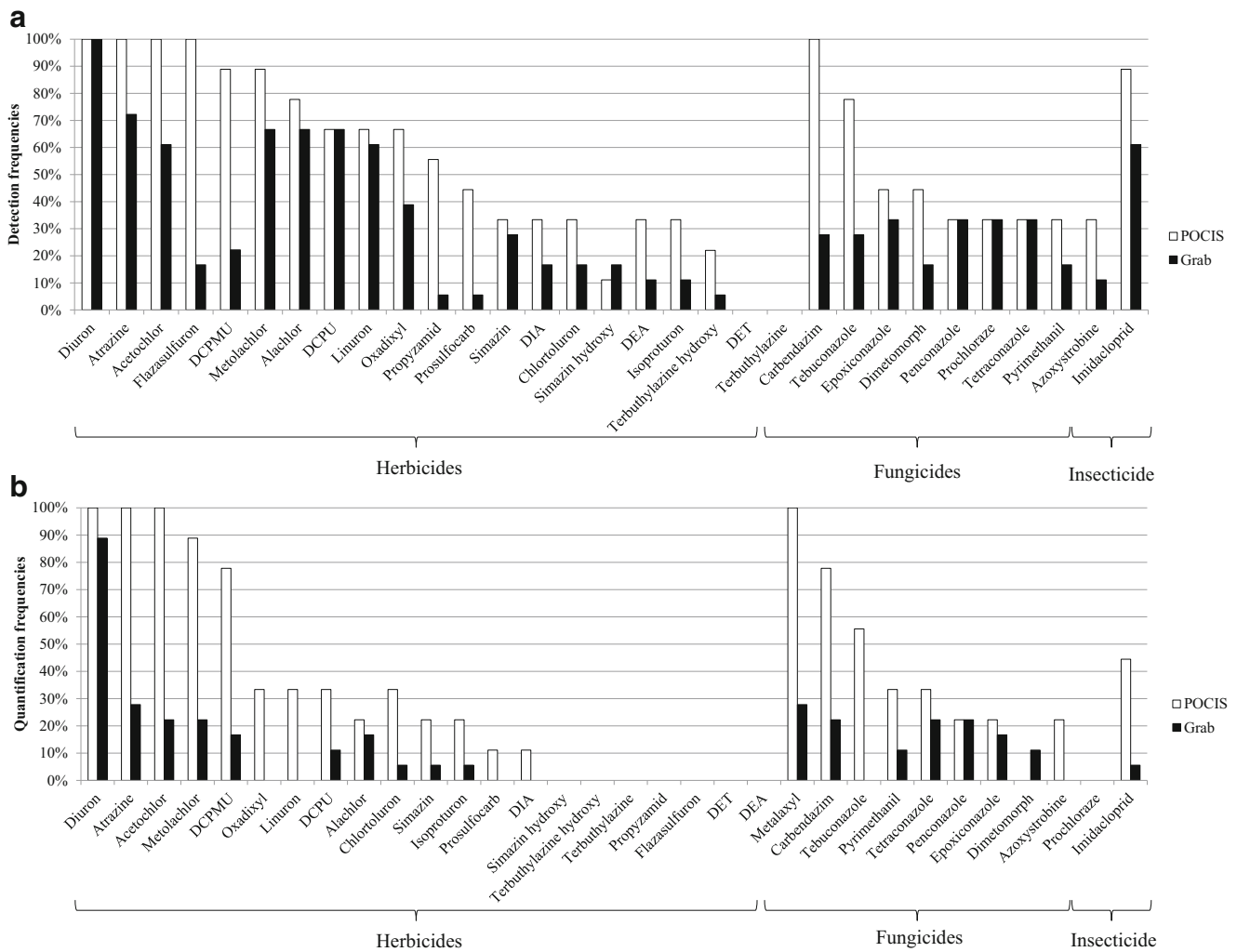


Fig. 2 Detection (a) and quantification (b) frequencies of targeted herbicides, fungicides, and insecticide at the Biyeme1, Mfoundi4, and Méfou4 sites sampled by grab and/or passive sampling during the three sampling campaigns in 2015 and 2016

Commission Guidance Document (EC Guidance document no. 19) and in Directive 2013/39/EU (EU 2013) for priority substances as a complementary method to improve the quality of the assessment. According to previous studies, for a representative diagnosis of pesticide occurrence, they should be used as a complement to grab sampling (Dworak et al. 2005; Miège et al. 2015; Poulier et al. 2014).

POCIS concentrations were in good agreement with average concentrations of pesticides in water (Criquet et al. 2017). The mean Rs of the compounds targeted in the present study was 0.265 L/day. Several pesticides have a lower Rs, ranging from 0.133 L/day (DEA) to 0.195 L/day (propyzamide). Four compounds in particular have a very low Rs (DIA 0.068 L/day, prochloraz 0.080 L/day, prosulfocarb 0.071 L/day), so their concentrations (DIA, prosulfocarb) may have been underestimated. On the contrary, dimetomorph has a high Rs (0.395 L/day) and was not quantified by POCIS but was quantified with grab sampling.

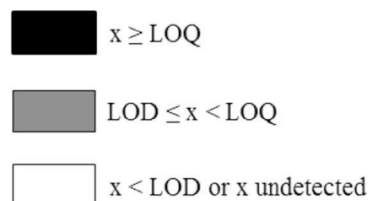
The use of POCIS made it possible to compare the pesticide TWA concentration between sampling sites in an urban environment in tropical conditions (median water temperature 22–27 °C and intense rainfall) and between periods whereas grab sampling in nanograms per liter makes it possible to acquire “snapshots” of pesticide contamination between sampling periods and to compare these values with data in the literature and with water quality norms.

Levels of pesticide contamination of water samples

The pesticides with quantification frequencies greater than 20% in both passive and grab sampling were the four herbicides diuron (89–100%), atrazine (28–100%), acetochlor (22–100%), and metolachlor (22–89%) and the four fungicides metalaxyl (28–100%), carbendazim (22–78%), tetraconazole (22–33%), and penconazole (22%) (Fig. 2b). Of these, diuron and atrazine had the highest concentrations (Tables 4 and 5). In

Table 3 Percentages of quantified, detected, and undetected pesticides according to each sampling tool and each sampling campaign (Data: common grab and passive sampling sites: Biyeme1, Mfoundi4, Méfou4)

	March/April 2015	Oct./November 2015	June/July 2016
Passive sampling			
Grab sampling			



Black represents the proportion of pesticides above LOQ; gray represents the proportion of pesticides above LOD and white represents pesticides under LOD or undetected. The LODs and LOQs displayed in Table 2 were used for calculation

grab samples, diuron concentrations ranged from 8 ± 2 to $13,893 \pm 3209$ ng/L and atrazine concentrations from 9 ± 1 to 461 ± 157 ng/L. DCPMU and DCPU degradation products of diuron were also quantified (17–78 and 11–33%, respectively) with concentrations ranging from 5 ± 2 to 11 ± 5 ng/L. Detection frequencies of DEA and DIA, two degradation products of atrazine, ranged from 11 to 33%. Mean concentrations of the other pesticides in each campaign reached a maximum of 159 ng/L: acetochlor (30 ± 7 ng/L), metolachlor (17 ± 4 ng/L), carbendazim (19 ± 13 ng/L), metalaxyl (16 ± 1 ng/L), penconazole (159 ± 151 ng/L), and tetraconazole (5 ± 2 ng/L).

With grab sampling, the highest concentrations of the two main pesticides (atrazine and diuron) were measured in the urban area on March 11 (Fig. 3). Water sampled at the same sites 3 weeks later (on March 31) had lower concentrations of diuron, which ranged from 77 ± 13 to 213 ± 20 ng/L, and of atrazine, which ranged from 19 ± 3 to 42 ± 9 ng/L. In the other campaigns, diuron concentrations ranged from 50 ± 8 to 874 ± 54 ng/L in October/November 2015 and from 29 ± 4 to 141 ± 7 ng/L in June/July 2016. Atrazine concentrations ranged from the detection limit to 27 ± 2 ng/L in October/November 2015 and ranged from the LOD to 9 ± 1 ng/L in

June/July 2016. These two campaigns were conducted during the long rainy season and at the end of the short rainy season/beginning of the short dry season. However, two high peaks of diuron were measured at Mfoundi2 (809 ± 70 ng/L) and Mfoundi4 (874 ± 54 ng/L) that could be linked to point contamination.

The same observations were made concerning POCIS TWA concentrations. Diuron reached 369 ± 169 ng/L with a mean concentration of 145 ± 10 ng/L in March/April 2015. During the two other campaigns, mean TWA concentrations were 9 ± 12 ng/L (peri-urban area) and 52 ± 10 ng/L (urban area) in October/November 2015; mean TWA concentrations were 24 ± 29 ng/L (peri-urban area) and 63 ± 29 ng/L (urban area) in June/July 2016. Atrazine reached 38 ± 13 ng/L with a mean of 14 ± 7 ng/L in March/April 2015. The mean concentration of atrazine in the other campaigns ranged from 3 ± 1 to 6 ± 0.5 ng/L.

Variations in pesticide contamination

Instream pesticide concentrations can be influenced by the period and intensity of the rainfall. Heavy rainfall can drain pesticides from where they are applied and cause a first flush

Table 4 Minimum, maximum, mean concentrations (ng/L; *n* = 6 injections), and detection and quantification frequencies (according analytical LODs and LOQs of Table 2) of the 32 targeted pesticides in grab samples (sampling is detailed Table 1). FQ: quantification frequency; FD: detection frequency

Pesticide	March/April 2015					October/November 2015									
	Urban		Peri-urban			Urban									
	Min (ng/L)	Max (ng/L)	Mean	FQ (%)	FD (%)	Min (ng/L)	Max (ng/L)	Mean	FQ (%)	FD (%)	Min (ng/L)	Max (ng/L)	Mean	FQ (%)	FD (%)
Herbicides															
Acetochlor	7.6	14.1	10.9	70	100				0	50	20.5	35.1	28.6	30	100
Alachlor	45.6	55.0	503	20	100				0	100	12.9	16.8	14.8	20	100
Atrazine	18.7	460.7	139.1	60	60				0	50	16.9	27.1	23.0	40	100
Chlortoluron	17	8.9	5.5	40	50				0	50				0	10
DCPMU	7.9	11.0	91	70	70				0	50				0	0
DCPU				0	10				0	50				0	100
DEA				0	20				0	50				0	0
DET				0	0				0	0				0	0
DIA				0	70				0	50				0	0
Diuron	77.3	13,893.5	1628.8		100	8.4	8.4		50	100	50.0	873.5	283.7	100	100
Flazasulfuron				0	30				0	100				0	10
Isoproturon	1.2	1.2		10	20				0	50				0	0
Linuron	15.9	15.9		10	100				0	50				0	100
Metolachlor	11.1	24.4	17.1	100	100				0	100				0	100
Oxadixyl				0	0				0	50				0	100
Propyzamide				0	10				0	50				0	0
Prosulfocarb				0	0				0	50				0	0
Simazine	4.7	4.7		10	50				0	50				0	0
Simazine hydroxy				0	40				0	50				0	0
Terbuthylazine				0	0				0	0				0	0
Terbuthylazine hydroxy				0	0				0	50				0	0
Fungicides															
Azoxystrobin				0	60				0	50			1	0	0
Carbendazim	5.5	49.9	18.8	100	100				0	50				0	0
Dimetomorph	6.2	16.3	10.6	60	60				0	50				0	0
Epoxiconazole	2.3	4.5	3.8	50	80				50	100				0	0
Metalaxyl	7.6	16.7	11.2	80	100				0	100				0	100
Penconazole	3.9	46.9	19.6	30	80	39.4	39.4		50	100	69.5	333.1	158.9	30	30
Prochloraze				0	100				0	100				0	0
Pyrimethanil	2.2	7.1	5.0	50	60				0	50				0	0
Tebuconazole				0	100				0	50				0	0
Tetraconazole	1.7	8.9	4.9	90	100	2.8	2.8		50	100				0	0
Insecticide															
Imidacloprid	28.1	77.1	52.6	20	70				0	50				0	100

Table 4 (continued)

Pesticide	October/November 2015					June/July 2016									
	Peri-urban					Urban					Peri-urban				
	Min (ng/L)	Max (ng/L)	Mean	FQ (%)	ED (%)	Min (ng/L)	Max (ng/L)	Mean	FQ (%)	FD%	Min (ng/L)	Max (ng/L)	Mean	FQ (%)	FD (%)
Acetochlor	20.3	40.4	30.4	100	100				0	0				0	0
Alachlor	10.6	12.7	11.7	100	100				0	0				0	0
Atrazine				0	100	8.7	8.7		10	80				0	40
Chlortoluron				0	0				0	0				0	0
DCPMU				0	0				0	20				0	10
DCPU				0	100	5.2	7.8	6.5	40	100				0	90
DEA				0	0				0	0				0	0
DET				0	0				0	0				0	0
DIA				0	0				0	0				0	0
Diuron	13.5	15.5	14.5	100	100	29.4	140.6	94.5	100	100	9.0	72.8	39.2	50	80
Flazasulfuron				0	0				0	10				0	0
Isoproturon				0	0				0	0				0	0
Linuron				0	100				0	0				0	0
Metolachlor				0	100				0	10				0	0
Oxadixyl				0	100				0	0				0	0
Propyzamide				0	0				0	0				0	0
Prosulfocarb				0	0				0	0				0	0
Simazine				0	0				0	0				0	0
Simazine hydroxy				0	0				0	0				0	0
Terbuthylazine				0	0				0	0				0	0
Terbuthylazine hydroxy				0	0				0	0				0	0
Fungicides															
Azoxystrobin				0	0				0	0				0	0
Carbendazim				0	0				0	0				0	0
Dimetomorph				0	0				0	0				0	0
Epoxiconazole				0	0				0	0				0	0
Metalaxyl				0	100	16.1	16.1		10	90	4.0	10.9	7.0	30	40
Penconazole				0	0	49.6	49.6		10	10				0	0
Prochloraze				0	0				0	0				0	0
Pyrimethanil				0	0				0	0				0	0
Tebuconazole				0	0				0	0				0	0
Tetraconazole				0	0				0	0				0	0
Insecticide															
Imidacloprid				0	0				0	50				0	0

Table 5 Minimum, maximum, mean concentrations (ng/L; *n* = 6 injections), and detection and quantification frequencies (according analytical LODs and LOQs of Table 2) of the 32 targeted pesticides in POCIS samples (sampling is detailed Table 1). FQ: quantification frequency; FD: detection frequency

Pesticide	March/April 2015										October/November 2015					
	Urban					Peri-urban					Urban					
	Min (ng/L)	Max (ng/L)	Mean	FQ (%)	FD (%)	Min (ng/L)	Max (ng/L)	Mean	FQ%	Min (ng/L)	Max (ng/L)	Mean	FQ (%)	FD (%)	Min (ng/L)	
Herbicides																
Acetochlor	3.6	12.6	8.1	100	100	1.0	1.0		100	100	3.3	6.3	5.2	100	100	
Alachlor	2.5	5.2	3.9	100	100				0	100				0	100	
Atrazine	3.2	38.6	20.9	100	100	1.6	1.6		100	100	5.1	6.1	5.6	100	100	
Chlortoluron	0.4	1.0	0.7	100	100	0.5	0.5		100	100				0	0	
DCPMU	14.6	17.2	15.9	100	100	1.1	1.1		100	100	9.9	10.8	10.4	100	100	
DCPU	2.3	3.5	2.9	100	100				0	0				0	100	
DEA				0	50				0	0				0	0	
DET				0	0				0	0				0	0	
DIA	4.5	4.5		50	100				0	100				0	0	
Diuron	57.3	369.4	213.4	100	100	8.5	8.5		100	100	28.2	89.3	52.0	100	100	
Flazasulfuron				0	100				0	100				0	100	
Isoproturon	2.7	2.7		50	100	0.7	0.7		100	100				0	0	
Linuron	1.4	3.1	2.3	100	100	1.1	1.1		100	100				0	100	
Metolachlor	5.3	15.7	10.5	100	100	1.5	1.5		100	100				100	100	
Oxadixyl	1.4	3.2	2.3	100	100	2.3	2.3		100	100				0	100	
Propyzamide				0	50				0	100				0	100	
Prosulfocarb	0.4	0.4		50	100				0	100				0	0	
Simazine	0.6	0.7	0.6	100	100				0	100				0	0	
Simazine hydroxy				0	0				0	0				0	0	
Terbuthylazine				0	0				0	0				0	0	
Terbuthylazine hydroxy				0	100				0	0				0	0	
Fungicides																
Azoxystrobin	2.7	3.1	2.9	100	100				0	100				0	0	
Carbendazim					100	100	2.3	2.3		100	100	2.7	13.8	6.5	100	100
Dimetomorph				0	0				0	0				0	33	
Epoxiconazole	0.1	0.1		100	100				0	100				0	0	
Metalaxyl	5.0	6.5	5.7		100	100	6.3	6.3		100	100	2.4	5.1	4.0	100	100
Penconazole	0.4	0.7	0.5	100	100				0	100				0	0	
Prochloraze				0	100				0	100				0	0	
Pyrimethanil	0.4	0.6	0.5	100	100	0.3	0.3		100	100				0	0	
Tebuconazole	3.8	5.6	4.7	100	100	0.6	0.6		100	100	1.0	1.0		67	67	
Tetraconazole				0	0	1.4	1.4		100	100				0	0	
Insecticide																
Imidacloprid	3.9	6.3	5.1	100	100	0.0	0.0		0	100	2.2	4.8	3.5	67	100	

Table 5 (continued)

Pesticide	October/November 2015					June/July 2016									
	Peri-urban					Urban					Peri-urban				
	Max (ng/L)	Mean	FQ (%)	FD (%)	Min (ng/L)	Max (ng/L)	Mean	FQ (%)	FD (%)	Min (ng/L)	Max (ng/L)	Mean	FQ (%)	FD (%)	
Herbicides															
Acetochlor	2.1	3.0	2.7	100	100	4.1	74	6.1	100	100	0.5	4.3	2.0	60	60
Alachlor				0	100				0	67				0	0
Atrazine	0.4	6.4	3.7	100	100	2.2	4.0	3.1	100	100	1.5	43	2.7	60	60
Chlortoluron				0	0				0	0				0	0
DCPMU	7.8	7.8		25	75	6.2	15.0	10.9	100	100	2.3	11.0	6.6	40	80
DCPU	3.6	3.6		25	100	2.0	3.3	2.7	67	67	0.8	1.3	1.1	40	60
DEA				0	0				0	33				0	80
DET				0	0				0	0				0	0
DIA				0	0				0	0				0	0
Diuron	0.6	25.5	8.6	100	100	30.7	84.5	63.2	100	100	2.6	66.5	24.4	80	100
Flazasulfuron				0	100				0	67				0	40
Isoproturon				0	0				0	0				0	0
Linuron				0	100	1.5	1.5		33	33				0	0
Metolachlor	1.1	1.7	1.4	50	50	0.1	1.7	1.0	100	100	1.0	1.0		20	20
Oxadixyl				0	100				0	0				0	0
Propyzamide				0	100				0	0				0	40
Prosulfocarb				0	0				0	33				0	20
Simazine				0	0				0	0	0.7	0.7		20	20
Simazine hydroxy				0	0				0	33				0	40
Terbuthylazine				0	0				0	0				0	0
Terbuthylazine hydroxy				0	0				0	0				0	0
Fungicides															
Azoxystrobin				0	0				0	0				0	0
Carbendazim	1.8	1.8		25	50				100	100	3.6	5.7	4.7	40	60
Dimetomorph				0	50				0	67				0	40
Epoxiconazole				0	0				0	33				0	20
Metalaxyl.	4.0	8.0	6.4	100	100	2.2	6.3	4.6	100	100	2.8	5.5	4.4	80	100
Penconazole				0	0				0	33				0	20

Table 5 (continued)

Pesticide	October/November 2015				June/July 2016									
	Peri-urban		Urban		Peri-urban		Urban							
	Max (ng/L)	Mean	FQ (%)	FD (%)	Min (ng/L)	Max (ng/L)	Mean	FQ (%)	FD (%)	Min (ng/L)	Max (ng/L)	Mean	FQ (%)	FD (%)
Prochloraze				0	0				0	0				0
Pyrimethamil				0	0				0	33				0
Tebuconazole	0.6	0.6	25	25	25	2.3	2.5	2.4	67	100	2.2	2.2	20	60
Tetraconazole			0	0	0				0	0				0
Insecticide														
Imidacloprid			0	50	50				0	67	2.5	6.8	4.0	60
														80

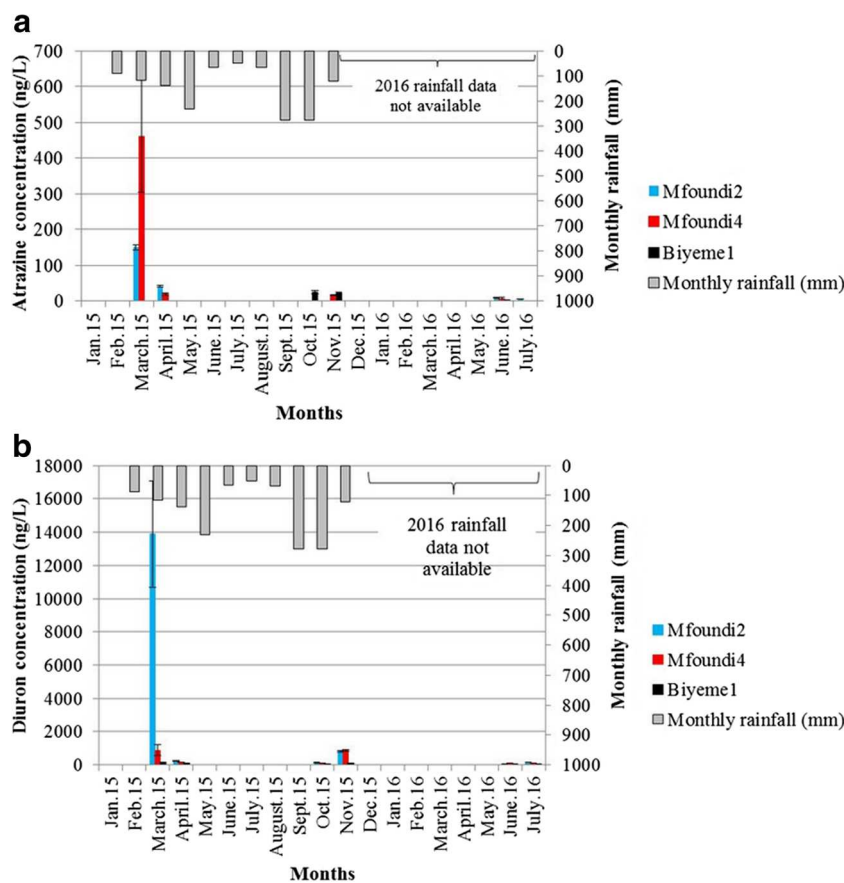
effect i.e., a peak of contamination. After this phenomenon, concentrations may be diluted by an increase in flow (Palma et al. 2004). In the present study, samples were collected under rainy climatic conditions. Daily rain data are currently available for the year 2015. Rainfall events occurred 3 days before the March 11 samplings, when the recorded rainfall for the 3 days was 27.2, 1, and 3.4 mm, respectively (Fig. 3). These rainfall events followed 8 days without rain at the end of the long dry season that lasts from December to February. No rain fell in January 2015, but nine rainfall events occurred in February 2015, with a maximum of 39.8 mm. These rainfall events marked the beginning of the short rainy season that lasts from March to May. This rain may have drained pollutants from crops and soils in the form of runoff and could explain why the highest pesticide concentrations were found on samples taken on March 11. The next rainfall event lasted for several days between March 11 and March 31 and could have diluted pollutants instream (Masiá et al. 2013).

The ubiquity and the high concentrations of diuron are evidence for diffuse contamination of the Mfoundi River. The highest peak (13,894 ± 3209 µg/L) measured in one sample in March 2015 might correspond to point contamination, compared to the other lower concentrations. More frequent supplementary sampling is needed for a complete understanding of variations in pollutants over time. Atmospheric monitoring of pesticides by Isogai et al. (2016) demonstrated higher organochlorine pesticide concentrations in the rainy season (June–August 2012) in Cameroon and in particular in Yaoundé. These authors’ hypothesis suggests that pesticides inputs are higher in the rainy season. However, with grab sampling, the highest concentrations were measured at the beginning of the short rainy season (March) and later diluted in streams following heavier rainfall.

Water pesticide contamination in the international context

Because of their biological effect on living organisms and their potential impacts on ecosystems, pesticides have been classified as hazards by the WHO (Organization and Safety 2010). Environmental concentrations of pesticides are consequently monitored and regulated in several countries across the world (IUPC 2003). Among the eight pesticides selected in this study, the herbicides (acetochlor, atrazine, diuron, metolachlor) and one fungicide (penconzaole) are classified as slightly hazardous (class III). Carbendazim is classified as “unlikely to present acute hazard in normal use” (class U). Tetraconazole is classified as moderately hazardous (class II). Cameroon has no specific guidelines on pesticide concentrations, so national and international guidelines on water quality standards can be used as references. Atrazine and metolachlor do not exceed the maximum acceptable concentration of

Fig. 3 Atrazine (a) and diuron (b) concentrations (ng/L) in grab samples taken in the three sampling campaigns ($n = 6$) and associated rainfall data (mm)



1.8 and 7.8 $\mu\text{g/L}$ respectively in Canada (CCME 2014). In the European Water Framework guidelines, the European Environmental Quality Standard Annual Mean for freshwater is 0.600 $\mu\text{g/L}$ for atrazine and 0.200 $\mu\text{g/L}$ for diuron. Diuron exceeded these guidelines in 60% of the grab samples in March/April 2015 and in 30% of grab samples in October/November 2015.

Pesticides have been monitored all over the world (Sousa et al. 2018), and herbicides are the main compounds detected. In particular, urea (diuron and its degradation products) and triazine (atrazine) herbicides are frequently quantified (Herrero-Hernández et al. 2017; Mac Loughlin et al. 2017; Ryberg and Gilliom 2015). In Africa, levels of pesticide contamination reported in previous research are in the same range as those found in the present study and mainly focused on non-polar compounds ($\log K_{ow}$ of 3 up to 6.91) in the agricultural environment. Water organochlorine pesticides were monitored in Botswana (Mmualefe et al. 2009), Ethiopia (Teklu et al. 2016), Mali (Berthe Dem et al. 2007), Nigeria (Okoya et al. 2013), and South Africa (Dalvie et al. 2003) in agricultural environments. The main pesticide concentrations in surface waters in Botswana ranged from 2.4 $\mu\text{g/L}$ (4,4'-DDD) to 61.4 $\mu\text{g/L}$ (HCB) (Mmualefe et al. 2009). In

irrigated vegetable crop systems and floriculture areas in Ethiopia, the majority of organochlorine pesticides searched for were not detected in surface waters, except heptachlor epoxide B (115 ng/L) and α -chlordane (192 ng/L) in river samples and γ -chlordane (10,100 ng/L) and β -HCB (2720 ng/L) in downstream irrigation systems (Teklu et al. 2016). In cotton-growing areas in Mali, lindane, endosulfan I, endosulfan II, endosulfan sulfate, dieldrin and p,p' -DDD, p,p' -DDE were detected and atrazine was quantified (1400 ng/L) in surface waters (Berthe Dem et al. 2007). In the cocoa producing area of Nigeria, dieldrin ranged from nd to 1510 ng/L (Okoya et al. 2013). Also, in Nigeria, higher concentrations of organochlorine pesticides were measured in agricultural land in the vicinity of Lagos Lagoon (chlordane, endosulfan, HCB, dieldrin, aldrin; range 1–966 ng/L) than in rivers in urban Lagos (Adeyemi et al. 2011). In South Africa, endosulfan regularly exceeded the European Drinking Water Standard of 0.1 $\mu\text{g/L}$ in sub-surface drain and dam sites (Dalvie et al. 2003). The same conclusion was reached for organochlorine pesticide contamination of the Kikavu River in Tanzania (Hellar-Kihampa 2011).

In a previous study, Anderson et al. (2014) also employed passive samplers made of low-density polyethylene tubing to

monitor a wide range of non-polar pesticides but not polar compounds which was the case in our study. The concentrations reported by these authors were in the range of few nanograms per liter for the non-polar compounds, mostly DDT and permethrins, in the agricultural watersheds of the Niger and Senegal rivers. However, the methods often used to assess pesticide concentrations only measure freely dissolved chemicals, whereas—depending on their octanol-water partition coefficient—some of the compounds are bound on soil and sediment particles.

This is thus one of the first studies to highlight the occurrence of polar to moderate polar pesticides ($\log K_{ow}$ comprised between -0.06 and 4.14) in an urban and peri-urban environment in sub-Saharan Africa (Sousa et al. 2018).

Urban agriculture as the origin of pesticide contamination

A proportion of applied pesticides can be transferred to other environmental compartments, i.e., the air, soil, and water via processes such as volatilization, wet and dry deposition, and runoff. Depending on the land use, and on soil and pesticide properties, pesticides can be adsorbed by soil particles then transported to surface waters by runoff (Chen et al. 2017; Fairbairn et al. 2016; Jorgenson et al. 2013; Mast et al. 2007; Smernik and Kookana 2015). Once in the water column, pesticide properties (solubility, volatilization, polarity, adsorption, rate and mode of degradation) interact with abiotic and biotic conditions that thus influence their environmental distribution and fate (Dumas et al. 2017; Huang et al. 2016). According to their octanol/water partition coefficient (K_{ow}), the pesticides selected in our study are rather polar, that is, ranging from 0.57 (imidacloprid) to 3.70 (tebuconazole), except for acetochlor (4.14) and are thus more likely to occur in the water phase than to accumulate in the sediment. Persistence in the environment of each pesticides is a function of their susceptibility to degradation, either physical-chemical or biological and to sequestration in other compartments (i.e., adsorption to suspended matters). Some pesticides present low decay rates and can thus be found in the water column several weeks after discharge, while others present a relatively rapid decay. For example, atrazine has a half-life comprised between 335 and 742 days through photolysis and hydrolysis (Toxicology Data Network of the U.S. National Library of Medicine) and degrades into DIA and DEA which were detected in samples (detection range 11–33%).

Except for terbuthylazine, the pesticides included in the homologation list in Cameroon were all detected in the samples. Of the eight pesticides with quantification frequencies higher than 20%, atrazine, diuron, metolachlor, carbendazim, and metalaxyl are homologated in Cameroon. Acetochlor, penconazole, and tetraconazole are not homologated in Cameroon or by the Sahelian Pesticide Committee. The presence of these forbidden pesticides in samples could

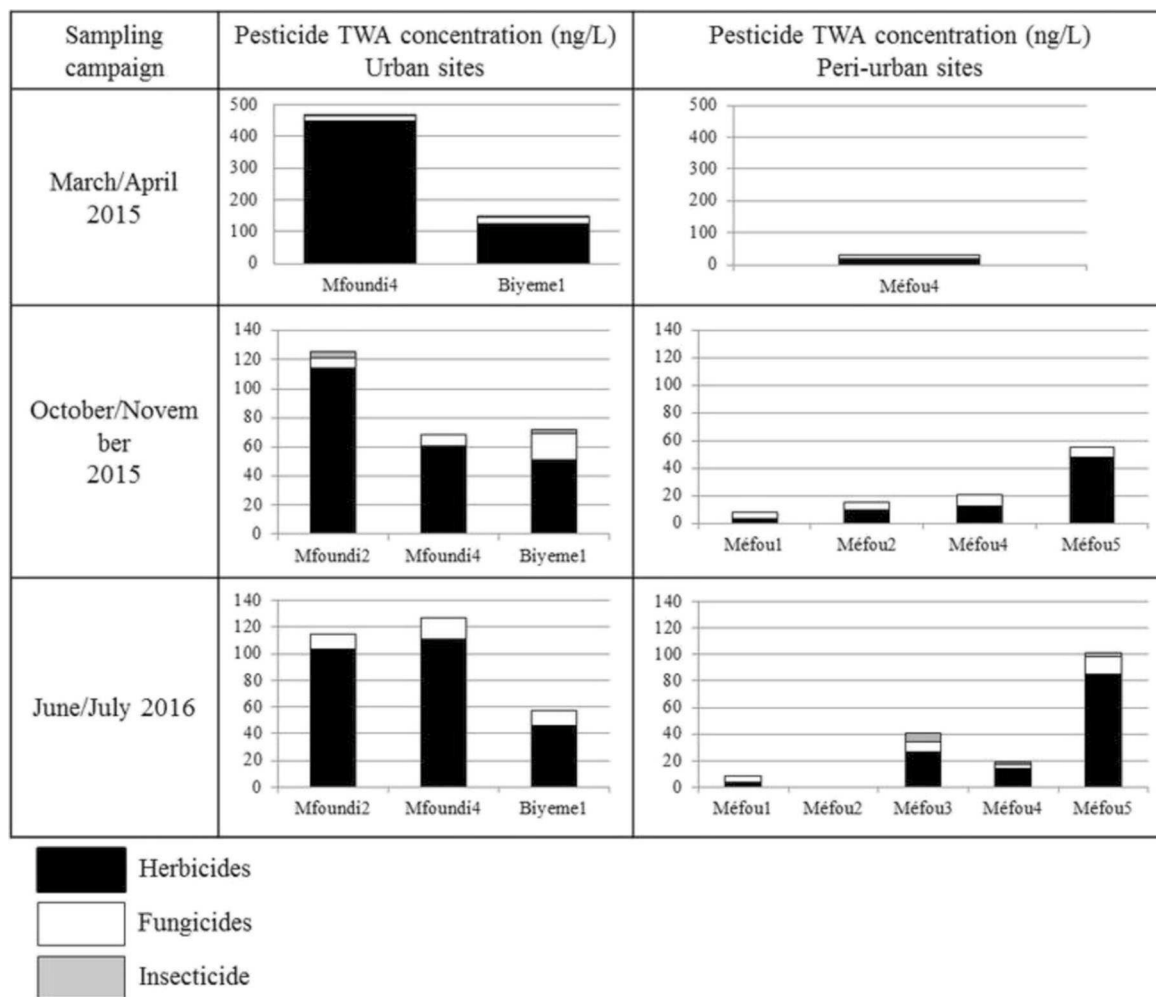
nevertheless be explained by their application on local crops. Acetochlor can be used on vegetables and fruits; penconazole can be applied on fruits and tomatoes in urban and peri-urban agriculture in Yaoundé (PPDB 2011). Moreover, certain practices might lead to over-treatment of crops that then become sources of contamination. Farmers are not always trained in the correct use of pesticides including preparation, handling, spreading, and storage (Mattah et al. 2015; Williamson et al. 2008). Some pesticides may be spread too liberally or disposed of inappropriately thereby creating hazards for both the environment and for consumers. In addition, pesticides forbidden in industrialized countries because of their hazardousness are still circulating. Some are obsolete or their labels do not correspond to the actual active substances inside the packaging (Mansour 2004; Mattah et al. 2015; Mengistie et al. 2015; Ntow et al. 2006; Williamson et al. 2008, Wodageneh 1997). Large amounts of unauthorized pesticides may thus be spread on local crops, thereby explaining their occurrence in surface waters in Yaoundé.

Characterization of pesticide contamination in urban and peri-urban areas

The sum of TWA pesticide concentrations in the urban POCIS samples ranged from 57 ng/L (Biyeme1, June/July 2016) to 467 ng/L (Mfoundi4, March/April 2015) and from 9 ng/L (Méfou1, June/July 2016) to 101 ng/L (Méfou5, June/July 2016) in the peri-urban POCIS samples (Table 6). Thus, urban sites were always more contaminated by pesticides than peri-urban sites with a factor of about four between the maximum concentrations. The urban Mfoundi4 site was the most contaminated by pesticides with TWA concentrations > 100 ng/L. The Méfou River was progressively more contaminated upstream to downstream with a particularly high concentration at Méfou5 where the level was the same as at urban sites (Table 6; Fig. 4). POCIS samples were mainly contaminated by herbicides (45–96%). A higher proportion of fungicides was quantified in peri-urban areas (13–55%) compared to urban area (3–26%). The main fungicides were metalaxyl and carbendazim. In the urban sites, contamination was mainly due to the level of concentration of the herbicides diuron and atrazine. These results suggest a difference in the type of pesticide used in the Mfoundi basin and in the upper Méfou basin.

Medians of in situ physical-chemical measures on the whole sites for the three campaigns and pesticides quantified at least in 40% of POCIS samples (acetochlor, atrazine, carbendazim, diuron, imidacloprid, metalaxyl, metolachlor and tebuconazole) and also the degradation products of diuron (DCPMU, DCPMU) were included to characterize the 18 water samples (Fig. 5). No significant correlations were found between oxygen, pH, temperature, and pesticides. However,

Table 6 Sum of TWA pesticide contamination in nanograms per liter in urban (Mfoundi2, 4 and Biyeme1) and peri-urban (Méfou1 to Méfou5) sites



Black, gray, and white represent herbicides, fungicides, and insecticides, respectively

conductivity values are positively correlated to pesticide amounts ($R_s = 0.72$, p value < 0.05).

The distribution of sites according to pesticides and physical-chemical measures pointed out a difference in the chemical signature of urban and peri-urban site contamination. Urban sites (triangles) were characterized by an important pesticide contamination and greater values of conductivity and oxygen depletion. The Mfoundi4_A sample was an outlier due to its high sum of TWA pesticide concentration on POCIS (467 ng/L), in particular for diuron (369 ± 169 ng/L). Other Mfoundi sites had sum of TWA pesticide concentration ranging from 57 ng/L (Biyeme1_C) to 150 ng/L (Biyeme1_A). Both pesticide concentrations, conductivity, and oxygen saturation values illustrate the anthropogenic contamination of urban sites. In fact, the Mfoundi urban sites had a greater conductivity (range 215–401 μ S/cm) than the Méfou peri-urban sites (range 30–166 μ S/cm) with the exception of Méfou3 with 234 μ S/cm (Fig. 5a). The Mfoundi conductivity

values were in the range of those reported in a previous study conducted in the same basin. The reported increase in conductivity from upstream to downstream was attributed to agricultural (corn, market gardening, fish breeding, pig farming, and slaughterhouses) and domestic (drains, household refuse, laundry) sources of contamination (Nougang et al. 2011). Oxygen saturation was under 50% at the main urban sites (range 18–41%) except for Mfoundi2_C (55%). Increasing conductivity and oxygen depletion were reported to be indicators of mineral and organic pollution, respectively, through anthropogenic inputs in the form of urban wastewater (Hayzoun et al. 2015).

Pesticide TWA concentrations at the Méfou sites ranged from 9 ng/L (Méfou1_C) to 101 ng/L (Méfou5_C). The majority of peri-urban sites on the Méfou River had the lowest conductivity values, between 28 μ S/cm (Méfou1_B) and 166 μ S/cm (Méfou5_C). Méfou3_C differed from the other Méfou sites with a measured conductivity of 234 μ S/cm, in

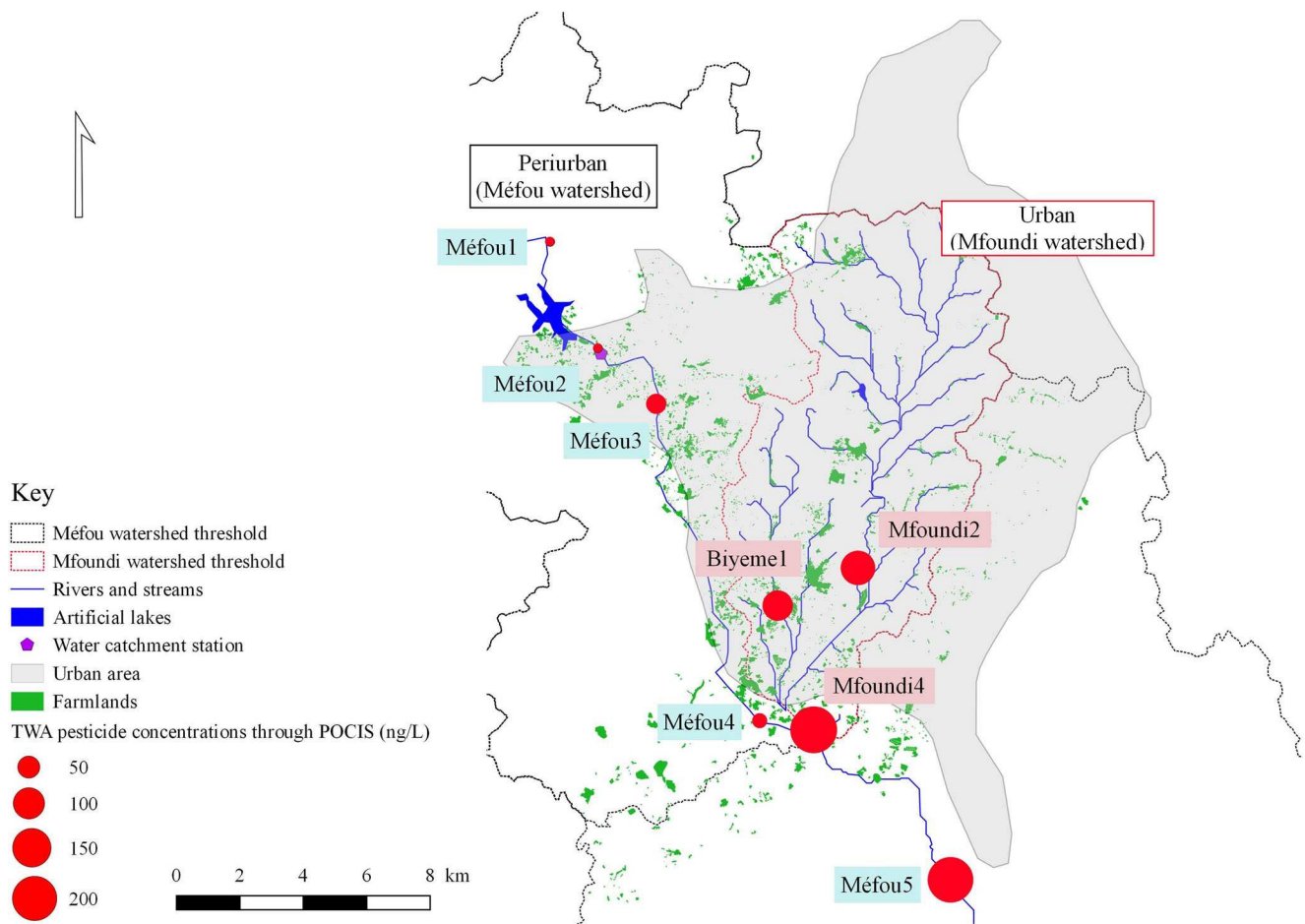


Fig. 4 Overview of pesticide contamination of the Upper Méfou and Mfoundi Rivers. Pie charts represent mean TWA pesticide concentrations (POCIS) over the three campaigns. Data: Open Street Map 2016; Copyright: Perrine Branchet

the same range as urban sites. Measured oxygen saturation (Fig. 5b) ranged from 7% (Méfou4_B) to 89% (Méfou1_C) indicating relatively good water quality.

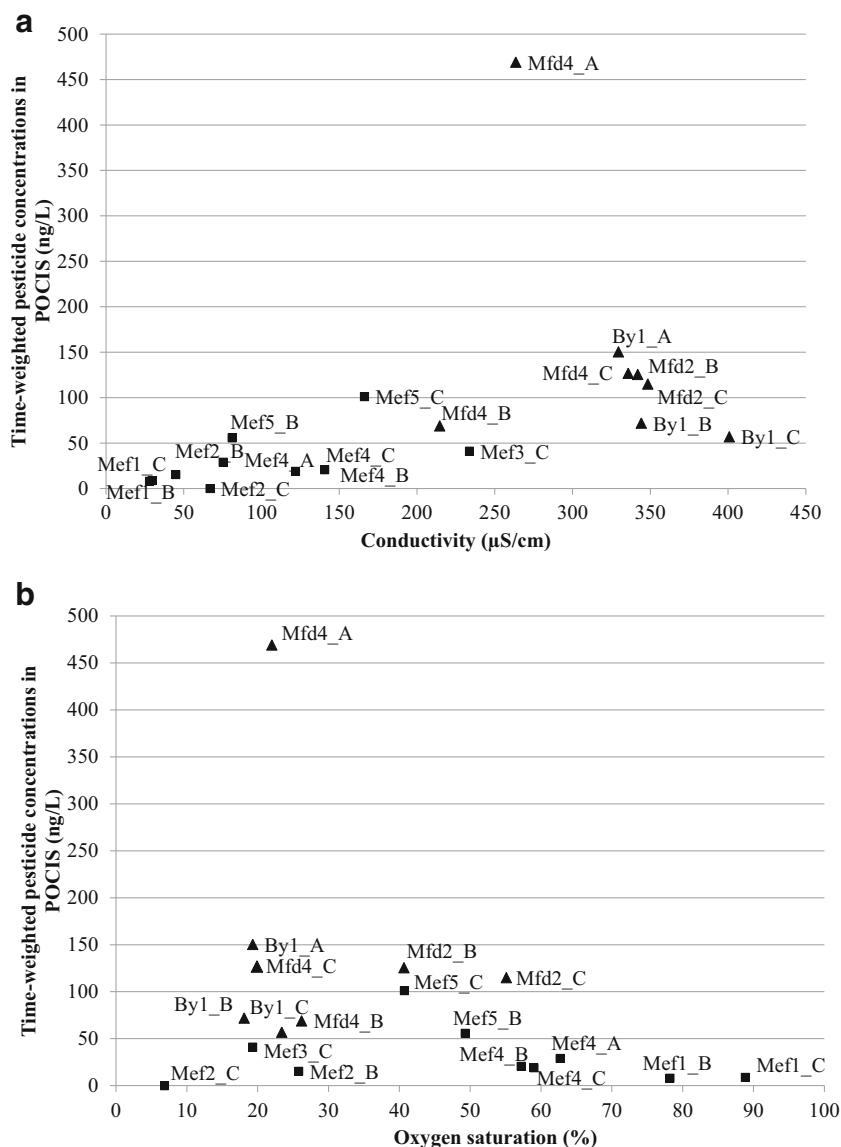
Differences in urban and peri-urban area pesticide contamination profiles

We propose several hypotheses to explain the spatial difference between urban and peri-urban pesticide contamination and are linked to human river management. First, agricultural practices differ in the urban and peri-urban basin and could impact pesticide transfer into the environment. In the urban Mfoundi basin, intense market gardening along the waterways means that pesticides are used very close to the stream and may be directly transferred into surface waters. Reports in the literature refer to large amounts of pesticide used in intensive urban agriculture (Gockowski and Ndoumbé 1999). In contrast to the peri-urban Méfou basin, the lowlands are better preserved and the crops are grown on the hills, where the cropping system is more extensive and pesticides may be used in smaller quantities (Gockowski et al. 2003; Lieunang Letche

et al. 2009; Prain et al. 2010). We hypothesize that part of pesticides applied are retained by the vegetation along riverbanks unlike along the urban riverbanks (McCutcheon and Schnoor 2004; Stehle et al. 2016; Tien et al. 2013; Zogning Moffo et al. 2016). In support of this hypothesis, large pineapple plots located on the hills overhanging the Méfou1 peri-urban sampling site were seen to be frequently treated with diuron, but only small quantities of diuron were measured at this point (range from 0.6 ± 0.3 to 3 ± 0.3 ng/L in POCIS). As at this point, the Méfou River has natural vegetation along its banks, so further studies would enable us to understand if they play a role in the environmental fate of diuron.

To summarize, the hypotheses proposed to explain the higher level of contamination of the urban Mfoundi basin compared to the Méfou peri-urban basin are (i) the difference in agricultural systems between the Méfou and Mfoundi basins and (ii) modifications of the riverbank due to human activities in the inner city. Hydrological, hydrogeological, and geochemistry studies of these watersheds are needed to better understand their functioning and to improve pollution management.

Fig. 5 Distribution of urban (triangles) and peri-urban (squares) sampling sites according to their TWA pesticide concentrations (ng/L) and their conductivity (a) and oxygen (b) medians. Sampling sites are labeled according to their sampling campaign (A: March/April 2015, B: October/November 2015, C: June/July 2016). Triangles and squares correspond to urban and peri-urban sites, respectively. Pesticides with quantification frequencies greater than 40% with POCIS and diuron degradation products (DCPMU, DCPU) were selected (Fig. 2b)



Contribution of urban sites to surface water contamination

The relatively preserved environment in the vicinity of the upper Méfou compared to that downstream could explain the lower pesticide contamination of the Méfou1 and Méfou2 sites. Méfou surface water is polluted by pesticides starting from Méfou3 site. Méfou3 is surrounded by market gardening where we saw pesticide wrappings on the ground, in addition to various experimental crops (tobacco, rice). However, the Méfou4 site, which is considered as the outlet of the upper Méfou basin, is relatively preserved from pesticide contamination compared to Méfou3 and Méfou5. The pesticide and physical-chemical measurements were close to the levels of those measured at urban sites, suggesting the influence of land use and local discharges in the vicinity of the sampling sites on water quality. Comparison of pesticide

contamination sampled with POCIS between Méfou4 and Méfou5 suggests that pollutants in the Mfoundi River are discharged into the Méfou River and impact its quality (Fig. 4).

High levels of pollution downstream from the urban area have been reported elsewhere (Perrin et al. 2014). The Mfoundi2 and Biyeme1 sites, which are situated in an urban area surrounded by domestic activities and catering, as well as Mfoundi4, which is situated in a swampy area at the outlet of the basin where people collect oil palm wine, can be considered as “pollution hotspots.” Added to this contamination, these urban sites are also at the heart of human activities (i.e., water uses, collection of oil palm) or situated near homes, raising concerns about the relation between this hazardous environment and human health (Shirangi et al. 2011). The growth of Yaoundé urban area toward the south of the

Méfou watershed and related impacts on water quality question the sustainability of the downstream part of the Méfou River, which is currently preserved by wetland areas (Lieunang Letche et al. 2009). In particular, the Nyong water catchment located downstream from the confluence between the Méfou River and the Nyong River may be threatened in the long term.

Other worldwide studies report pesticide contamination of urban watersheds in which the herbicide diuron is often reported to be the main contaminant (Kaonga et al. 2015; Rippey et al. 2017). Blanchoud et al. (2004, 2007) argued that even if pesticide amounts are higher in rural areas, transfer and contamination are at the same level in urban areas. They distinguished urban pesticide use (gardens, railways, roads and street maintenance, cemeteries, etc.) as a major contributor to stream contamination. Pesticides are applied on hard inorganic surfaces that may be completely impervious or more or less permeable thereby allowing both pesticide infiltration and runoff. In the city of Yaoundé, pesticide contamination is mainly attributed to specific agricultural activities, but “urban pesticides” can also be taken into consideration in addition to accidental releases.

Depending on their level of urbanization, the contamination profiles of the Méfou River sub-watersheds are a regional specificity that could be generalized to other urban watersheds with the same context. Indeed, the need for food resulting from urban expansion in developing countries, particularly in sub-Saharan Africa (Cohen 2006), will likely be filled by urban agriculture (Bakker et al. 2000; Mackay 2018; Robineau and Dugué 2018). There is a substantial body of literature on the multi-functionality of urban agriculture, its implications for urban development, and the challenges it involves in capital cities or intermediate-sized cities (Bellwood-Howard et al. 2018; Smart et al. 2015). It has been predicted that urban agriculture will have to face urban growth, poverty alleviation, and urban water resource management (Lee-Smith 2010; Padgham et al. 2015), making the regulation and use of pesticides topical environmental issues (Galt 2008; Zeeuw et al. 2011).

Potential risks for ecosystems related to pesticide contamination of surface waters

The ecotoxicological assessment revealed chronic toxicity caused mainly by diuron at the three trophic levels but particularly for algae. The $RQ > 1$ were mainly found in the urban sites. Among these sites, Mfoundi4 and Mfoundi2 had a more frequent $RQ > 1$ (89%) for diuron (Table 7).

Urban surface waters are more contaminated by pesticides than waters in the peri-urban area, and the concentrations of the herbicides atrazine and diuron measured in the urban grab water samples could pose an ecological risk for non-targeted organisms. The peri-urban Méfou4 site represents a lower ecological risk. This ERA thus confirms the difference between the urban and the peri-urban watersheds in terms of ecological risks.

Algae in particular might be more sensitive to the toxicological effect of these herbicides because the endpoint (inhibition of growth) corresponds to the direct biological effect of atrazine and diuron. These inhibit photosynthesis by modifying the photosystem II and inhibiting the photosynthetic electron transport chain. Algae are primary producers and provide oxygen and biomass to aquatic ecosystems. Selective herbicide pressure and their site specific contamination history may facilitate the development of more herbicide resistant species, changes in algae community structure and hence in river biofilm communities (Ricart et al. 2009; Wood et al. 2017).

The ecological effect of atrazine and diuron on aquatic invertebrate and vertebrate trophic levels at the individual and community scale has been widely reported. Atrazine affects the reproduction, and behavior of zooplankton and modifies community biodiversity. It reduces the growth and behavior of fish (Graymore et al. 2001), and recent evidence shows that it acts as a chemical barrier to the migration of fish populations (Araújo et al. 2018). Diuron was identified as being slightly toxic to aquatic organisms but its metabolites, and in particular 3,4-dichloroaniline (DCA), are persistent in the environment and toxic to a wide range of organisms (Giacomazzi and Cochet 2004). Special attention

Table 7 Risk quotient for urban sites (Mfoundi1, Mfoundi2, Mfoundi3, Mfoundi4 and Biyeme1) and for the peri-urban site (Méfou4) based on the highest measured concentration

	Algae						Daphnia						Fish					
	March/April 2015		October/November 2015		June/July 2016		March/April 2015		October/November 2015		June/July 2016		March/April 2015		October/November 2015		June/July 2016	
	Atrazine	Diuron	Atrazine	Diuron	Atrazine	Diuron	Atrazine	Diuron	Atrazine	Diuron	Atrazine	Diuron	Atrazine	Diuron	Atrazine	Diuron	Atrazine	Diuron
Mfoundi1	0.0	76.3	0.0	60.4	0.0	44.4	0.0	2.1	0.0	1.7	0.0	1.3	0.0	0.5	0.0	0.4	0.0	0.3
Mfoundi2	1.5	5145.6	0.0	299.6	0.9	51.9	0.6	144.7	0.0	8.4	0.4	1.5	0.1	33.9	0.0	2.0	0.0	0.3
Mfoundi3	1.2	144.8	0.3	138.5	0.0	43.0	0.5	4.1	0.1	3.9	0.0	1.2	0.1	1.0	0.0	0.9	0.0	0.3
Mfoundi4	4.6	321.5	0.2	323.3	0.0	40.0	1.8	9.0	0.1	9.1	0.0	1.1	0.2	2.1	0.0	2.1	0.0	0.3
Biyeme1	0.0	48.1	0.3	28.1	0.0	15.2	0.0	1.4	0.1	0.8	0.0	0.4	0.0	0.3	0.0	0.2	0.0	0.1
Méfou4	0.0	0.0	0.0	5.9	0.0	3.3	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Red, orange and green represent respectively $RQ > 1$ (high risk), RQ between 0.5 and 1 (medium risk) and $RQ < 0.5$ (low risk) as a scale to qualify the importance of the ecological risk.

Red, orange, and green represent respectively $RQ > 1$ (high risk), RQ between 0.5 and 1 (medium risk), and $RQ < 0.5$ (low risk) as a scale to qualify the importance of the ecological risk

should thus be paid to diuron and its metabolites (DCPMU, DCA) whose endocrine effects cause both anti-androgenic and estrogenic disruptions (Boscolo Pereira et al. 2016; Pereira et al. 2015) and to their consequences for fish behavior (Boscolo et al. 2018).

However, our ERA only focused on two compounds and their precise individual endpoints in three trophic organisms. As we observed, and as reported in the literature, pesticides are present in mixtures in streams (Schreiner et al. 2016). Their effects on aquatic organisms have been attributed to their individual action, but combined effects have also been evidenced. The effects of pesticide mixtures can lead to more sensitive organisms (Ccancapa et al. 2016; Hasenbein et al. 2017; He et al. 2012) raising the question of the toxic effects of the whole pesticide cocktail in aquatic environments.

Given the threat represented by pesticide use and environmental contamination, further monitoring and risk assessment is thus required in sub-Saharan Africa (Jepson et al. 2014). As humans interact with their environment, potential exposure to pesticides has been demonstrated in several populations worldwide (Alavanja and Bonner 2012; Donald et al. 2016; Negatu et al. 2017). Ecological risks are related to the question of human health, an issue highlighted in a review by Gwenzi and Chaukura (2018), warning against possible pathways transfers, and the fate and risks involved in the “aquatic-human system” in Africa.

Conclusion

The contamination diagnosis conducted in this study demonstrated the presence of pesticides in samples of water in the Mefou and the Mfoundi Rivers. POCIS was shown to be a suitable tool to monitor polar pesticide contamination in a tropical urban environment thereby complementing the snapshot results provided by grab samples.

A total of 94% of targeted pesticides were detected in the samples with eight main pesticides frequently quantified both with grab and passive sampling. The measured herbicides, fungicides, and insecticide can be transferred from agricultural plots to surface waters in runoff, underlining the contribution of urban agriculture to the deterioration of river quality in the watersheds studied here. Two herbicides, diuron and atrazine, were the main pesticides identified in samples whose concentrations reached up to several micrograms per liter. Diuron in particular is an urban contaminant of concern, whose concentrations frequently exceeded the European environmental guideline of 0.200 µg/L for freshwater.

Spatial differences were observed in the contamination profiles of the urban Mfoundi and the peri-urban Mefou watersheds. Urban rivers were more contaminated than peri-urban rivers whatever the sampling campaign. Anthropogenic management of the area, agricultural practices, and riverbank

modifications could be at the origin of these differences and could modify transfers of the contaminant in the watersheds. The potential discharge of pollution from the urban Mfoundi River to the peri-urban Mefou River after their confluence raises concerns about the sustainability of regional water resources. These spatial differences were confirmed by an ERA of the main polluted sites, which confirm that measured concentrations of diuron and atrazine pose a risk to aquatic organisms.

In a wider context, pesticide contamination in urban and peri-urban areas concerns many cities in developing countries as they face significant growth and related challenges. The approach described in the present paper could be used in other sub-Saharan capitals or middle-sized cities to better understand the sources, fate, and impacts of pesticides on urban basins. The proximity of a population to a polluted water resource is a crucial health issue in this context.

Acknowledgements The authors thank Moïse NOLA (University of Yaoundé I) for his advice and support, Jean-Claude NTONGA, and Henriette ATEBA MASSUSSI (Cameroonian Institute of Geological and Mineral Researches) for their welcome and support and Alain FEZEU and Sylvie SPINELLI for their technical and field assistance.

Funding information This study was financed by LMI PICASS'EAU, HydroSciences Montpellier Lab., Montpellier Institute of Water and Environment and Institut Mines Télécom Mines Alès.

References

- Abass K, Ganle JK, Adaboma E (2016) Coliform contamination of peri-urban grown vegetables and potential public health risks: evidence from Kumasi, Ghana. *J Community Health* 41:392–397. <https://doi.org/10.1007/s10900-015-0109-y>
- Adeyemi D, Anyakora C, Ukpo G, Adedayo A, Darko G (2011) Evaluation of the levels of organochlorine pesticide residues in water samples of Lagos Lagoon using solid phase extraction method. *J Environ Chem Ecotoxicol* 3:160–166
- AFD (2014) Afrique subsaharienne (Cadre d'Intervention Régional 2014–2016)
- Ahrens L, Daneshvar A, Lau AE, Kreuger J (2015) Characterization of five passive sampling devices for monitoring of pesticides in water. *J Chromatogr A* 1405:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.05.044>
- Alavanja MCR, Bonner MR (2012) Occupational pesticide exposures and cancer risk: a review. *J Toxicol Environ Health B Crit Rev* 15: 238–263. <https://doi.org/10.1080/10937404.2012.632358>
- Alvarez DA, Cranor WL, Perkins SD, Clark RC, Smith SB (2008) Chemical and toxicologic assessment of organic contaminants in surface water using passive samplers. *J Environ Qual* 37:1024–1033. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0463>
- Anderson KA, Seck D, Hobbie KA, Traore AN, McCartney MA, Ndaye A, Forsberg ND, Haigh TA, Sower GJ (2014) Passive sampling devices enable capacity building and characterization of bioavailable pesticide along the Niger, Senegal and Bani Rivers of Africa. *Philos Trans R Soc B Biol Sci* 369:20130110. <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0110>

- Araújo CVM, Silva DCVR, Gomes LET, Acayaba RD, Montagner CC, Moreira-Santos M, Ribeiro R, Pompêo MLM (2018) Habitat fragmentation caused by contaminants: atrazine as a chemical barrier isolating fish populations. *Chemosphere* 193:24–31. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.014>
- Aubry C, Pourias J (2013) L'agriculture urbaine fait déjà partie du "métabolisme urbain." *Déméter* 2013 21
- Aubry C, Ramamonjisoa J, Dabat M-H, Rakotoarisoa J, Rakotondraibe J, Rabeharisoa L (2012) Urban agriculture and land use in cities: an approach with the multi-functionality and sustainability concepts in the case of Antananarivo (Madagascar). *Land Use Policy* 29:429–439. <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2011.08.009>
- Bachelier G (1959) Etude pédologique des sols de Yaoundé: contribution à l'étude de la pédologie des sols ferrallitiques. *Agron Trop* 14:279–305
- Bakker, N., Dubbeling, M., Guendel, S., Sabel-Koschella, U., de Zeeuw, H. (Eds.), 2000. Growing cities, growing food: urban agriculture on the policy agenda; a reader on urban agriculture. ZEL, Feldafing
- Bellwood-Howard I, Shakya M, Korbeogo G, Schlesinger J (2018) The role of backyard farms in two West African urban landscapes. *Landsc Urban Plan* 170:34–47. <https://doi.org/10.1016/j.landurbplan.2017.09.026>
- Berthe Dem S, Cobb JM, Mullins DE (2007) Pesticide residues in soil and water from four cotton growing areas of Mali, West Africa. *J Agric Food Environ Sci* 1:1–12
- Binns JA, Maconachie RA, Tanko AI (2003) Water, land and health in urban and peri-urban food production: the case of Kano, Nigeria. *Land Degrad Dev* 14:431–444. <https://doi.org/10.1002/ldr.571>
- Blanchoud H, Farrugia F, Mouchel JM (2004) Pesticide uses and transfers in urbanised catchments. *Chemosphere* 55:905–913. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.061>
- Blanchoud H, Moreau-Guigon E, Farrugia F, Chevreuil M, Mouchel JM (2007) Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed. *Sci Total Environ* 375:168–179. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.009>
- Boscolo Pereira TS, Pereira Boscolo CN, Felício AA, Batlouni SR, Schlenk D, Alves de Almeida E (2016) Estrogenic activities of diuron metabolites in female Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). *Chemosphere* 146:497–502. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.073>
- Boscolo CNP, Pereira TSB, Batalhão IG, Dourado PLR, Schlenk D, de Almeida EA (2018) Diuron metabolites act as endocrine disruptors and alter aggressive behavior in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). *Chemosphere* 191:832–838. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.009>
- Ccancepa A, Masiá A, Navarro-Ortega A, Picó Y, Barceló D (2016) Pesticides in the Ebro River basin: occurrence and risk assessment. *Environ Pollut* 211:414–424. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.12.059>
- CCME 2014 Canadian environmental quality guidelines [WWW document]. Can. Counc. Minist. Environ. URL <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/en/index.html> (accessed 1.8.18)
- Charlestra L, Amirbahman A, Courtemanch DL, Alvarez DA, Patterson H (2012) Estimating pesticide sampling rates by the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in the presence of natural organic matter and varying hydrodynamic conditions. *Environ Pollut* 169:98–104. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.05.001>
- Chen L, Feng Q, He Q, Huang Y, Zhang Y, Jiang G, Zhao W, Gao B, Lin K, Xu Z (2017) Sources, atmospheric transport and deposition mechanism of organochlorine pesticides in soils of the Tibetan Plateau. *Sci Total Environ* 577:405–412. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.227>
- Cohen B (2006) Urbanization in developing countries: current trends, future projections, and key challenges for sustainability. *Technol Soc Sustain Cities* 28:63–80. <https://doi.org/10.1016/j.techsoc.2005.10.005>
- 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. *Sci Total Environ* 609:982–991. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.227>
- CSP INSAH 2015 Liste globale des pesticides autorisés par le CSP. Version de Mai
- Dalvie MA, Cairncross E, Solomon A, London L (2003) Contamination of rural surface and ground water by endosulfan in farming areas of the Western Cape, South Africa. *Environ Health* 2:1. <https://doi.org/10.1186/1476-069X-2-1>
- Desgranges N (2015) Développement d'échantillonneurs passifs de type POCIS pour l'évaluation de la contamination en pesticides des eaux de bassins versants languedociens. Université de Bordeaux, Bordeaux
- Donald CE, Scott RP, Blaustein KL, Halbleib ML, Sarr M, Jepson PC, Anderson KA (2016) Silicone wristbands detect individuals' pesticide exposures in West Africa. *R Soc Open Sci* 3:160433. <https://doi.org/10.1098/rsos.160433>
- Dumas E, Giraudo M, Goujon E, Halma M, Khili E, Stauffert M, Batisson I, Besse-Hoggan P, Bohatier J, Bouchard P, Celle-Jeanton H, Costa Gomes M, Delbac F, Forano C, Goupil P, Guix N, Husson P, Ledoigt G, Mallet C, Mousty C, Prévot V, Richard C, Sarraute S (2017) Fate and ecotoxicological impact of new generation herbicides from the triketone family: an overview to assess the environmental risks. *J Hazard Mater* 325:136–156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.059>
- Dworak T, Gonzalez C, Laaser C, Interwies E (2005) The need for new monitoring tools to implement the WFD. *Environ Sci Policy* 8:301–306. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2005.03.007>
- Elfman L, Tooke NE, Patring JDM (2011) Detection of pesticides used in rice cultivation in streams on the island of Leyte in the Philippines. *Agric Water Manag* 101:81–87. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2011.09.005>
- Elibariki R, Maguta MM (2017) Status of pesticides pollution in Tanzania—a review. *Chemosphere* 178:154–164. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.036>
- Endamana D, Kengne IM, Gockowski J, Nya J, Wandji D, Nyemeck J, Soua NN, Bakwowi JN (2003) Wastewater reuse for urban and periurban agriculture in Yaoundé (Cameroon): opportunities and constraints. Presented at the International Symposium on Water, Poverty and Productive uses of Water at the Household Level, Muldersdrift
- EU (2013) Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy
- Fairbairn DJ, Karpuzcu ME, Arnold WA, Barber BL, Kaufenberg EF, Koskinen WC, Novak PJ, Rice PJ, Swackhamer DL (2016) Sources and transport of contaminants of emerging concern: a two-year study of occurrence and spatiotemporal variation in a mixed land use watershed. *Sci Total Environ* 551–552:605–613. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.056>
- Galt RE (2008) Beyond the circle of poison: significant shifts in the global pesticide complex, 1976–2008. *Glob Environ Chang* 18: 786–799. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.07.003>
- Giacomazzi S, Cochet N (2004) Environmental impact of diuron transformation: a review. *Chemosphere* 56:1021–1032. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.04.061>
- Gockowski J, Ndoumbé M (1999) An analysis of horticultural production and marketing systems in the forest margins ecoregional benchmark of southern Cameroon: RCMP Research monograph, No. 27, RCMP Research monograph, No. 27. International Institute of Tropical Agriculture (IITA), Ibadan, Nigeria
- Gockowski J, Mbazo'o J, Mbah G, Fouda Moulende T (2003) African traditional leafy vegetables and the urban and peri-urban poor.

- Food Policy 28:221–235. [https://doi.org/10.1016/S0306-9192\(03\)00029-0](https://doi.org/10.1016/S0306-9192(03)00029-0)
- Graymore M, Stagnitti F, Allinson G (2001) Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. *Environ Int* 26:483–495. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(01\)00031-9](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(01)00031-9)
- Greenwood R, Mills G, Vrana B (2007) Passive sampling techniques in environmental monitoring. Elsevier, Amsterdam
- Gwenzi W, Chaukura N (2018) Organic contaminants in African aquatic systems: current knowledge, health risks, and future research directions. *Sci Total Environ* 619–620:1493–1514. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.121>
- Hamilton AJ, Burry K, Mok H-F, Barker SF, Grove JR, Williamson VG (2014) Give peas a chance? Urban agriculture in developing countries. A review. *Agron Sustain Dev* 34:45–73. <https://doi.org/10.1007/s13593-013-0155-8>
- Hasenbein S, Peralta J, Lawler SP, Connon RE (2017) Environmentally relevant concentrations of herbicides impact non-target species at multiple sublethal endpoints. *Sci Total Environ* 607–608:733–743. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.270>
- Hayzoun H, Garnier C, Durrieu G, Lenoble V, Le Poupon C, Angeletti B, Ouammou A, Mounier S (2015) Organic carbon, and major and trace element dynamic and fate in a large river subjected to poorly-regulated urban and industrial pressures (Sebou River, Morocco). *Sci Total Environ* 502:296–308. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.014>
- He H, Yu J, Chen G, Li W, He J, Li H (2012) Acute toxicity of butachlor and atrazine to freshwater green alga *Scenedesmus obliquus* and cladoceran *Daphnia carinata*. *Ecotoxicol Environ Saf* 80:91–96. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.02.009>
- Hellar-Kihampa H (2011) Pesticide residues in four rivers running through an intensive agricultural area, Kilimanjaro, Tanzania. *J Appl Sci Environ Manag* 15:307–316
- Herrero-Hernández E, Rodríguez-Cruz MS, Pose-Juan E, Sánchez-González S, Andrades MS, Sánchez-Martín MJ (2017) Seasonal distribution of herbicide and insecticide residues in the water resources of the vineyard region of La Rioja (Spain). *Sci Total Environ* 609:161–171. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.113>
- Huang X, He J, Yan X, Hong Q, Chen K, He Q, Zhang L, Liu X, Chuang S, Li S, Jiang J (2016) Microbial catabolism of chemical herbicides: microbial resources, metabolic pathways and catabolic genes. *Pestic Biochem Physiol* 143:272–297. <https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2016.11.010>
- Huang Y, Chen Q, Deng M, Japenga J, Li T, Yang X, He Z (2018) Heavy metal pollution and health risk assessment of agricultural soils in a typical peri-urban area in Southeast China. *J Environ Manag* 207: 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.072>
- Ibrahim I, Togola A, Gonzalez C (2012) Polar organic chemical integrative sampler (POCIS) uptake rates for 17 polar pesticides and degradation products: laboratory calibration. *Environ Sci Pollut Res* 20: 3679–3687. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1284-3>
- Ibrahim I, Togola A, Gonzalez C (2013) In-situ calibration of POCIS for the sampling of polar pesticides and metabolites in surface water. *Talanta* 116:495–500. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.07.028>
- Isogai N, Hogarh JN, Seike N, Kobara Y, Oyediran F, Wimmvem MJ, Ayonghe SN, Fobil J, Masunaga S (2016) Atmospheric monitoring of organochlorine pesticides across some West African countries. *Environ Sci Pollut Res Int*. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7284-y>
- IUPC (2003) Regulatory limits for pesticide residues in water. *Pure Appl Chem* 75:1123–1155
- Jansen HC, Harmsen J (2011) Pesticide monitoring in the Central Rift Valley 2009–2010: ecosystems for water in Ethiopia (no. 2083). Wageningen Environmental Research (Alterra), Wageningen
- Jepson PC, Guzy M, Blaustein K, Sow M, Sarr M, Mineau P, Kegley S (2014) Measuring pesticide ecological and health risks in West African agriculture to establish an enabling environment for sustainable intensification. *Philos Trans R Soc B* 369:20130491. <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0491>
- Jorgenson B, Fleishman E, Macneale KH, Schlenk D, Scholz NL, Spromberg JA, Werner I, Weston DP, Xiao Q, Young TM, Zhang M (2013) Predicted transport of pyrethroid insecticides from an urban landscape to surface water. *Environ Toxicol Chem* 32:2469–2477. <https://doi.org/10.1002/etc.2352>
- Kaonga CC, Takeda K, Sakugawa H (2015) Diuron, irgarol 1051 and fenitrothion contamination for a river passing through an agricultural and urban area in Higashi Hiroshima City, Japan. *Sci Total Environ* 518–519:450–458. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.022>
- Lee-Smith D (2010) Cities feeding people: an update on urban agriculture in equatorial Africa. *Environ Urban* 22:483–499. <https://doi.org/10.1177/0956247810377383>
- Lehmann E, Fargues M, Nfon Dibié J-J, Konaté Y, de Alencastro LF (2017) Assessment of water resource contamination by pesticides in vegetable-producing areas in Burkina Faso. *Environ Sci Pollut Res Int* 25:3681–3694. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0665-z>
- Lieuang Letche AR, Fonteh MF, Ndam Ngoupayou JR (2009) La Gestion Intégrée des Ressources en Eau (GIRE) au Cameroun: Préoccupations environnementales affectant la gestion des ressources en eau dans le bassin versant de la Méfou. Editions Universitaires Européennes
- Mac Loughlin TM, Peluso L, Marino DJG (2017) Pesticide impact study in the peri-urban horticultural area of Gran La Plata, Argentina. *Sci Total Environ* 598:572–580. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.116>
- Mackay H (2018) Mapping and characterising the urban agricultural landscape of two intermediate-sized Ghanaian cities. *Land Use Policy* 70:182–197. <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2017.10.031>
- Mansour SA (2004) Pesticide exposure—Egyptian scene. *Toxicology* 198:91–115. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2004.01.036>
- Masiá A, Campo J, Vázquez-Roig P, Blasco C, Picó Y (2013) Screening of currently used pesticides in water, sediments and biota of the Guadalquivir River Basin (Spain). *J Hazard Mater* 263(Part 1):95–104. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.035>
- Mast MA, Foreman WT, Skaates SV (2007) Current-use pesticides and organochlorine compounds in precipitation and lake sediment from two high-elevation national parks in the Western United States. *Arch Environ Contam Toxicol* 52:294–305. <https://doi.org/10.1007/s00244-006-0096-1>
- Mattah MM, Mattah PAD, Futagbi G (2015) Pesticide application among farmers in the catchment of Ashaiman irrigation scheme of Ghana: health implications. *J Environ Public Health* 2015:1–7. <https://doi.org/10.1155/2015/547272>
- McCutcheon SC, Schnoor JL (2004) Phytoremediation: transformation and control of contaminants. Wiley
- Mengistie BT, Mol APJ, Oosterveer P (2015) Pesticide use practices among smallholder vegetable farmers in Ethiopian Central Rift Valley. *Environ Dev Sustain* 19:1–24. <https://doi.org/10.1007/s10668-015-9728-9>
- Miège C, Mazzella N, Allan I, Dulio V, Smedes F, Tixier C, Vermeirssen E, Brant J, O'Toole S, Budzinski H, Ghestem J-P, Staub P-F, Lardy-Fontan S, Gonzalez J-L, Coquery M, Vrana B (2015) Position paper on passive sampling techniques for the monitoring of contaminants in the aquatic environment—achievements to date and perspectives. *Trends Environ Anal Chem* 8:20–26. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2015.07.001>
- Ministère de l'agriculture et du développement rural (Cameroun) (2013) Liste des pesticides homologués au Cameroun au 31 juillet 2013
- Mmualefe LC, Torto N, Huntsman-Mapila P, Mbongwe B (2009) Headspace solid phase microextraction in the determination of


- pesticides in water samples from the Okavango Delta with gas chromatography-electron capture detection and time-of-flight mass spectrometry. *Microchem J* 91:239–244. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2008.12.005>
- Mougeot 2000 Urban agriculture: definition, presence, potentials and risks, and policy challenges (no. 31), Cities feeding people series. International Development Research Centre (IDRC)
- Negatu B, Kromhout H, Mekonnen Y, Vermeulen R (2017) Occupational pesticide exposure and respiratory health: a large-scale cross-sectional study in three commercial farming systems in Ethiopia. *Thorax* 72:498–499. <https://doi.org/10.1136/thoraxjnl-2016-208924>
- Nougang ME, Nola M, Ateba Bessa H, Tamatcho Kweyang BP, Noah Ewoti OV, Mougang LM (2011) Prevalence of pathogenic strains of *Escherichia coli* in urban streams in the equatorial region of Cameroon (Central Africa). *J Appl Biosci* 48:3293–3305
- Ntow WJ, Gijzen HJ, Kelderman P, Drechsel P (2006) Farmer perceptions and pesticide use practices in vegetable production in Ghana. *Pest Manag Sci* 62:356–365. <https://doi.org/10.1002/ps.1178>
- Oerke E-C (2006) Crop losses to pests. *J Agric Sci* 144:31. <https://doi.org/10.1017/S0021859605005708>
- Okoya AA, Ogunfowokan AO, Asubiojo OI, Torto N (2013) Organochlorine pesticide residues in sediments and waters from cocoa producing areas of Ondo State, Southwestern Nigeria. *Int Sch Res Not* 2013:e131647. <https://doi.org/10.1155/2013/131647>
- Olivry J-C (1986) Fleuves et rivières du Cameroun, Monographies hydrologiques. MESRES-ORSTOM, Bondy
- Organization W.H., Safety I.P. on C (2010) The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2009. The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification
- Padgham J, Jabbour J, Dietrich K (2015) Managing change and building resilience: a multi-stressor analysis of urban and peri-urban agriculture in Africa and Asia. *Urban Clim* 12:183–204. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2015.04.003>
- Palma G, Sánchez A, Olave Y, Encina F, Palma R, Barra R (2004) Pesticide levels in surface waters in an agricultural–forestry basin in Southern Chile. *Chemosphere* 57:763–770. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.08.047>
- Pereira TSB, Boscolo CNP, da Silva DGH, Batlouini SR, Schlenk D, de Almeida EA (2015) Anti-androgenic activities of diuron and its metabolites in male Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). *Aquat Toxicol Amst Neth* 164:10–15. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2015.04.013>
- Perrin JL, Raïs N, Chahinian N, Moulin P, Ijjaali M (2014) Water quality assessment of highly polluted rivers in a semi-arid Mediterranean zone Oued Fez and Sebou River (Morocco). *J Hydrol* 510:26–34. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.12.002>
- Poulier G, Lissalde S, Charriau A, Buzier R, Cleries K, Delmas F, Mazzella N, Guibaud G (2014) Estimates of pesticide concentrations and fluxes in two rivers of an extensive French multi-agricultural watershed: application of the passive sampling strategy. *Environ Sci Pollut Res* 22:8044–8057. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2814-y>
- PPDB (2011) Pesticides Properties DataBase [WWW Document]. URL <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm> (accessed 5.5.15)
- Prairie G, Lee-Smith D, Karanja N (eds) (2010) African urban harvest. Springer New York, New York, NY. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6250-8>
- Ricart M, Barceló D, Geiszinger A, Guasch H, de Alda ML, Romani AM, Vidal G, Villagrasa M, Sabater S (2009) Effects of low concentrations of the phenylurea herbicide diuron on biofilm algae and bacteria. *Chemosphere* 76:1392–1401. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.06.017>
- Rippy MA, Deletic A, Black J, Aryal R, Lampard J-L, Tang JY-M, McCarthy D, Kolotelo P, Sidhu J, Gernjak W (2017) Pesticide occurrence and spatio-temporal variability in urban run-off across Australia. *Water Res* 115:245–255. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.010>
- Robineau O, Dugué P (2018) A socio-geographical approach to the diversity of urban agriculture in a West African city. *Landsc Urban Plan* 170:48–58. <https://doi.org/10.1016/j.landurbplan.2017.09.010>
- Ryberg KR, Gilliom RJ (2015) Trends in pesticide concentrations and use for major rivers of the United States. *Sci Total Environ* 538:431–444. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.095>
- Schreiner VC, Szöcs E, Bhowmik AK, Vijver MG, Schäfer RB (2016) Pesticide mixtures in streams of several European countries and the USA. *Sci Total Environ* 573:680–689. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.163>
- Shirangi A, Nieuwenhuijsen M, Vienneau D, Holman CDJ (2011) Living near agricultural pesticide applications and the risk of adverse reproductive outcomes: a review of the literature. *Paediatr Perinat Epidemiol* 25:172–191. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3016.2010.01165.x>
- Smart J, Nel E, Binns T (2015) Economic crisis and food security in Africa: exploring the significance of urban agriculture in Zambia's Copperbelt province. *Geoforum* 65:37–45. <https://doi.org/10.1016/j.geoforum.2015.07.009>
- Smernik RJ, Kookana RS (2015) The effects of organic matter–mineral interactions and organic matter chemistry on diuron sorption across a diverse range of soils. *Chemosphere* 119:99–104. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.066>
- Sousa JCG, Ribeiro AR, Barbosa MO, Pereira MFR, Silva AMT (2018) A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *J Hazard Mater* 344:146–162. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.058>
- Stehle S, Dabrowski JM, Bangert U, Schulz R (2016) Erosion rills offset the efficacy of vegetated buffer strips to mitigate pesticide exposure in surface waters. *Sci Total Environ* 545–546:171–183. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.077>
- Teklu BM, Adriaanse PI, Van den Brink PJ (2016) Monitoring and risk assessment of pesticides in irrigation systems in Debra Zeit, Ethiopia. *Chemosphere* 161:280–291. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.031>
- Temple L, Marquis S, David O, Simon S (2009) Le maraîchage périurbain à Yaoundé est-il un système de production localisé innovant?. *Econ For Soc* 2309–2328. <https://www.hal.archives-ouvertes.fr/hal-00384377>
- Tien C-J, Lin M-C, Chiu W-H, Chen CS (2013) Biodegradation of carbamate pesticides by natural river biofilms in different seasons and their effects on biofilm community structure. *Environ Pollut* 179:95–104. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.04.009>
- White JT, Bunn C (2017) Growing in Glasgow: innovative practices and emerging policy pathways for urban agriculture. *Land Use Policy* 68:334–344. <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2017.07.056>
- Williamson S, Ball A, Pretty J (2008) Trends in pesticide use and drivers for safer pest management in four African countries. *Crop Prot* 27:1327–1334. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2008.04.006>
- Wodageneh A 1997 Obsolete and unwanted pesticide stocks, in: Prevention and disposal of obsolete and unwanted pesticide stocks in Africa and the Near East. Presented at the Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals (IOMC), Bamako (Mali)
- Wood RJ, Mitrovic SM, Lim RP, Kefford BJ (2017) Chronic effects of atrazine exposure and recovery in freshwater benthic diatoms from two communities with different pollution histories. *Aquat Toxicol* 189:200–208. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2017.06.013>
- Yabuki Y, Nagai T, Inao K, Ono J, Aiko N, Ohtsuka N, Tanaka H, Tanimori S (2016) Temperature dependence on the pesticide sampling rate of polar organic chemical integrative samplers (POCIS).

Biosci Biotechnol Biochem 80:2069–2075. <https://doi.org/10.1080/09168451.2016.1191329>

Zeeuw HD, Veenhuizen RV, Dubbeling M (2011) The role of urban agriculture in building resilient cities in developing countries. *J Agric Sci* 149:153–163. <https://doi.org/10.1017/S0021859610001279>

Zogning Moffo MO, Tsalefac M, Ursu A, Iatu C (2016) Contribution of geographic information systems for the mapping of flooding factors in Yaoundé: the case study of Mfoundi upstream watershed. *Present Environ Sustain Dev* 10:217–234. <https://doi.org/10.1515/pesd-2016-0019>

Affiliations

Perrine Branchet¹  • **Emmanuelle Cadot**² • **Hélène Fenet**² • **David Sebag**^{2,3} • **Benjamin Ngounou Ngatcha**⁴ • **Valérie Borrell-Estupina**² • **Jules Remy Ndam Ngoupayou**⁵ • **Ives Kengne**⁶ • **Jean-Jacques Braun**⁷ • **Catherine Gonzalez**¹

¹ Laboratoire de Génie de l'Environnement Industriel (LGEI), IMT Mines Alès, University of Montpellier, 6, Avenue de Clavières, 30100 Ales, France

² HydroSciences Montpellier, IRD, CNRS, University of Montpellier, CC 057—163, rue Auguste Broussonnet, 34090 Montpellier, France

³ Normandie Univ, UNIROUEN, UNICAEN, CNRS, M2C, Rouen, France

⁴ Department of Earth Sciences, Faculty of Sciences, University of Ngaoundéré, Ngaoundere, Cameroon

⁵ Department of Earth Sciences, Faculty of Sciences, University of Yaoundé I, Yaounde, Cameroon

⁶ Wastewater Research Unit, Faculty of Sciences, University of Yaoundé I, Yaounde, Cameroon

⁷ Géosciences Environnement Toulouse, CNRS, IRD, CNAP, CNES, University of Toulouse III, Toulouse, France

En conclusion, sur l'ensemble des pesticides recherchés durant les trois campagnes de prélèvement, 9-53% (échantillonnage ponctuel) et 28-72% (POCIS) des composés cibles ont été quantifiés dans les eaux de surface. Les herbicides diuron et atrazine présentent les concentrations les plus élevées (8-13893 ng/L et 9-451 ng/L respectivement) tandis que leurs produits de dégradation (DCPMU, DCPU, DEA, DIA) ont également été quantifiés à de plus faibles concentrations. Les événements de pluie ayant précédés l'application de pesticides pourraient être à l'origine de leur transfert hors des parcelles. Ces résultats confirment donc les classements de la méthode SIRIS-Pesticides, qui prédisaient que le diuron et l'atrazine faisaient partie des composés les plus susceptibles de se retrouver dans les eaux de surface et les eaux souterraines. Le linuron, classé en première position dans le scénario d'agriculture urbaine, a été quantifié mais en faibles concentrations (16 ng/L).

Le scénario d'agriculture péri-urbaine utilisé dans la méthode SIRIS-Pesticides laissait présager des probabilités de transfert légèrement plus importantes qu'en zone urbaine (par exemple, rang de 80% pour le diuron et l'atrazine contre 55% en zone urbaine). Pourtant, le diagnostic de contamination révèle que la zone urbaine du bassin du Mfoundi est particulièrement contaminée et les plus grandes concentrations en pesticides y ont été mesurées à chaque campagne d'échantillonnage. Les différences en termes de pratiques agricoles pourraient être à l'origine de cette différence dans les profils de contamination. En effet, le maraîchage urbain est pratiqué de façon intensive dans les bas-fonds tandis que des cultures extensives se situent en péri-urbain. Les pesticides sont utilisés de façon plus récurrente et importante en agriculture intensive. De plus, la zone péri-urbaine est encore pourvue de berges naturelles qui pourraient retenir les pesticides transférés par ruissellement depuis les parcelles agricoles, comme cela a été soulevé dans les cartes d'aptitude à la production et à l'accumulation de ruissellement.

L'impact du Mfoundi dans la zone péri-urbaine de la Méfou est illustré par l'augmentation des concentrations entre l'amont et l'aval de la confluence. Des concentrations similaires à celles mesurées en zone urbaine ont été relevées en aval de la confluence entre le Mfoundi et la Méfou. Ainsi, la charge polluante véhiculée par le Mfoundi contribuerait donc à la détérioration de la qualité de l'eau de la Méfou. Enfin, une évaluation des risques environnementaux a été menée et révèle un risque pour les organismes aquatiques en milieu urbain aux concentrations environnementales et en particulier à cause de la présence de diuron.

Les hypothèses soulevées par la méthode cartographique sont validées par les mesures environnementales, puisque des pesticides sont quantifiés au niveau des tronçons susceptibles de recevoir le ruissellement (Figure 55). La prise en compte des différences de pratiques agricoles entre péri-urbain et urbain doit par contre être prise en compte, car les parcelles en péri-urbain ne sont pas forcément autant traitées par les pesticides qu'en zone urbaine (agriculture plus extensive, manque de moyens financiers pour acheter des pesticides, etc.). La prise en compte de ces spécificités ainsi qu'un monitoring régulier des cours d'eau permettraient de préciser les zones à risque de contamination et de diminuer les sources. Cette carte fait émerger la problématique des transferts de contamination, non seulement par ruissellement des sources de contamination (parcelles agricoles traitées) aux cours d'eau, mais aussi de l'amplification du phénomène vers l'aval du bassin versant de la Méfou, avec un déplacement des risques en fonction de l'extension possible de la zone urbaine de Yaoundé vers Nsimalen.

Ainsi, le maraîchage intensif intra-urbain semble être à l'origine de la contamination diffuse et importante des eaux de surface par les pesticides polaires. Les herbicides diuron et atrazine, du fait de leurs concentrations pérennes et très élevées, représentent des traceurs de contamination anthropique d'origine agricole en milieu urbain sur le site d'étude.

Ces résultats soulèvent des questionnements sur le fonctionnement de l'hydrosystème de la Méfou en termes de transfert de pesticides. Les eaux souterraines échantillonnées pour l'analyse des mêmes pesticides polaires sont très peu contaminées par ces composés. Le rôle du ruissellement pourrait être prépondérant dans les processus de mobilité des pesticides contrairement à l'infiltration. Cependant, la recherche d'une plus large gamme de composés et des mesures hydrogéologiques pour mieux comprendre les relations nappe/rivière permettraient de compléter ces premiers résultats.

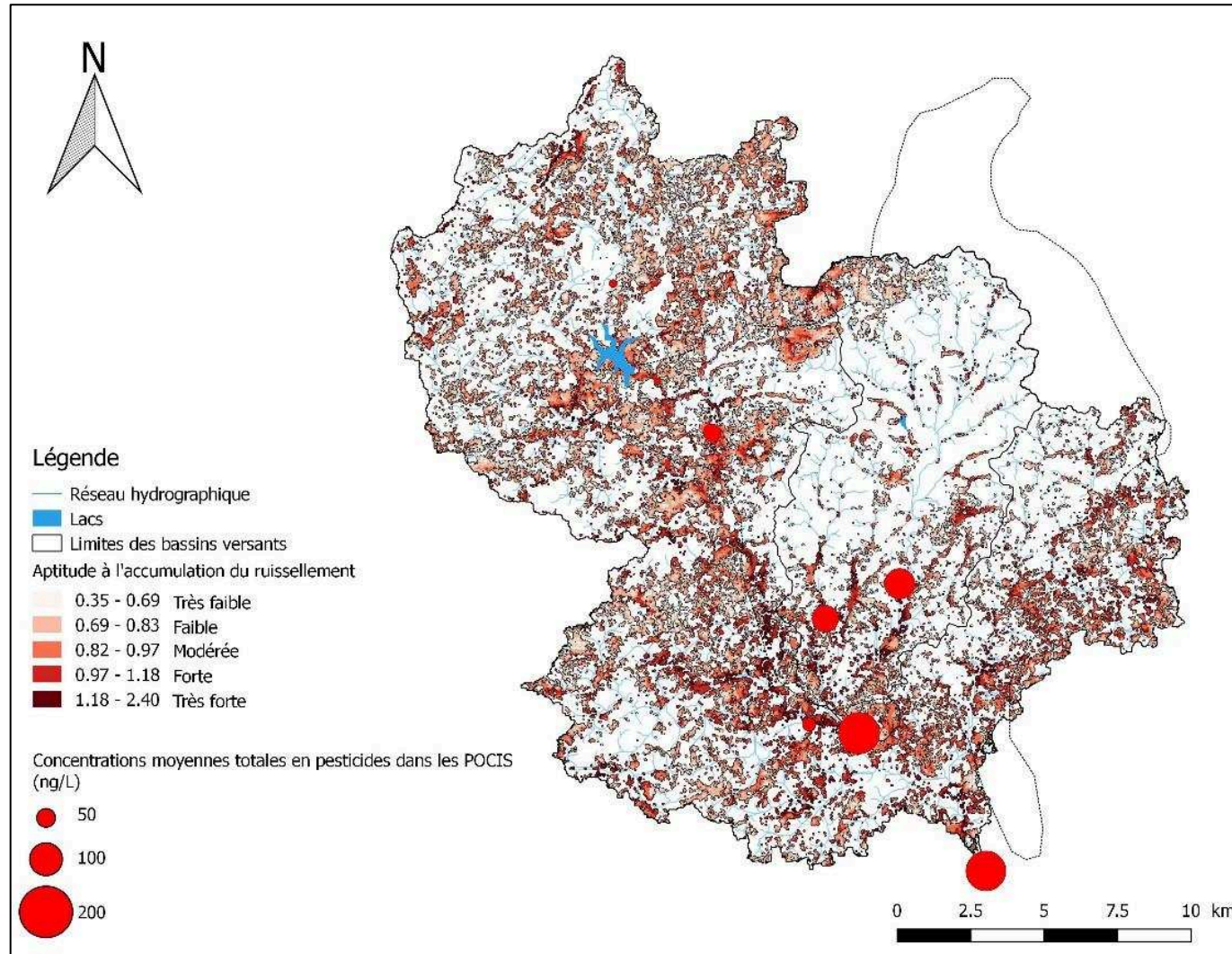


Figure 55 : Représentation de l'aptitude de l'amont du bassin versant de la Méfou à l'accumulation du ruissellement potentiellement contaminé, et des concentrations moyennes en pesticides mesurées avec les POCIS (ng/L)

II. Contamination des eaux de surface et des eaux souterraines par les résidus pharmaceutiques

Article 2, accepté pour publication dans *Science of the Total Environment*

L'article est centré sur le diagnostic de la contamination des eaux de surface et des eaux souterraines du bassin de la Méfou par les résidus pharmaceutiques, utilisés comme indicateurs de l'anthropisation, afin d'évaluer la vulnérabilité de la ressource en eau, et l'exposition potentielle des populations aux résidus pharmaceutiques par l'eau de consommation d'origine souterraine.

Les hypothèses suivantes ont motivé son orientation :

- Tout comme pour les pesticides, les variations du milieu physique (relief, hydrographie, etc.) et des activités anthropiques (occupations du sol, densité d'habitations, etc.) du bassin de la Méfou pourraient se refléter sur l'état de contamination des eaux. Ce dernier est donc évalué par sous-bassins versants correspondants à des environnements péri-urbains et urbains.
- L'absence de traitement des eaux usées, les médicaments jetés dans les décharges et/ou les toilettes ainsi que l'absence de système de recyclage des médicaments périmés sont en faveur d'une contamination par les résidus pharmaceutiques du milieu aquatique. Etant donné qu'il est difficile d'évaluer exactement les types de médicaments consommés, vingt-quatre résidus pharmaceutiques appartenant à huit classes thérapeutiques issus de la liste des composés ciblés par le programme de surveillance de l'état des eaux (Arrêté du 7 août 2015 du Code de l'environnement français), ont été recherchés dans les eaux.
- Les eaux souterraines peuvent constituer des sources alternatives d'eau de consommation au réseau d'approvisionnement qui ne répond pas toujours aux besoins des populations. Or, ces sources d'eau souterraines (puits, forages, résurgences) peuvent être situées à proximité de latrines, suggérant une exposition aux résidus pharmaceutiques dans l'eau de consommation. Afin d'évaluer (i) des transferts potentiels entre latrines et eaux souterraines et/ou entre eaux de surface et eaux souterraines, et (ii) les usages et les risques sanitaires potentiels, les données de contamination sont reliées à l'enquête sociologique effectuée en mars 2018.

L'article, intitulé *Anthropic impacts on Sub-Saharan urban water resources through their pharmaceutical contamination (Yaoundé, Center Region, Cameroon)* a été accepté en décembre 2018 pour publication dans la revue *Science of the Total Environment*.

1 **Title**

2 Anthropic impacts on Sub-Saharan urban water resources through their pharmaceutical contamination (Yaoundé, Center
3 Region, Cameroon)

4
5 **Abstract**

6 Sub-Saharan urban centers have to tackle high population growth, lack of sanitation infrastructures and the need for
7 good quality water resources. To characterize the impacts of anthropization on the water resources of the capital of
8 Cameroon (Yaoundé), a multi-disciplinary approach was used in ten sub-watersheds (peri-urban and urban) of the
9 Méfou watershed. Pharmaceutical residues were used as tracers of surface and groundwater contamination caused by
10 the release of domestic wastewater from pit latrines and landfills. A water use survey was conducted in the vicinity of
11 the sampling sites to better assess water use, treatment and management. Available land use and hydro-
12 geomorphological data completed characterization of the sub-watersheds. The combined data showed that natural
13 features (elevation, slope, and hydrography) and human activities (land use) favor rainfall-runoff events and hence
14 surface water contamination. Pharmaceutical monitoring revealed contamination of both surface and groundwater
15 especially in the urban sub-watersheds. Analgesics/anti-inflammatory drugs and anti-epileptic carbamazepine were the
16 most frequently found compounds (in up to 91% of water samples) with concentrations of acetaminophen reaching
17 5,660 ng/L. In urban sub-watersheds, 50% of the groundwater sites used for drinking water were contaminated by
18 diclofenac (476-518 ng/L), carbamazepine (263-335 ng/L), ibuprofen (141-276 ng/L), sulfamethoxazole (<2-1,285
19 ng/L) and acetaminophen (110-111 ng/L), emphasizing the need for a deeper understanding of the interactions between
20 surface and groundwater. The use of groundwater as drinking water by 68% of the total population surveyed raises
21 concerns about population exposure and potential health risks. This case study highlights the need for strategies to limit
22 contamination of the water resource given the predicted future expansion of Sub-Saharan urban centers.

23

24 **Key words**

25 Pharmaceutical residues, water resources, water use, urbanization, wastewater, Sub-Saharan Africa

26

27

28 **I. Introduction**

29 Since the middle of the 19th century anthropization has had an impact on the aquatic environment and resources through
30 land use modifications, environmental planning and the development of agriculture thereby altering the composition,
31 functions and services provided by ecosystems (Guetté et al., 2018; Leduc et al., 2017; Misson et al., 2016). In highly
32 anthropized areas like metropolises, increasing urbanization implies changes in water uses, an increase in water demand
33 and degradation of water quality (Echart et al., 2012). Human activities in particular involve the release of
34 anthropogenic contaminants into surface and groundwater resources (Archundia et al., 2017; Hayzoun et al., 2015;
35 Mottes et al., 2015; Schaider et al., 2016).

36 Among anthropogenic contaminants, pharmaceutical residues have been the subject of numerous studies in recent
37 decades all over the world (Beek et al., 2016; Carvalho and Santos, 2016; Gogoi et al., 2018; Madikizela et al., 2017).
38 Improvement in analytical techniques has allowed their detection and quantification not only in waste water effluents
39 but also in surface and groundwater including drinking water resources (Mompelat et al., 2009). Pharmaceutical
40 residues are considered as anthropogenic tracers of the “urbanizing global water cycle” (Castiglioni et al., 2018).

41 Global pharmaceutical contamination of the aquatic environment has both specific and higher implications in
42 developing countries particularly in sub-Saharan Africa. Both the increasing human pressure on water resources and the
43 growing demand for freshwater in urban settlements lead to the risk of exposure of population and environmental
44 exposure to a cocktail of urban contaminants including pharmaceutical residues (Gwenzi and Chaukura, 2018;
45 Madikizela et al., 2017).

46 In sub-Saharan metropolises the main problem is the lack of disposal and treatment of wastewater and of solid and
47 liquid waste. The lack and/or inadequate removal of pharmaceuticals during standard treatment of wastewater means
48 raw or partially treated wastewater can be discharged into drinking water resources (Gwenzi and Chaukura, 2018).

49 These risks have been poorly documented in sub-Saharan African and pioneer studies are currently being conducted to
50 better understand the sources, occurrence and fate of pharmaceuticals in water bodies (Ebele et al., 2017; Madikizela et
51 al., 2017). According to these reviews only pharmaceutical contamination of water bodies in South Africa, Kenya,
52 Ghana, Mozambique and Nigeria have been partially monitored.

53 This aim of this study was thus to characterize the impact of anthropization on surface and groundwater using
54 pharmaceuticals as tracers of urban contamination in a sub-Saharan capital city, Yaoundé, Center Region, Cameroon.

55 With almost two million inhabitants and 6% demographic growth a year between 2000 and 2005 (BUCREP, 2010)

56 Yaoundé faces heavy pressures on its water resources (Branchet et al., 2018; Djuikom et al., 2009; Menye et al., 2012;
57 Naah, 2013) and a crucial lack of sewage systems (Wethé et al., 2003). Waste management issues and the related
58 occurrence of solid and liquid wastes in the urban streams were reported by previous literature (Lieunang Letche et al.,
59 2009; Menye et al., 2012).

60 The main objective of this research is to provide baseline information on (i) the vulnerability of surface and
61 groundwater resources by analyzing pharmaceutical contamination, (ii) population exposure to pharmaceuticals through
62 their drinking water, and at the same time, (iii) to assess the suitability of pharmaceuticals as anthropic tracers in the
63 specific context of the Méfou watershed.

64 Due to the scarcity of data concerning hydrology, land use, water use, waste management, and the consumption of
65 pharmaceutical drugs by the inhabitants of Yaoundé, we used a multidisciplinary approach. Available land use and
66 hydro geomorphological data from the shuttle radar mission topography (STRM) enabled us to understand and describe
67 local features. Exploration of water use (drinking and/or corporal (hygiene) and/or domestic (cooking, washing-off.,
68 etc.) uses) in the households in the vicinity of the groundwater water sampling sites was conducted in March 2018.

69 Information on local water uses, waste water management and sanitation was collected to understand the specificities of
70 this sub-Saharan African capital city. For an overview of the occurrence of pharmaceuticals, surface water and
71 groundwater in the upper Méfou basin that drains Yaoundé and its outskirts were monitored in February/March, 2018.

72 Given the lack of information on pharmaceutical consumption in Yaoundé, the targeted analytes were selected based on
73 their reported occurrence in the aquatic environment in Sub-Saharan water bodies (Madikizela et al., 2017) on their
74 various physicochemical characteristics and in order to include some metabolites poorly documented. This
75 multidisciplinary approach provides an integrated assessment of human impacts on the aquatic resources linked to the
76 environment and water use features.

77

78

79 **II. Material and methods**

80 **II.1. Local settings**

81 **II.1.1. Location of the study area**

82 The Méfou watershed is located in the Center Region of Cameroon (latitude 3°30' to 3°58'; longitude 11°20' to 11°40'),
83 and covers an area of 840 km² (Olivry, 1986). The Mfoundi River is one of the major tributaries of the Méfou River and
84 drains the city of Yaoundé (latitude 3°52'; longitude 11°31') comprising an area of 180 km². The Méfou and Mfoundi
85 watersheds are described in detail in a previous paper (Branchet et al., 2018). The region has a Guinean climate
86 characterized by two rainy seasons (March-June and September-November) and two dry seasons (December-February
87 and July-August). Annual rainfall is around 1,600 mm (Moffo et al., 2016; Olivry, 1986; Srang, 1972). The study area
88 comprised the upper Méfou watershed and the Mfoundi watershed (Figure 1).

89 The source of Yaoundé's tap drinking water is surface water. The Camwater catchment station is located on the Méfou
90 artificial lake in the upper part of the Méfou basin and is surrounded by a peri-urban area. A second water catchment is
91 located downstream from the confluence between the Méfou and Nyong Rivers.

92 In addition, shallow aquifers are tapped to supply water to the local population for different uses (domestic use,
93 drinking water, irrigation, etc.). This tapped groundwater is constituted by the upper unconfined porous aquifer in the
94 lateritic soil.

95 The basement comprises metamorphic rocks including paragneiss, migmatite gneiss and schists with the abrasion
96 products laterites on the top. Soils at the top of the hills and on the slopes are ferralitic. The soils in the lowlands are
97 hydromorphic clay and sand and originate from slope colluvium and river alluvium (Bachelier, 1959). Networks of
98 fractures and fissures enable the existence of unconfined porous ferralsol aquifers (Bon et al., 2016). In this sandy silty
99 clay, fluctuations in the water table range from 0.49 m in the valleys to 1.3 m on the plateau according to Ntep et al.
100 (2014). Deeper aquifers (> 20 m) are located in the fractured gneiss.

101 Thus "groundwater" from wells, boreholes and sources is from surface water infiltrated in the upper meters of soil up to
102 20 meters according to literature (Kringel et al., 2016). In the study area, the mean well depth is 4.2±3.1 meters (n=21
103 wells). These aquifers are known to receive inputs from innumerable pit latrines and septic tanks (Tabué Youmbi et al.,
104 2009) which has not been listed during the present work.

105

106

107 **II.1.2. Sub-watershed characterization**

108 Available data on the study area were used to assess land use, geomorphological and hydrological specificities. The data
109 came from a digital elevation model (DEM) from the shuttle radar topographic mission (SRTM) (Farr et al., 2007) at a
110 resolution of 30 m for geomorphology (slope, elevation, topography) and hydrology (lag-time, flow velocity); the
111 European spatial agency climate change initiative (ESA-CCI) (ESA, 2016) for land use at resolutions of 20 m and 300
112 m depending on the shapefiles; and open access data concerning buildings from the Open Street Map project
113 (OpenStreetMap Contributors, 2018); completed by field measurements.

114 The main land uses in the study area (source ESA-CCI, 2015) are forests (39%), built up areas (27%) and croplands
115 (24%) (Figure 1). Based on the SRTM data, the upper Méfou and Mfoundi watersheds were divided into 10 sub-
116 watersheds (Table 1 and Figure 1). These sub-watersheds are characterized by their peri-urban or urban environment.
117 The peri-urban sub-watersheds are PU1 (Etoud Village), PU2 (Camwater), PU3 (Ossongoé), PU4 (Oil Palm) and PU5
118 (Nsimalen). The urban sub-watersheds are U1 (Merchandise station), U2 (Sofavinc), U3 (Messamendongo), U4
119 (Melen) and U5 (Biyeme-Assi).

120

121

122

Table 1: Links between the names of the sub-watersheds and the names of the surface and groundwater sampling sites; and related rivers and environment

123

Sub-watersheds were named according to their environment, i.e. PU_x: peri-urban or U_x: urban. For groundwater sampling sites, B corresponds to boreholes, S to springs and W to wells. PU2 was sampled upstream (PU2-Up) and downstream (PU2-Do) the raw water treatment at the Camwater station. Site U4 was sampled upstream (U4-Up) and downstream (U4-Do) from the point source of the university hospital effluents (around 0.5 km from the university hospital)

124

125

126

127

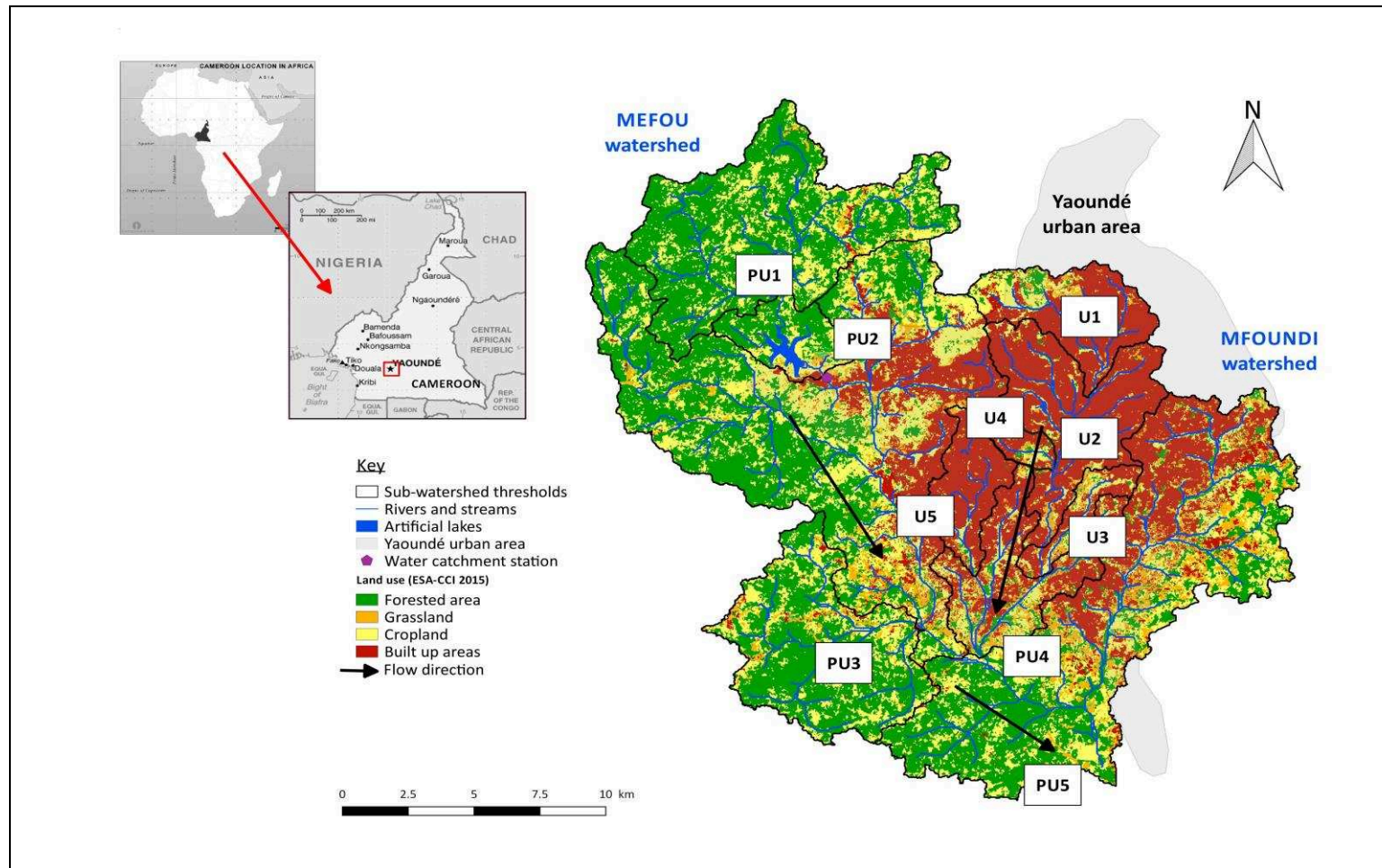
128

Numbers in brackets (n=x) refer to the number of samples taken at a given site. Groundwater was sampled once during the water use survey (see II.1.3).
The last column in the table lists the names of sampling points used in the related study by Branchet et al. (2018) on pesticide contamination of the Méfou watershed.

Name of the sub-watershed in the present study	Name of the surface water sampling site (n=1 to 3)	Name of the groundwater sampling site (n=1)	Name of the river/tributary	Environment	Name of the sampling point used to monitor pesticides in Branchet et al. (2018)
PU1 - Etoud Village	/	PU1-B1	Méfou	Peri-urban	Méfou1
PU2 – Camwater	PU2-Up (n=1) PU2-Do (n=1)	/	Méfou	Peri-urban	Méfou2
PU3 – Ossongoé	PU3 (n=2)	/	Ossongoé (Méfou tributary)	Peri-urban	/
PU4 - Oil Palm	PU4 (n=2)	PU4-B1	Mfoundi	Peri-urban	Mfoundi4
PU5 – Nsimalen	PU5 (n=2)	PU5-B1	Méfou	Peri-urban	Méfou5
U1 - Merchandise station	U1 (n=3)	U1-S1	Mfoundi	Urban	Mfoundi1
U2 – Sofavinc	U2 (n=3)	U2-B1	Mfoundi	Urban	Mfoundi2
U3 – Messamendongo	/	U3-B1	Mfoundi	Urban	Mfoundi3
U4 – Melen	U4-Up (n=3) U4-Do (n=3)	U4-W1 U4-W2	Olézoa (Mfoundi tributary)	Urban	/
U5 – Biyeme-Assi	U5 (n=3)	U5-B1 U5-B2 U5-W1	Biyeme (Mfoundi tributary)	Urban	Biyeme1

129

130



131

132

133

134

Figure 1: Land use (ESA-CCI 2015; resolution 20 meters), hydrographic network (SRTM 2014), Yaoundé urban area (Open Street Map) and the 10 sub-watersheds of the upper Méfou and the Mfoundi watersheds studied

PU_x: peri-urban; U_x:urban environment of the sub-watershed concerned. The map of the whole Méfou watershed is available in (Branchet et al., 2018).

135 **II.1.3. Design of the water use survey**

136 A qualitative exploration on water use of the general population of Yaoundé was conducted in March 2018. The local
137 population in the vicinity of the surface and groundwater sampling points of the 10 sub-watersheds was surveyed.
138 Systematic sampling was done of all the households located next to the water sampling point, and then of every two or
139 three houses, depending on local features. People were interviewed face to face. The head of the household was
140 questioned but if he was absent, his wife (or family member that was more than 15 years old, or the cleaning lady) was
141 questioned. Between two and 15 households were surveyed depending on the location, giving a total of 73 households.
142 The survey tool was a questionnaire adapted from (Kringel et al. 2016) and from (INS et BGR 2013). It is based on the
143 knowledge, aptitude, perception and behaviour (KAPB) (WHO, 2008) survey towards the urban environment. The
144 survey questionnaire comprised five sections: (i) the socio demographic characteristics of the household including the
145 housing standing as defined in the literature (Franqueville, 1984; Tanawa et al., 2002; Tchotsoua, 1994), (ii) water use:
146 water source, water treatment and identification of potential sources of pollution, (iii) sanitation: type of toilet, excreta
147 management, (iv) perception of pollution and (v) self-rated perception of health: health problems and pharmaceutical
148 consumption and waste management. Questions concerning water use focused on drinking water and domestic water
149 uses.

150 Participation to the survey was volunteer and the respondents could withdrawal at any time during the questionnaire
151 administration. We insured that the collected data will be anonymous and particularly that: the name of the respondents
152 were not written down; the paper questionnaires will be kept in a closed and secured wardrobe, beyond reach of the
153 public, during the research duration (2 years) then during 5 years. Then, they will be destroyed.

154

155 **II.2. Environmental analysis**

156 **II.2.1. Sampling sites and sampling procedure**

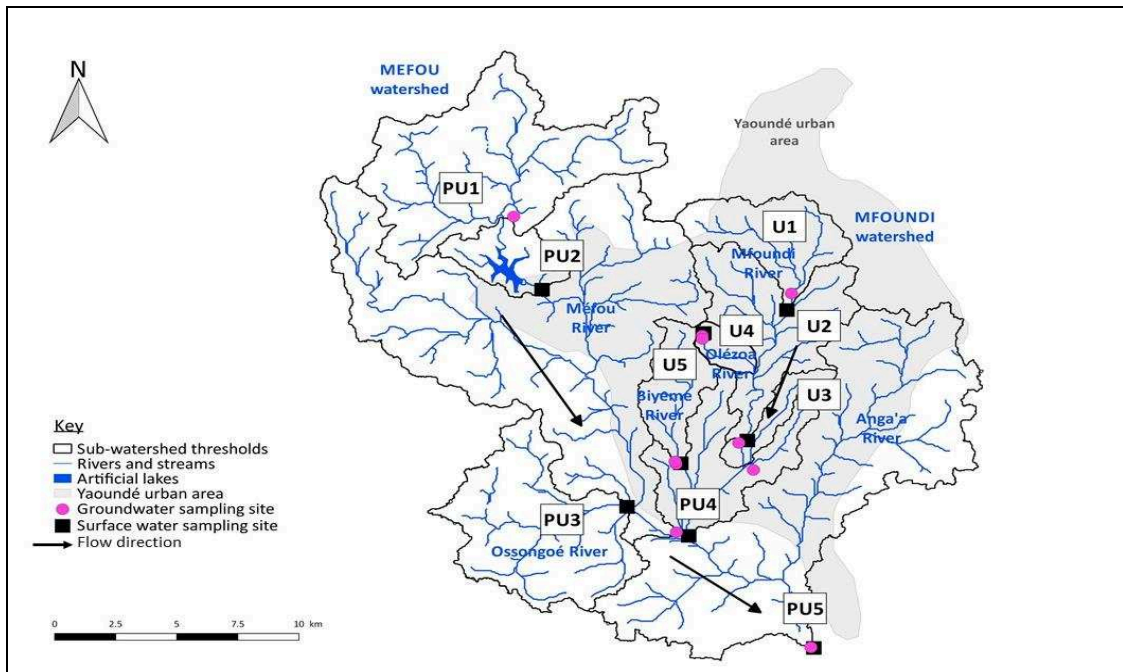
157 Sampling sites were located in 10 sub-watersheds selected for their spatial distribution across the hydrographic network
158 (Table 1 and Figure 2). For surface water, five sampling sites (U1, U2, U4up, U4-Do and U5) were located on urban
159 rivers (three sites on the Mfoundi River, one site on the Biyeme River and one site on the Olézoa River). Five sampling
160 sites (PU2 to PU5) were located on peri-urban rivers (three sites on the Méfou River, one site on the Ossongoé River
161 and one site on the Mfoundi River). Every surface water outlet in the sub-watersheds was sampled for pharmaceutical
162 analyses except PU1, U3 and U4 sub-watersheds. At U4, the Olézoa River was sampled upstream (U4-Up) and

163 downstream (U4-Do) from where the university hospital discharges its effluent into the Olézoa River. PU2 corresponds
164 to the Camwater water treatment station on the Méfou River. Samples water were collected from the influent (raw
165 water) entering the station (PU2-Up) and from the effluent (treated water) leaving the station (PU2-Do).

166 Eleven sites corresponded to sampled groundwater (seven boreholes, three wells and one spring). No wells, boreholes
167 or sources were present at PU2 and PU3 so we couldn't sampled groundwater at these sites. In U4 (Melen) and U5
168 (Nsimalen), several groundwater sites were used for drinking, corporal and domestic uses so two wells in U4, and two
169 boreholes and one well in U5 were sampled (Table 1).

170 Surface water samples were collected on several occasions (one to three times depending on local authority
171 authorization) in the rainy season in February and March 2018 (Table 1). Groundwater samples were collected once in
172 March 2018. Glass bottles were used to retrieve grab samples. Before use, the bottles were cleaned with a potassium
173 hydroxide solution (Neodisher® LM3 from Dr.Weigert, France) and Milli-Q water to avoid cross contamination. At the
174 river sampling sites, grab samples were retrieved at a depth of about 1 meter. Water from wells was collected in the
175 bucket that was usually used, after first rinsing it. In the case of boreholes, the pump was left running until we were sure
176 of reaching the groundwater to avoid sampling water that had accumulated in the pipes. Water from sources were
177 directly collected in sampling glass bottles, after first rising it. After sampling, the glass bottles were immediately stored
178 in the shade at 4 °C and treated within 24 h. All water samples were analyzed in duplicate.

179



180

181

Figure 2: Location of surface and groundwater sampling sites on the 10 sub-watersheds of the upper Méfou and Mfoundi watersheds

182

183

U_x sites are located on the Mfoundi River, PU_x on the Méfou River, U₄ on the Olézoa River, U₅ on the Biyeme River. PU₃ is located on the Ossongoé River

184

185

186

187 **II.2.2. Pharmaceutical analysis**

188 **Chemicals and materials**

189 Fifteen pharmaceuticals belonging to eight different therapeutic classes and nine metabolites were selected and
190 corrected by fourteen internal standards with purities equal to or greater than 98% (Table 2). Individual stock standard
191 and isotopically labelled standard solutions were prepared at a concentration of 100 mg/L in methanol, with the
192 exception of ofloxacin, ciprofloxacin and ofloxacin-d3 that were dissolved in methanol: water (50:50, v/v) by adding
193 0.2 % hydrochloric acid. All the standard solutions were stored at -20 °C. Working solutions (range of 5-500 ng/L),
194 containing all the pharmaceuticals, were prepared by appropriate dilution of the stock solution in methanol. A mixture
195 with all isotopically labeled internal standards was prepared at a concentration of 1 mg/L in methanol. Ultrapure water
196 was generated by a Simplicity UV system from Millipore (Bedford, MA, USA) with a specific resistance of 18.2
197 MΩ.cm at 25°C. HPLC/MS-grade solvents (methanol and acetonitrile - ACN) were purchased from Carlo Erba (Val de
198 Reuil, France). Formic acid (purity, 98%) was purchased from Fisher Labosi (Elancourt, France). All chromatographic
199 solvents were filtered through a 0.22 µm nylon membrane filter (Nylaflo™, Michigan, USA). Glass-fiber filters (GF/F
200 (with 0.7 µm pore size) purchased from Whatman (Maidstone, UK) were used to filter the water samples. Oasis® HLB
201 6cc (200 mg) cartridges, purchased from Waters Corporation (Mildford, USA), and a Visiprep™ DL Solid Phase
202 Extraction (SPE) vacuum manifold purchased from Supelco (Bellefonte, USA) were used for solid phase extraction.
203 Nanosep® MF 0.22 µm centrifuge filters purchased from PALL Life Sciences (Michigan, USA) were used to filter the
204 extracts before chromatography injection.

205

206 **Water sample extraction and analysis**

207 Filtered surface and groundwater samples (500 mL) were spiked with the mixture of isotopically labeled standard to
208 reach a final concentration of 100 ng/L. Waters were extracted using Oasis HLB cartridges, previously conditioned with
209 (2x5 mL) of methanol followed by (2x5 mL) of ultra-pure water at a flow rate of approximately 5 mL/min.

210 The cartridges were rinsed with 5 mL ultrapure water and dried under vacuum for 1 h. Analytes were eluted with 10 ml
211 of methanol. Extracts were evaporated to dryness at 35 °C under a gentle stream of nitrogen, reconstituted with 200 µL
212 of acetonitrile: ultrapure water (2:98, v/v) and filtered before analysis.

213 Analyses were carried out on an Exactive LC-HRMS (Thermo Fisher Scientific) using an HPLC Accela 1250 Pump and
214 a degasser (Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA, USA) equipped with an analytical column (KinetexBiphenyl, 100 x

215 2.1 mm; 2.6 μm particle size, Phenomenex). ACN and water were used as mobile phases. Addition of 0.1% formic acid
216 was preferred in positive ionization mode. The optimal separation was achieved at a flow rate of 400 $\mu\text{L}/\text{min}$. The
217 optimized gradient elution program started with 2% of ACN isocratic for 0.5 min, increased to 50% of ACN at 12 min,
218 followed a linear gradient to 100% ACN at 14 min, remained at this level for 3 min, and then decreased to 2% ACN for
219 equilibration of the column for 7 min. The injection volume was set to 10 μl . The Exactive HRMS was turned to a
220 mass resolution of 10,000 (FWHM, m/z 200) with a mass spectrum range of 50-650 m/z . A heated electrospray
221 ionization probe (HESI) source in positive (pos) and negative (neg) mode was used. The HESI parameters were as
222 follows: heater temperature 200 $^{\circ}\text{C}$; capillary temperature 275 $^{\circ}\text{C}$; electrospray voltage 4 kV; sheath gas flow 55
223 arbitrary units; auxiliary gas flow 10 arbitrary units. The following parameters were used in positive and negative
224 ionization modes, respectively; capillary voltage 35V and -50V; tube lens voltage 110 V and -100 V; finally skimmer
225 voltage 25 V and -16 V. "All ion fragmentation" MS/MS mode was applied with high energy collision dissociation
226 (HCD) cell set to 10 and 20 eV. Analytical results were calculated with Thermo Scientific Xcalibur software. Each
227 compound was identified according to: (1) retention time; (2) mass accuracy (max 5 ppm deviation) of protonated (M-
228 H)⁺ or deprotonated (M-H)⁻ molecules in MS/MS mode; (3) identification of at least one ion fragment at a mass
229 accuracy < 5 ppm in MS/MS mode and (4) ion ratio fulfilled between the ion fragment and the parent ion for each
230 molecule.

231

232 **Quality assurance/quality control**

233 The linearity of the method was estimated in both solvent and matrix (using ultrapure water), with a blank test and
234 calibration curves (6 levels) spiked with from 2 to 200 ng/L of the compounds including a fixed amount of internal
235 standard. Absolute recoveries, matrix effects and repeatability of the method were evaluated by spiking ultrapure water
236 with 100 ng/L of all compounds (n=5). The LOD and LOQ of each analyte were determined as the concentration
237 resulting in a signal to noise ratio of 3 and 10 respectively. Before each analysis and during the sequence, a standard
238 mixture (100 ng/L including internal standards) of the molecules of interest and a blank mobile phase were analyzed to
239 check the LC-MS/MS performance.

240

241

242
243
244

Table 2: Therapeutic classes, internal standards, supplier, purity, ionization type, quantification and confirmation ions, instrumental LODs and LOQs, methods LODs and LOQs and absolute recoveries observed for each molecule in LC-MS Orbitrap

Therapeutic classes	Molecules ^{1ou 2} / internal standards	Supplier	Purity	Ionisation type	Quantification ion (energie eV)	Confirmation ion (energie eV)	RT (min)	LOD ^{inst} (pg)	LOQ ^{inst} (pg)	LOD ^{Meth} (ng/L)	LOQ ^{Meth} (ng/L)	Absolute Recovery ³ (%)		
Anti-epileptic	Carbamazepine ¹ /Carbamazepine D8	Sigma-Aldrich	≥99.0%/ ≥98.5%	+	237.1022	10	194.0962	20	9.30	10	30	5	10	112±15
	Codeine ¹ /Codeine D6	Sigma-Aldrich	99.9%/99.2%	+	300.1594	20	243.1010	20	4.75	5	10	2	10	53±3
Analgesic/anti-inflammatory and their metabolites	Codeine 6βD glucuronide ² / Codeine 6βD glucuronide D3	Sigma-Aldrich/LGC	>99.9%/99%	+	476.1915	20	300.1587	20	4.53	30	50	5	10	92±9
	Ibuprofen ¹ /Ibuprofen D3	Sigma-Aldrich	≥98.0%	-	159.1170	10	205.1234	10	11.31	10	20	25	50	90±15
	1-hydroxy-ibuprofen ² /Ibuprofen D3	LGC/Sigma-Aldrich	99.3%/≥98.0%	-	157.1010	10	221.1183	10	6.80	10	20	10	25	94±9
	carboxy-ibuprofen ² /Ibuprofen D3	Sigma-Aldrich	99.4%/≥98.0%	-	191.1070	10	235.0975	10	1.78	10	50	2	10	98±6
	Ketoprofen ¹ /Oxazepam D5	Santa Cruz Biotechnology/ Sigma-Aldrich	>99%/99.4 %	-	197.0600	10	253.0870	10	8.83	10	20	5	10	92±17
	Diclofenac ¹ /Diclofenac D4	LGC	99.5%/98%	-	250.0190	10	252.0160	10	10.72	10	20	10	15	80±15
Acetaminophen ¹ /Acetaminophen D4	Sigma-Aldrich	>99.9%/99.8%	-	150.0560	10	107.0360	20	2.96	10	20	5	10	88±12	
Antibiotics/anti-infective	Ofloxacin ¹ /Ofloxacin D3	LGC	99.7%/98.5%	+	362.1511	10	318.1604	20	5.96	5	10	5	10	57±7
	Sulfamethoxazole ¹ / Sulfamethoxazole D4	LGC	99.8%/99.5%	-	156.0120	20	252.0448	10	7.17	5	10	2	5	56±8
Benzodiazepine and their metabolites	Diazepam ¹ /Diazepam D5	LGC	99.9%/99.5%	+	285.0789	20	257.0836	20	11.29	5	10	5	10	106±15
	Oxazepam ^{1,2} /Oxazepam D5	LGC/Sigma-Aldrich	99.9%/99.4 %	-	285.0436	10	257.0480	10	9.87	5	10	2	10	83±21
	Oxazepam glucuronide ² / Oxazepam glucuronide D5	LGC	99%/98.2%	+	287.0578	20	463.0903	10	8.28	30	50	5	10	103±5
	Lorazepam ¹ /Oxazepam D5	LGC/Sigma-Aldrich	99.9%/99.4 %	-	283.0280	10	319.0050	10	10.05	3	10	5	10	85±23
Antidepressant	Venlafaxine ¹ /Venlafaxine D6	Sigma-Aldrich/LGC	≥98.5%/98.7%	+	278.2114	10	260.2003	10	7.45	5	10	5	10	95±8
Lipid lowering and their metabolites	Pravastatin ¹ /Ibuprofen D3	LGC/Sigma-Aldrich	98.9%/≥98.0%	-	423.2388	10	321.1710	20	7.87	10	20	10	25	32±2
	Fenofibric acid ² /Acetaminophen D4	Sigma-Aldrich	≥98.0%/99.8%	-	231.0210	20	233.0180	20	8.20	10	20	2	5	87±14
Beta-blockers	Atenolol ¹ /Atenolol D7	LGC/Sigma-Aldrich	99.3%/≥95%	+	267.1703	10	190.0861	20	3.42	5	10	<2	5	102±5
	Propranolol ¹ /Atenolol D7	LGC/Sigma-Aldrich	99.9%/≥95%	+	260.1645	10	183.0801	20	8.54	5	10	25	75	99±38
Opiate substitutes and their metabolites	Buprenorphine glucuronide ² / Codeine 6βD glucuronide D3	Sigma-Aldrich/LGC	99.2%/99%	+	644.3429	20	468.3099	20	7.38	30	50	10	10	91±15
	Norbuprenorphine ² / Norbuprenorphine D3	Sigma-Aldrich	99.1%/99.7%	+	414.2639	20	414.2639	10	7.52	50	100	10	50	82±41
	Norbuprenorphine glucuronide ² / Codeine 6βD glucuronide D3	Sigma-Aldrich	98.2%/99%	+	590.2960	20	414.2632	20	5.60	30	50	5	15	85±2

245

¹correspond to parent compounds; ²correspond to metabolites; Absolute Recovery³ calculated without correction by internal standard.

246 **III. Results and discussion**

247 **III.1. Characterization of the sub-watersheds**

248 **III.1.1. Hydro geomorphological characterization**

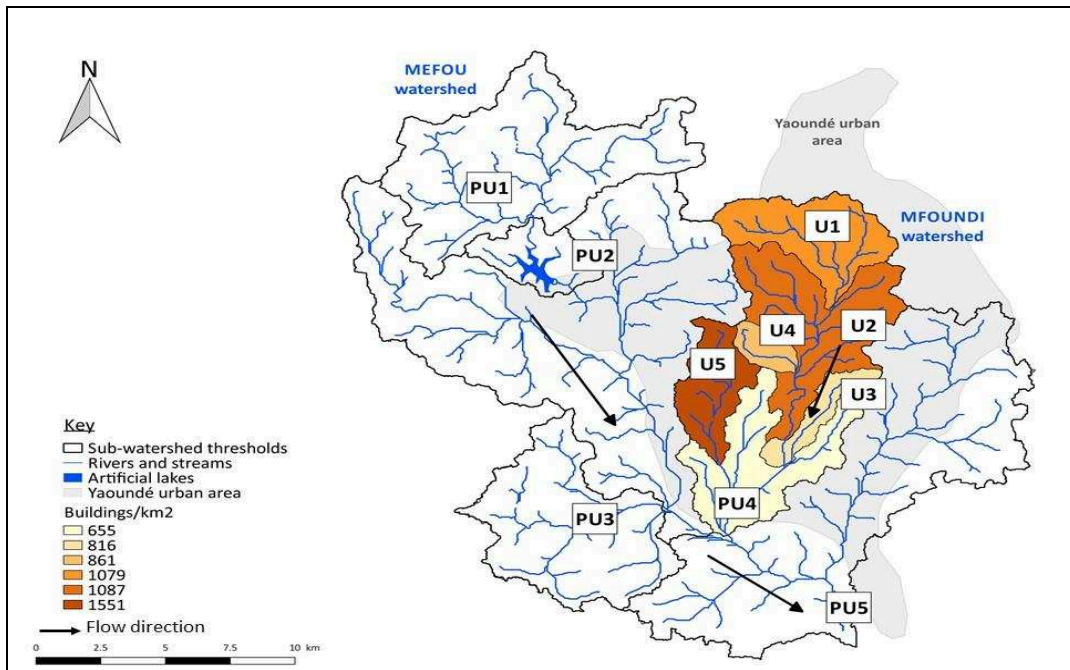
249 Differences in hydro geomorphology (Supplementary Material), land use (Figure 1) and anthropic pressures were
250 observed between peri-urban and urban sub-watersheds.

251 The steepest basin slopes (11-21%) and lowest flow velocity (0.1-0.4 m/s) were measured in the peri-urban sub-
252 watersheds. PU1 and PU2 had the highest basin slopes (21% and 14% respectively) and the highest related hydrologic
253 response times (5-10 hours). The north-western peri-urban part of the study area has steep slopes but relatively natural
254 river banks and meandering rivers. The peri-urban sub-watersheds are mostly covered by woodland (9-72%), 21-31%
255 croplands and 2-53% built-up area. Between 1992 and 2015, built-up areas increased by 29% at PU4 and by 10% at
256 PU5 (ESA-CCI data). The urban area only extends to the south-east because of the natural barrier formed by the relief
257 in the north-western part of the basin that limits urbanization (Dauvergne, 2011).

258 In contrast, although the basin slope of the urban sub-watersheds ranges between only 11% and 13%, these watersheds
259 have the highest flow velocity (0.2-0.8 m/s) and relatively short hydrological response (<5-10 h). Urban sub-watersheds
260 comprise 27-88% of built-up area and 6-24% of croplands. In particular, U1, U2 and U5 have more than 70% of
261 impervious (built-up) area (ESA-CCI 2015) (Figure 1). The urban area crossed by the Mfoundi River is currently
262 channeled with artificial river banks to reduce recurrent floods in downtown Yaoundé; this increased urban river flow
263 velocities and reduced the extent of wetlands in the south of the Méfou basin (Moffo et al., 2011). Assuming the
264 building density in Open Street Map 2017 data reflects population density, the upper Mfoundi watershed is under the
265 highest anthropic pressure with high building density in particular at U5 (1,551 buildings/km²), U2 (1,087
266 buildings/km²) and U1 (1,079 buildings/km²) (Figure 3). The city dynamics could emphasize urbanization in the study
267 area. Indeed, according to ESA-CCI data, built up area increased from 21% to 27% while forested land decreased from
268 19% to 15% from 1992 to 2015.

269

270



271

272

273 **Figure 3: Map showing building density in the Mfoundi sub-watersheds (Open Street Map 2017, ESA-CCI 2015)**

274 No Open Street Map data were available for the peri-urban sub-watersheds shown in grey on the map, which consequently only
275 provides data for the urban Mfoundi basin sub-watersheds delimited in Figure 1.
276

277 Urban areas are subject to anthropic pressure. In particular, reports in the literature state that there are only four waste
278 water treatment plants (WWTP) in Yaoundé for almost two millions inhabitants. The type of WWTP treatments are
279 activated sludges, lagoon system, sand filtration or macrophyte-based waste water treatment system. According to Naah
280 (2013), the capacity of the WWTP were comprised between 650 and 30,000 population equivalent but the truly
281 functioning WWTP were covering around 6,300 population equivalent in total which represent 0,3% of Yaoundé
282 population. Consequently most untreated domestic wastewater is released into the surface waters of the upper Méfou
283 basin (Kenmogne et al., 2010; Wethé et al., 2003). Microbiological analyses revealed fecal contamination of all urban
284 streams (Djuikom et al., 2008, 2006). In Yaoundé, landfills are constituted by the unemorous and sometimes ephemeral
285 waste heaps distributed in all the urban area. These waste heaps are mostly constituted by domestic solid waste that has
286 been reported as an additional pharmaceutical contamination source adding to domestic wastewater (Bu et al., 2016;
287 Peake et al., 2015).

288 The Méfou watershed is also subject to anthropic pressure due to urbanization, mostly in the Mfoundi sub-watershed
289 (U1-U5). Urbanization accentuates the natural tendency of the relief to favor rainfall-runoff events because it increases
290 the extent of impervious land surface (Moffo et al., 2011). It may also accelerate upstream to downstream water flow by
291 channeling the streams in the urban area. Runoff could also be at the origin of the drainage of contaminants, i.e.
292 pharmaceuticals, pesticides, bacteria, adsorbed on urban surfaces (Blanchoud et al., 2007; Wilkinson et al., 2017).

293 The natural features (elevation, slope, hydro-geomorphology) favor rainfall-runoff processes in particular in the north-
294 western part of the peri-urban area (PU1 and PU2). The combination of these hydrological features, the lack of
295 sanitation and the continuous increase in built up areas raises concerns about sources of contamination in particular
296 sources of pollutants including pharmaceuticals in wastewaters and landfills that can reach surface waters.

297

298 **III.1.2. Wastewater management and groundwater characterization**

299 Disparities were observed in housing quality, water use and wastewater management around the urban water sampling
300 sites during the interviews on water use. At U1, U2 and U5, 43-47% of the respondents lived in low quality housing; in
301 particular at U4, where the proportion increased to 67%. On the other hand at U3, only 18% of respondents lived in low
302 quality housing, and 36% and 27% lived in medium and high quality housing, respectively. Low quality housing
303 implies no proper infrastructure enabling access to water and sanitation (OMS and ONU-Habitat, 2010).

304 Considering the water use survey as a whole, pit latrines were reported as the main type of sanitation (36-79% of

305 households). Again U3 stood out as 55% of the respondents reported using a WC (toilets with water flush) and only
306 36% pit-latrines. The population survey showed that 80% of the households throw out their wastewater in their
307 immediate surroundings (into drains, rivers and yards). A total of 71% of the respondents in the water use survey said
308 they throw away drugs whose use-by-date has expired into landfills and 11% into pit latrines because no system for
309 recycling of expired drugs exists in Cameroon like the Cyclamed network in France, for example.

310 The U4 survey site was also where drinking water shortages were the most frequent (67%) followed by U2 with 64% of
311 households concerned. At U3, only 18% of the respondents reported drinking water shortages. The most regularly
312 flooded homes were located in U2, with 82% of the respondents affected. Around the sampling points, 68% of the all
313 respondents reported they used groundwater for drinking (45% boreholes, 13% wells, 10% springs); 78% that they used
314 groundwater for domestic purposes including cooking and washing clothes (12% boreholes, 65% wells, 1% springs);
315 and 79% for bathing, personal hygiene, etc. (14% boreholes, 62% wells, 3% springs). Differences were observed in the
316 urban area in the sources of groundwater used for drinking water. In particular in the U4 district, 100% of the
317 respondents reported they relied on groundwater for drinking, 43% from boreholes and 57% from wells. In the U3
318 district, a very high proportion (91%) of the respondents reported they used boreholes for drinking water. Water is
319 treated if the groundwater comes from a well in 70% of the households surveyed; whereas drinking water from
320 boreholes and springs is less frequently treated (43% and 24%, respectively). Information concerning the type of
321 treatment was difficult to obtain, but 14% of the respondents said they used filtration and 8% bleach to eliminate
322 bacteria or other pollutants.

323 The well at U4 (U4-W1) was typical of wells in Yaoundé. In particular, this well can be qualified as “partially
324 equipped” because the safety slab is cracked and a latrine is present at a distance of less than 5 meters from the well. In
325 contrast, boreholes are generally “well equipped” because they are completely concreted and access is restricted.
326 Springs that emerge from rocks are poorly equipped; only a platform is installed to allow water collection. The
327 immediate surroundings of groundwater supply points are crucial to limit contamination from pollutants from the soil
328 through runoff or infiltration. It is usually recommended that a protected area is established around wells (i.e. at least ten
329 meters from a latrine and a soil thickness of at least four meters between the bottom of the latrine and the aquifer)
330 (Tabué Youmbi et al., 2009). This is not always the case in Yaoundé in particular in unplanned districts (INS and BGR,
331 2013; Kringel et al., 2016; Takounjou et al., 2009; Youmbi et al., 2013).

332 These observations are in agreement with observations made in a previous study of the nitrogen and phosphorus mass

333 balance in Yaoundé groundwater (Kringel et al., 2016). First, these authors also reported that waste management based
334 on pit latrines and septic tanks increases the likelihood of groundwater contamination by wastewater. They provided
335 evidence that the amount of wastewater could recharge the aquifer leading to an “anthropic groundwater type”. At
336 certain locations, wastewater can infiltrate the porous ferralsol aquifer. The authors argued that wastewater can
337 determine groundwater quality. Their study confirmed that the management of wastewater we identified around our
338 sampling points is widespread in Yaoundé and that, in general, the aquifers of the urban sub-watersheds are likely to
339 receive contaminants from human excreta i.e. fecal bacteria and possibly also pharmaceuticals. The widespread use of
340 groundwater accentuates the importance of monitoring groundwater.

341

342 **III.2. Pharmaceutical contamination of surface and groundwater and related issues**

343 **Pharmaceutical detection and quantification**

344 Some pharmaceuticals are widely used as markers of wastewater inputs, for example carbamazepine for surface waters
345 (Pongmala et al., 2015); sulfamethoxazole, sulfanilamide and carbamazepine for groundwater, as in the study case of
346 Varanasi in India (Lapworth et al., 2018); atenolol, carbamazepine and diclofenac in different catchments in Switzerland
347 (Epting et al., 2018).

348 In this study, among the 23 molecules of interest, eight pharmaceuticals belonging to four therapeutic classes (anti-
349 epileptics, NSAIDs/analgesics, antibiotics/anti-infective and beta-blockers) were detected at least twice across all
350 samples (Table 3). Pharmaceuticals belonging to benzodiazepines, antidepressants, lipid-lowering drugs and opiate
351 substitutes were not detected either in groundwater or in samples of surface water.

352 The antiepileptic carbamazepine and the analgesic acetaminophen were the most frequently detected and quantified
353 compounds in surface waters (Figure 4). Carbamazepine was detected and quantified in up to 100% of water samples.
354 Acetaminophen was also detected in up to 100% and was quantified in up to 85%. Carbamazepine is usually taken as a
355 continuous treatment for epilepsy and trigeminal neuralgia. Once discharged into wastewaters and/or in effluents from
356 WWTP - from which it is poorly removed (<10%) (Hai et al., 2018) by conventional treatment - it is relatively
357 persistent and widespread in the aquatic environment (Andreozzi et al., 2002; Hai et al., 2018). In the surface waters of
358 Yaoundé and due to the almost total absence of sanitation, carbamazepine remains a relevant anthropogenic tracer.
359 Acetaminophen belongs to the therapeutic class of NSAIDs which is the most widely consumed class of drugs in the
360 world. They are easy to acquire and are included in the formulation of several medical drugs combined with other active

361 ingredients, which may partly explain their wide occurrence in water (He et al., 2017) and consequently the presence of
362 acetaminophen in the water samples.

363 Differences in pharmaceutical occurrence were observed between peri-urban and urban sub-watersheds in addition to
364 differences in the type of water (surface and groundwater) (Table 2 and Figure 4).

365 Among the targeted compounds, the NSAID/analgesic codeine, the antibiotic ofloxacin and the beta-blocker atenolol
366 were detected and quantified in surface waters in the urban area but not in the surface waters in the peri-urban area. All
367 the compounds detected in the peri-urban surface waters were also found in the urban surface waters. The fewest
368 molecules were detected and quantified in the subwatershed PU2 (at the Camwater treatment station).

369 Carbamazepine was detected and quantified in 100% of the water samples in the urban area and in 75% of the water
370 samples in the peri-urban areas. Acetaminophen was detected in 100% of the samples in both the urban and the peri-
371 urban areas but was more frequently quantified in the urban area (85%) than in the peri-urban area (75%). Ibuprofen
372 and diclofenac followed the same trend with up to 95% and 75% of detection frequency in the urban area and up to 55%
373 and 45% of quantification frequencies, respectively. In the peri-urban area, their detection frequencies were 75% but
374 diclofenac was quantified more (75%) than ibuprofen (50%). The anti-infective sulfamethoxazole differed, it was more
375 often quantified in the peri-urban area (50%) than in the urban area (6%).

376

377 **Pharmaceutical concentrations**

378 In terms of surface water contamination levels, urban sub-watersheds (U1 to U5) were more polluted with
379 pharmaceuticals (range < 2 to 5,660 ng/L) than peri-urban sub-watersheds (PU1 to PU5) (range < 2 to 367 ng/L).

380 The highest concentrations of NSAIDs/analgesics acetaminophen, diclofenac, ibuprofen were measured in urban areas,
381 with median concentrations of 24-2,994 ng/L, <10-318 ng/L and 25-259 ng/L, respectively. The highest concentrations
382 were measured at the U1 sub-watershed, with a peak concentration of acetaminophen of 5,660 ng/L. Peak
383 concentrations of ibuprofen were 516 ng/L at U2 and for diclofenac 419 ng/L at U1. Although it was detected in all the
384 samples, carbamazepine was quantified between 73 ng/L and 163 ng/L (median concentrations) with the highest
385 concentration (193 ng/L) measured at U5.

386 In contrast to urban sub-watersheds, lower concentrations were measured in the peri-urban sub-watersheds. Codeine
387 and acetaminophen were the only two molecules detected at PU2 (Camwater treatment station), both in the raw and in
388 the treated surface water resource of the Méfou River. The maximum measured concentrations in PU3 sub-watershed

389 were 72 ng/L of ibuprofen, 30 ng/L of diclofenac, 15 ng/L of carbamazepine and 14 ng/L of acetaminophen. The highest
390 concentrations were measured at PU4 with median concentrations of ibuprofen, diclofenac and sulfamethoxazole of 224
391 ng/L, 166 ng/L and 120 ng/L, respectively. At PU5, median concentrations at Nsimalen were 11 ng/L, 35 ng/L, 58 ng/L
392 and 62 ng/L respectively for acetaminophen, carbamazepine, sulfamethoxazole and diclofenac.

393 At this stage, we can confidently affirm that the surface waters of Yaoundé are contaminated by relatively higher levels
394 of pharmaceuticals in urban wastewaters than in the peri-urban area whose surface waters may be under less anthropic
395 pressure (Figure 1 and Figure 3). The results of this monitoring campaign can be put in parallel with building density
396 (Figure 3). The highest measured concentrations and peak contaminations were evidenced in particular in U1 (highest
397 global pharmaceutical concentrations), U2 (diclofenac peak concentration) and U5 (carbamazepine peak concentration)
398 which are the sub-watersheds with the highest building density (861, 1087 and 1551 buildings/km² respectively). This
399 situation is in agreement with anthropic pressures from domestic wastewaters and adds supplementary information on
400 these “pollution hotspots” previously identified in Yaoundé (Branchet et al., 2018).

401 In the PU4 sub-watershed; the environment is wetlands and oil palm plantations, however it drains the whole urban
402 Mfoundi watershed, explaining why at this peri-urban point, measured concentrations were higher than in PU2, PU3
403 and PU5. The PU5 sub-watershed receives waters both from the peri-urban area and from the urban area because it is at
404 the downstream confluence of the upper Méfou River and of the Mfoundi River. We expected pharmaceutical
405 concentrations to be higher than in PU2 and PU3 because of the discharge of the urban contamination into the Méfou
406 River as previously reported (Branchet et al., 2018). However concentrations were the same as in PU3 for example,
407 which may be explained by dilution.

408 In contrast to the peri-urban sub-watersheds, the U1, U4 and U5 urban sub-watersheds were affected by groundwater
409 contamination. The highest concentrations were of diclofenac and sulfamethoxazole, with concentrations ranging from
410 476 to 518 ng/L and 69 to 1285 ng/L, respectively. The most polluted sub-watershed was U4 due to contamination of
411 the U4-W2 well with carbamazepine (up to 335 ng/L), the diclofenac (up to 518 ng/L) and acetaminophen (up to 111
412 ng/L) followed by sulfamethoxazole (up to 1,285 ng/L). Concentrations of ibuprofen of up to 154 ng/L were quantified
413 in the U5-B1 borehole. Up to 390 ng/L of sulfamethoxazole was measured in the U5-B2 borehole and up to 134 ng/L in
414 the U5-W1 well. A spring in U1 was contaminated by between 69 and 73 ng/L of sulfamethoxazole.

415

416

417 **Questions concerning the fate of pharmaceuticals in the Méfou hydrosystem**

418 Variations in the contamination profiles of surface and groundwater sampling sites raising questions about (i) the
419 mobility of these compounds and (ii) interactions between surface and groundwater in the Méfou hydrosystem.

420 No relation were found between physico-chemical properties (log K_{ow} and K_{oc}) (Supplementary Material) of the
421 quantified compounds and their occurrence and concentration trends in surface and groundwater. Then, acetaminophen
422 and sulfamethoxazole displayed opposite behaviours. Median acetaminophen concentrations ranged 5 -5,660 ng/L in
423 surface waters whereas the compound was quantified only once in groundwater at a concentration of 110 ng/L.
424 Conversely, sulfamethoxazole concentrations were lower in surface waters (median concentration range < 2 to 120
425 ng/L) than in groundwater (median concentration range: < 2 to 1,092 ng/L). It has been shown that sulfamethoxazole is
426 a highly mobile compound in surface waters, soils and groundwater. Physico-chemical soil properties (pH, composition)
427 might also affect its fate (Archundia Peralta 2016) suggesting the need for deeper studies on the local environment to
428 understand its occurrence.

429 Interactions between surface and groundwater depend on local features (geology, climatic conditions, pedology, etc. and
430 the scale of observation). At the local scale, surface water can recharge groundwater and allow the mixing of the waters
431 at the subsurface thanks to geomorphological and hydrodynamic features. Also the variability of the hydrological
432 conditions over time (turbulent flow, high rainfall, flood, etc.) affect the interactions and flow dynamics between surface
433 water and groundwater. Consequently they remain highly variable and relatively complex (Epting et al., 2018;
434 McLachlan et al., 2017; Vu et al., 2018).

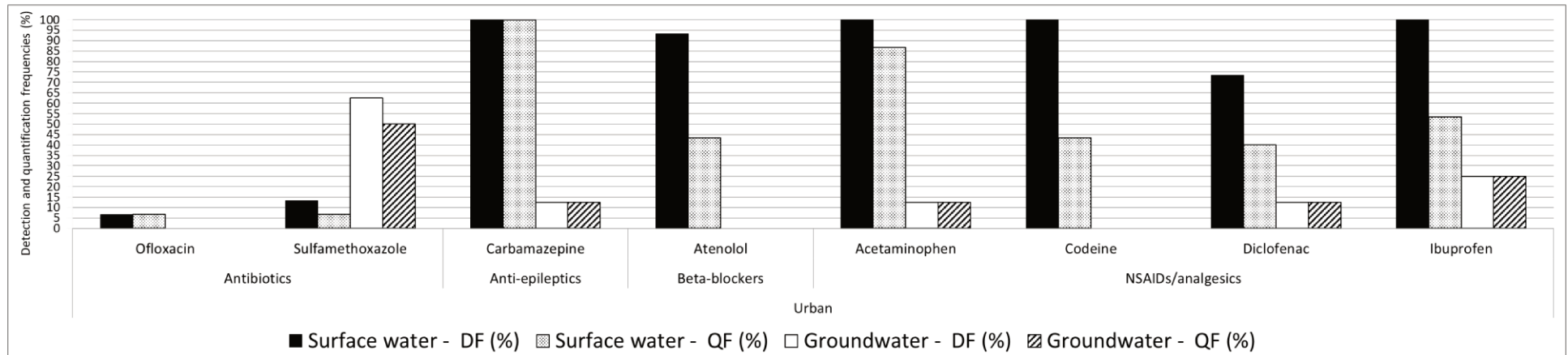
435 The effect of human activities, in particular pumping groundwater for drinking water, can modify the flow dynamics
436 and cause a reversal in fluxes from groundwater to surface waters or increase vertical migration of contaminants
437 (Lapworth et al., 2018; Vu et al., 2018). Some contaminants including pharmaceuticals can be used as tracers to better
438 define these interactions (Epting et al., 2018). For example, in a case study of the city of Varanasi in India, the
439 concentrations of sulfamethoxazole in the groundwater mirrored those in the surface waters, but were lower and
440 depended on the origin and depth of the groundwater (Lapworth et al., 2018). The vulnerability of the groundwater was
441 underlined. In particular, the authors reported that long-term intensive pumping increased the hydraulic gradient thereby
442 enabling the contaminants to reach deeper aquifers. Pumping also controls the nature of groundwater recharge.

443 Thus, like in Yaoundé, the increase in groundwater withdrawal through wells and boreholes and the potential for
444 groundwater vulnerability were evidenced. Pharmaceutical concentrations measured in the present study, in particular

445 those of acetaminophen and sulfamethoxazole, add a novel issue concerning surface and groundwater relations as a
446 component of this vulnerability. The need for further study and, for example, the use of modeling (Takounjou et al.,
447 2009) could help explain how the aquifers are recharged by wastewater and local issues related to groundwater
448 contamination.

449

450



451

452

453

454

455

Figure 4: Detection and quantification frequencies of pharmaceutical compounds in surface water and groundwater in urban areas (U1 to U5) during the sampling campaign in March/April 2018 in the upper Méfou watershed

456 **Table 2: Minimum, maximum and median concentrations (ng/L) of the pharmaceutical compounds detected in surface water and groundwater according to the area**

SURFACE WATER ng/L																				
Peri-urban area																				
Pharmaceuticals	PU3-Ossongoé				PU2 – Upstream Camwater				PU2 –Downstream Camwater				PU4 – Oil palm				PU5 –Nsimalen			
	Min	Max	Median	N	Min	Max	Median	N	Min	Max	Median	N	Min	Max	Median	N	Min	Max	Median	N
Anti-epileptic																				
Carbamazepine	13	17	15	4	< 5	< 5	< 5	2	< 5	< 5	< 5	2	45	82	59	4	27	46	35	4
NSAIDs/analgesics																				
Codeine	< 2	< 10	< 2	4	< 2	< 2	< 2	2	< 2	< 2	< 2	2	< 2	< 2	< 2	4	< 2	< 10	< 2	4
Ibuprofen	71	74	72	4	< 25	< 25	< 25	2	< 25	< 25	< 25	2	100	367	224	4	< 25	< 25	< 25	4
Diclofenac	29	31	30	4	< 10	< 10	< 10	2	< 10	< 10	< 10	2	121	212	166	4	59	65	62	4
Acetaminophen	< 10	23	14	4	< 5	< 5	< 5	2	< 5	< 5	< 5	2	30	62	33	4	< 10	12	11	4
Antibiotics								2				2								
Sulfamethoxazole	< 2	< 2	< 2	4	< 2	< 2	< 2	2	< 2	< 2	< 2	2	115	124	120	4	35	104	58	4
Beta-blockers								2				2								
Atenolol	< 2	< 5	< 2	4	< 2	< 2	< 2	2	< 2	< 2	< 2	2	< 2	< 5	< 2	4	< 2	< 2	< 2	4

457

458 **Table 2.** (continued)

459

SURFACE WATERS																				
Urban area ng/L																				
Pharmaceuticals	U1 - Merchandise station				U2 – Sofavinc				U4 – Upstream Melen				U4 – Downstream Melen				U5 – Biyeme-Assi			
	Min	Max	Median	N	Min	Max	Median	N	Min	Max	Median	N	Min	Max	Median	N	Min	Max	Median	N
Anti-epileptic																				
Carbamazepine	91	136	109	6	42	95	73	6	63	102	74	6	62	99	91	6	39	193	163	6
NSAIDs/analgesics																				
Codeine	<10	14	12	6	<10	17	13	6	<10	12	<10	6	<10	<10	<10	6	<10	14	<10	6
Ibuprofen	<50	<50	<50	6	<50	516	<50	6	70	385	190	6	86	414	259	6	<50	198	<50	6
Diclofenac	189	419	318	6	<15	215	156	6	<10	<10	<10	6	<10	267	228	6	<10	76	<15	6
Acetaminophen	1728	5660	2993	6	36	1614	155	6	<10	366	24	6	<10	671	192	6	25	615	89	6
Antibiotics																				
Ofloxacin	21	29	25	6	<5	<5	<5	6	<5	<5	<5	6	<5	<5	<5	6	<5	<5	<5	6
Sulfamethoxazole	<2	<2	<2	6	<2	<2	<2	6	<2	<2	<2	6	<2	<2	<2	6	80	111	96	6
Beta-blockers																				
Atenolol	<5	7	<5	6	<5	9	<5	6	<2	16	<5	6	<5	<5	<5	6	<5	12	7	6

460

461

462

463

464 **Table 2.** (continued)

GROUNDWATER																								
Urban area ng/L																								
Pharmaceuticals	U1-S1Merchandise station				U4-W1 Melen				U4-W2 Melen				U5-B1 Biyeme-Assi				U5-B2 Biyeme-Assi				U5-W1 Biyeme-Assi			
	Min	Max	Median	N	Min	Max	Median	N	Min	Max	Median	N	Min	Max	Median	N	Min	Max	Median	N	Min	Max	Median	N
Anti-epileptic																								
Carbamazepine	< 5	< 5	< 5	2	< 5	< 5	< 5	2	263	335	299	2	< 5	< 5	< 5	2	< 5	< 5	< 5	2	< 5	< 5	< 5	2
NSAIDs/analgesics																								
Ibuprofen	< 25	< 25	< 25	2	265	276	271	2	< 25	< 25	< 25	2	141	154	147	2	< 25	< 25	< 25	2	< 25	< 25	< 25	2
Diclofenac	< 10	< 10	< 10	2	< 10	< 10	< 10	2	476	518	497	2	< 10	< 10	< 10	2	< 10	< 10	< 10	2	< 10	< 10	< 10	2
Acetaminophen	< 5	< 5	< 5	2	< 5	< 5	< 5	2	110	111	110	2	< 5	< 5	< 5	2	< 5	< 5	< 5	2	< 5	< 5	< 5	2
Antibiotics																								
Sulfamethoxazole	69	73	71	2	< 2	< 2	< 2	2	899	1285	1092	2	< 2	< 2	< 2	2	312	390	351	2	116	134	125	2

465

466

467 **III.3. Comparison with the international context and local issues**

468 Before the present study, sub-Saharan water bodies were monitored in five different countries (most frequently in
469 South-Africa followed by Ghana, Kenya, Mozambique and Nigeria) for nine therapeutic classes (NSAIDs/analgesics,
470 antibiotics, beta-blockers, lipid-lowering drugs, antiretroviral drugs, antimalarial drugs, anti-epileptics, benzodiazepines
471 and vascular dilatation drugs) (Ebele et al., 2017; Madikizela et al., 2017). The global contamination profile for the
472 common monitored therapeutic classes is similar in previous studies and in the upper Méfou basin, with the
473 predominance of the NSAIDs/analgesics (acetaminophen, codeine, diclofenac, ibuprofen), the anti-epileptic
474 carbamazepine then antibiotics/ anti-infective (ofloxacin, sulfamethoxazole,). Concentration ranges in the present study
475 were slightly lower than those measured in other African surface waters (Madikizela et al., 2017). For example,
476 NSAIDs ranged from a few micrograms per liter to more than 100 µg/L in Kenya (K'oreje et al., 2016) whereas
477 carbamazepine reached 500 ng/L in South Africa (Matongo et al., 2015). However concentrations varied considerably
478 with the local context. Only two studies in Sub-Saharan Africa provide pharmaceutical contamination of groundwater
479 from wells. In Nigeria acetaminophen was measured in the range of 102 ng/L to 18 420 ng/L in wells and diclofenac
480 concentrations ranged 118-13,480 ng/L (Olatunde et al., 2014). In Kenya pharmaceutical concentrations from
481 antibiotics, antiretroviral, NSAIDs and antipsychotic were comprised between 5 ng/L and 1,600 ng/L in wells.

482 As sources, the local context and drug management and consumption differ among monitored areas, so it is very hard to
483 compare the presence of pharmaceuticals in water bodies in different countries or regions (Jjemba, 2008). It is also risky
484 to link patterns of contamination in rivers to drug consumption because of the spatial scale (local, national) and the
485 season, and the mode of consumption of a drug (i.e. for chronic or infectious diseases) (Thiebault et al., 2017). In
486 Cameroon, the problem is exacerbated by the existence of an informal drug sector (Angbo-Effi et al., 2011; Mendo et
487 al., 2015): the high costs of public health institutions (hospitals, clinics) mean that the poorest population have limited
488 access to health care (Commeyras et al., 2006; OMS and ONU-Habitat, 2010). Consequently, 71% of the population of
489 Yaoundé resort to informal health care units (Geest, 2017) as their main solution or as a complement to the formal
490 pharmaceutical sector and only 30% of formally prescribed drugs are actually taken by the patients (Commeyras et al.,
491 2006). The informal drug sector provides less expensive drugs, but the drugs are of lower quality (concentrations of
492 active substance are uncertain, the types of active substance are uncertain, false drugs, etc.) making an assessment of
493 Cameroonian drug consumption very difficult. However the survey by Commeyras et al. (2006) listed acetaminophen as
494 the most widely prescribed and consumed drug in Yaoundé. This survey and reports in the literature suggest that a

495 cocktail of pharmaceutical compounds are possibly present in-stream, in line with results of monitoring of other sub-
496 Saharan water bodies (Ebele et al., 2017; Madikizela et al., 2017).

497 « Down-the-drain » modeling approaches are widely used (e.g., LF2000-WQZ (Williams et al., 2009), GRETER-ER
498 (Archundia et al., 2018), STREAM-UE (Lindim et al., 2017), etc.) to predict in stream pharmaceutical concentrations
499 according to the hydrologics, the hydraulics, the consumption patterns and WWTP effluents. However, limited in the
500 specific context of sub-Saharan urban centers, the use of a modeling approach would be limited because, added to the
501 difficult assessment of pharmaceutical consumption, the absence of sanitation makes it hard to include effluents from
502 WWTP in the model. Models would need to be adapted to predict concentrations in water, and to assess environmental
503 risks and health impacts.

504 High urbanization pressures have environmental impacts (Carvalho et al., 2014; Kotyza et al., 2010), by increasing
505 population vulnerability and related health risks (Dos Santos et al., 2017; Gracia-Lor et al., 2017; Whitehead and
506 Dahlgren, 1991). Living conditions are considered as environmental determinants of health (Whitehead and Dahlgren,
507 1991). The quality of housing, access to drinkable water and sanitation along with educational level can increase health
508 inequalities among urban populations (OMS and ONU-Habitat, 2010). Our water use survey partly emphasized these
509 inequalities through living conditions and the links between groundwater contamination and use in the urban area raises
510 questions about population exposure and potential health risks in Yaoundé.

511 Groundwater in three urban sub-watersheds (U1, U4 and U5) was found to be contaminated by pharmaceuticals
512 belonging to the anti-epileptic, antibiotic and NSAID therapeutic classes (**Table 2**). Yet in these areas, the survey
513 population reported using groundwater sources in particular for drinking water purposes. In U1, 47% of the respondents
514 rely on springs, and the spring we sampled was found to contain sulfamethoxazole. In U4, only 8% of the households
515 reported using wells for drinking water, but the wells were contaminated by carbamazepine, ibuprofen, diclofenac and
516 acetaminophen. In U5, 43% of the households used boreholes for drinking water and the one we sampled was found to
517 be contaminated by ibuprofen. Even if health risks due to the presence of pharmaceuticals in drinking water have not
518 been not evidenced so far, these results suggest that in some areas, the population is exposed to these compounds.

519

520 **IV. Conclusion**

521 The aim of the present study was to provide baseline information and to identify patterns of pharmaceutical
522 contamination of surface and groundwater resources in a sub-Saharan capital city according to land use, hydro-
523 geomorphological and water use features.

524 The targeted compounds were suitable tracers to demonstrate that pit-latrines, landfills, the increase in built-up areas
525 and urban planning all put heavy pressure on urban streams in Yaoundé and have an impact on water resources destined
526 for human consumption. Both surface and groundwater were contaminated by pharmaceuticals and the levels of
527 contamination correspond to those reported in previous studies in sub-Saharan water bodies with peak pollutions of
528 NSAIDs and homogeneous contamination by the anti-epileptic carbamazepine. The contamination is diffuse and
529 persistent. Groundwater is contaminated at some urban locations in particular by NSAIDs, tackling the issue of the fate
530 of pharmaceuticals in the hydrosystem. Groundwater contamination makes populations highly vulnerable because they
531 rely on this water supply as an alternative to a formal tap water network and to compensate for the lack of infrastructure
532 in the capital city of Cameroon. As the city dynamics favor an increase in pressures on water resources, Yaoundé needs
533 to adapt water uses, and public authorities need to protect water resources, the health of the inhabitants and the
534 environment.

535

536 **Acknowledgments**

537 The authors thank Valentin Mvondo (University of Nganoundéré), Christelle Fouedjio, Yvan Ngandjui and Guy Valery
538 Djumyom (University of Yaoundé I) for participating in the water use survey in Yaoundé in March 2018; Jean-Claude
539 Ntonga and Henriette Ateba Massussi (Cameroonian Institute of Geological and Mineral Researches) for their
540 hospitality; Jean-Jacques Braun (French Research and Development Institute) for his support; Pierre Boutet, Murielle
541 Avezac, Sylvie Spinelli (IMT Mines Alès), and Bénédicte, Marion and Céline Roques (University of Montpellier) for
542 their technical assistance and help in the field. We acknowledge the IMT Mines Alès, HydroSciences Montpellier and
543 Vicerrectoría de Investigación y Extensión del Instituto Tecnológico de Costa Rica for funding.

544

545

546 **References**

- 547 Andreozzi, R., Marotta, R., Pinto, G., Pollio, A., 2002. Carbamazepine in water: persistence in the
548 environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water Res.*
549 36, 2869–2877. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00500-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00500-0)
- 550 Angbo-Effi, K.O., Kouassi, D.P., Yao, G.H.A., Douba, A., Secki, R., Kadjo, A., 2011. Facteurs
551 déterminant la consommation des médicaments de la rue en milieu urbain, Determinants of
552 street drug use in urban areas. *Santé Publique* 23, 455–464.
553 <https://doi.org/10.3917/spub.116.0455>
- 554 Archundia, D., Boithias, L., Duwig, C., Morel, M.-C., Flores Aviles, G., Martins, J.M.F., 2018.
555 Environmental fate and ecotoxicological risk of the antibiotic sulfamethoxazole across the
556 Katari catchment (Bolivian Altiplano): Application of the GREAT-ER model. *Sci. Total*
557 *Environ.* 622–623, 1046–1055. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.026>
- 558 Archundia, D., Duwig, C., Spadini, L., Uzu, G., Guédron, S., Morel, M.C., Cortez, R., Ramos
559 Ramos, O., Chincheros, J., Martins, J.M.F., 2017. How Uncontrolled Urban Expansion
560 Increases the Contamination of the Titicaca Lake Basin (El Alto, La Paz, Bolivia). *Water.*
561 *Air. Soil Pollut.* 228. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3217-0>
- 562 Archundia Peralta, D., 2016. Etude du devenir et de l’impact des antibiotiques à l’échelle d’un
563 bassin versant : application au bassin versant du Katari (Bolivie) (phdthesis). Université
564 Grenoble Alpes.
- 565 Bachelier, G., 1959. Etude pédologique des sols de Yaoundé : contribution à l’étude de la pédologie
566 des sols ferrallitiques. ORSTOM.
- 567 Beek, T. aus der, Weber, F.-A., Bergmann, A., Hickmann, S., Ebert, I., Hein, A., Küster, A., 2016.
568 Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives. *Environ.*
569 *Toxicol. Chem.* 35, 823–835. <https://doi.org/10.1002/etc.3339>

- 570 Blanchoud, H., Moreau-Guigon, E., Farrugia, F., Chevreuil, M., Mouchel, J.M., 2007. Contribution
571 by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne
572 watershed. *Sci. Total Environ.* 375, 168–179. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.009>
- 573 Bon, A., Ndam Ngoupayou, J., Ewodo Mboudou, G., Ekodeck, G., 2016. Caractérisation
574 hydrogéologique des aquifères de socle altéré et fissuré du bassin versant de l’Olézoa à
575 Yaoundé, Cameroun. *Rev. Sci. L’eau J. Water Sci.* 29, 149–166.
576 <https://doi.org/10.7202/1036545ar>
- 577 Branchet, P., Cadot, E., Fenet, H., Sebag, D., Ngatcha, B.N., Borrell-Estupina, V., Ngoupayou,
578 J.R.N., Kengne, I., Braun, J.-J., Gonzalez, C., 2018. Polar pesticide contamination of an
579 urban and peri-urban tropical watershed affected by agricultural activities (Yaoundé, Center
580 Region, Cameroon). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1–26. [https://doi.org/10.1007/s11356-018-](https://doi.org/10.1007/s11356-018-1798-4)
581 1798-4
- 582 Bu, Q., Shi, X., Yu, G., Huang, J., Wang, B., Wang, J., 2016. Pay attention to non-wastewater
583 emission pathways of pharmaceuticals into environments. *Chemosphere* 165, 515–518.
584 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.078>
- 585 BUCREP, 2010. La population du Cameroun en 2010 (3ème RGPH) (Technical Report). BUCREP,
586 Yaoundé.
- 587 Carvalho, I.T., Santos, L., 2016. Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European
588 scenario. *Environ. Int.* 94, 736–757. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.06.025>
- 589 Carvalho, P.N., Basto, M.C.P., Almeida, C.M.R., Brix, H., 2014. A review of plant–pharmaceutical
590 interactions: from uptake and effects in crop plants to phytoremediation in constructed
591 wetlands. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 11729–11763. [https://doi.org/10.1007/s11356-014-](https://doi.org/10.1007/s11356-014-2550-3)
592 2550-3
- 593 Castiglioni, S., Davoli, E., Riva, F., Palmiotto, M., Camporini, P., Manenti, A., Zuccato, E., 2018.

- 594 Mass balance of emerging contaminants in the water cycle of a highly urbanized and
595 industrialized area of Italy. *Water Res.* 131, 287–298.
596 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.047>
- 597 Commeyras, C., Ndo, J.R., Merabet, O., Kone, H., Rakotondrabe, F.P., 2006. Caractéristiques de la
598 consommation de soins et de médicaments au Cameroun. *Cah. Détudes Rech. Francoph.*
599 *Santé* 16, 13–19. <https://doi.org/10.1684/san.2006.0002>
- 600 Dauvergne, S., 2011. Les espaces urbains et péri-urbains à usage agricole dans les villes d’Afrique
601 sub-saharienne (Yaoundé et Accra) : une approche de l’intermédiarité en géographie. Ecole
602 Nationale Supérieure de Lyon, Lyon.
- 603 Djuikom, E., Jugnia, L.B., Nola, M., Foto, S., Sikati, V., 2009. Physicochemical water quality of the
604 Mfoundi River watershed at Yaoundé, Cameroon, and its relevance to the distribution of
605 bacterial indicators of faecal contamination. *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut.*
606 *Res.* 60, 2841–2849. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.702>
- 607 Djuikom, E., Njiné, T., Nola, M., Kemka, N., Togouet, S.H.Z., Jugnia, L.-B., 2008. Significance and
608 suitability of *Aeromonas hydrophila* vs. fecal coliforms in assessing microbiological water
609 quality. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 24, 2665–2670. [https://doi.org/10.1007/s11274-008-](https://doi.org/10.1007/s11274-008-9793-4)
610 [9793-4](https://doi.org/10.1007/s11274-008-9793-4)
- 611 Djuikom, E., Njine, T., Nola, M., Sikati, V., Jugnia, L.-B., 2006. Microbiological water quality of
612 the Mfoundi River watershed at Yaoundé, Cameroon, as inferred from indicator bacteria of
613 fecal contamination. *Environ. Monit. Assess.* 122, 171–183. [https://doi.org/10.1007/s10661-](https://doi.org/10.1007/s10661-005-9172-7)
614 [005-9172-7](https://doi.org/10.1007/s10661-005-9172-7)
- 615 Dos Santos, S., Adams, E.A., Neville, G., Wada, Y., de Sherbinin, A., Mullin Bernhardt, E., Adamo,
616 S.B., 2017. Urban growth and water access in sub-Saharan Africa: Progress, challenges, and
617 emerging research directions. *Sci. Total Environ.* 607–608, 497–508.

- 618 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.157>
- 619 Ebele, A.J., Abou-Elwafa Abdallah, M., Harrad, S., 2017. Pharmaceuticals and personal care
620 products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerg. Contam.* 3, 1–16.
621 <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>
- 622 Echart, J., Ghebremichael, K., Khatri, K., Mutikanga, H., Sempewo, J., Tsegaye, S.,
623 Vairavamoorthy, K., 2012. *The Future of Water in African Cities : Why Waste Water?*
624 *Integrated Urban Water Management, Background Report (Integrated Urban Water*
625 *Management, Background Report)*. World Bank, Washington, DC.
- 626 Epting, J., Huggenberger, P., Radny, D., Hammes, F., Hollender, J., Page, R.M., Weber, S.,
627 Bänninger, D., Auckenthaler, A., 2018. Spatiotemporal scales of river-groundwater
628 interaction – The role of local interaction processes and regional groundwater regimes. *Sci.*
629 *Total Environ.* 618, 1224–1243. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.219>
- 630 ESA, 2016. *ESA CCI LAND COVER – S2 prototype Land Cover 20m map of Africa 2016 [WWW*
631 *Document]*. Eur. Spat. Agency. URL <http://2016africalandcover20m.esrin.esa.int/> (accessed
632 11.10.18).
- 633 Farr, T.G., Rosen, P.A., Caro, E., Crippen, R., Duren, R., Hensley, S., Kobrick, M., Paller, M.,
634 Rodriguez, E., Roth, L., Seal, D., Shaffer, S., Shimada, J., Umland, J., Werner, M., Oskin,
635 M., Burbank, D., Alsdorf, D., 2007. The Shuttle Radar Topography Mission. *Rev. Geophys.*
636 45. <https://doi.org/10.1029/2005RG000183>
- 637 Franqueville, A., 1984. *Yaoundé: construire une capitale*. IRD Editions.
- 638 Geest, S.V. der, 2017. Les médicaments sur un marché camerounais. Reconsidération de la
639 commodification et de la pharmaceuticalisation de la santé. *Anthropol. Santé Rev. Int.*
640 *Francoph. Anthropol. Santé.* <https://doi.org/10.4000/anthropologiesante.2450>
- 641 Gogoi, A., Mazumder, P., Tyagi, V.K., Tushara Chaminda, G.G., An, A.K., Kumar, M., 2018.

- 642 Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundw.*
643 *Sustain. Dev.* 6, 169–180. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>
- 644 Gracia-Lor, E., Castiglioni, S., Bade, R., Been, F., Castrignanò, E., Covaci, A., González-Mariño, I.,
645 Hapeshi, E., Kasprzyk-Hordern, B., Kinyua, J., Lai, F.Y., Letzel, T., Lopardo, L., Meyer,
646 M.R., O'Brien, J., Ramin, P., Rousis, N.I., Rydevik, A., Ryu, Y., Santos, M.M., Senta, I.,
647 Thomaidis, N.S., Veloutsou, S., Yang, Z., Zuccato, E., Bijlsma, L., 2017. Measuring
648 biomarkers in wastewater as a new source of epidemiological information: Current state and
649 future perspectives. *Environ. Int.* 99, 131–150. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.016>
- 650 Guetté, A., Godet, L., Robin, M., 2018. Historical anthropization of a wetland: steady encroachment
651 by buildings and roads versus back and forth trends in demography. *Appl. Geogr.* 92, 41–49.
652 <https://doi.org/10.1016/j.apgeog.2018.01.012>
- 653 Gwenzi, W., Chaukura, N., 2018. Organic contaminants in African aquatic systems: Current
654 knowledge, health risks, and future research directions. *Sci. Total Environ.* 619–620, 1493–
655 1514. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.121>
- 656 Hai, F.I., Yang, S., Asif, M.B., Sencadas, V., Shawkat, S., Sanderson-Smith, M., Gorman, J., Xu, Z.-
657 Q., Yamamoto, K., 2018. Carbamazepine as a Possible Anthropogenic Marker in Water:
658 Occurrences, Toxicological Effects, Regulations and Removal by Wastewater Treatment
659 Technologies. *Water* 10, 107. <https://doi.org/10.3390/w10020107>
- 660 Hayzoun, H., Garnier, C., Durrieu, G., Lenoble, V., Le Poupon, C., Angeletti, B., Ouammou, A.,
661 Mounier, S., 2015. Organic carbon, and major and trace element dynamic and fate in a large
662 river subjected to poorly-regulated urban and industrial pressures (Sebou River, Morocco).
663 *Sci. Total Environ.* 502, 296–308. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.014>
- 664 He, B., Wang, J., Liu, J., Hu, X., 2017. Eco-pharmacovigilance of non-steroidal anti-inflammatory
665 drugs: Necessity and opportunities. *Chemosphere* 181, 178–189.

- 666 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.084>
- 667 INS, BGR, 2013. Etude Pilote sur la Pollution des Eaux de Surface et Souterraines à Yaoundé et son
668 Impact sur la Santé des Populations Riveraines (EPESS) (Rapport technique). Institut
669 National de la Statistique du Cameroun, Yaoundé (Cameroun).
- 670 Jjemba, P.K., 2008. *Pharma-Ecology*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
671 <https://doi.org/10.1002/9780470369340>
- 672 Kenmogne, G.R.K., Rosillon, F., Mpakam, H.G., Nono, A., 2010. Enjeux sanitaires, socio-
673 économiques et environnementaux liés à la réutilisation des eaux usées dans le maraîchage
674 urbain: cas du bassin versant de l'Abiergué (Yaoundé-Cameroun). *Vertigo - Rev.*
675 *Électronique En Sci. Environ.* <https://doi.org/10.4000/vertigo.10323>
- 676 K'oreje, K.O., Vergeynst, L., Ombaka, D., De Wispelaere, P., Okoth, M., Van Langenhove, H.,
677 Demeestere, K., 2016. Occurrence patterns of pharmaceutical residues in wastewater,
678 surface water and groundwater of Nairobi and Kisumu city, Kenya. *Chemosphere* 149, 238–
679 244. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.095>
- 680 Kotyza, J., Soudek, P., Kafka, Z., Vaněk, T., 2010. Phytoremediation of pharmaceuticals--
681 preliminary study. *Int. J. Phytoremediation* 12, 306–316.
682 <https://doi.org/10.1080/15226510903563900>
- 683 Kringel, R., Rechenburg, A., Kuitcha, D., Fouépé, A., Bellenberg, S., Kengne, I.M., Fomo, M.A.,
684 2016. Mass balance of nitrogen and potassium in urban groundwater in Central Africa,
685 Yaounde/Cameroon. *Sci. Total Environ.* 547, 382–395.
686 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.090>
- 687 Lapworth, D.J., Das, P., Shaw, A., Mukherjee, A., Civil, W., Petersen, J.O., Gooddy, D.C.,
688 Wakefield, O., Finlayson, A., Krishan, G., Sengupta, P., MacDonald, A.M., 2018. Deep
689 urban groundwater vulnerability in India revealed through the use of emerging organic

- 690 contaminants and residence time tracers. *Environ. Pollut. Barking Essex* 1987 240, 938–
691 949. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.053>
- 692 Leduc, C., Pulido-Bosch, A., Remini, B., 2017. Anthropization of groundwater resources in the
693 Mediterranean region: processes and challenges. *Hydrogeol. J.* 25, 1529–1547.
694 <https://doi.org/10.1007/s10040-017-1572-6>
- 695 Lieunang Letche, A.R., Fonteh, M.F., Ndam Ngoupayou, J.R., 2009. La Gestion Intégrée des
696 Ressources en Eau (GIRE) au Cameroun. Préoccupations environnementales affectant la
697 gestion des ressources en eau dans le bassin versant de la Méfou., Editions universitaires
698 européennes. ed.
- 699 Lindim, C., van Gils, J., Cousins, I.T., Kühne, R., Georgieva, D., Kutsarova, S., Mekenyan, O.,
700 2017. Model-predicted occurrence of multiple pharmaceuticals in Swedish surface waters
701 and their flushing to the Baltic Sea. *Environ. Pollut. Barking Essex* 1987 223, 595–604.
702 <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.062>
- 703 Madikizela, L.M., Tavengwa, N.T., Chimuka, L., 2017. Status of pharmaceuticals in African water
704 bodies: Occurrence, removal and analytical methods. *J. Environ. Manage.* 193, 211–220.
705 <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.022>
- 706 Matongo, S., Birungi, G., Moodley, B., Ndungu, P., 2015. Pharmaceutical residues in water and
707 sediment of Msunduzi River, KwaZulu-Natal, South Africa. *Chemosphere* 134, 133–140.
708 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.093>
- 709 McLachlan, P.J., Chambers, J.E., Uhlemann, S.S., Binley, A., 2017. Geophysical characterisation of
710 the groundwater–surface water interface. *Adv. Water Resour.* 109, 302–319.
711 <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2017.09.016>
- 712 Mendo, E., Boidin, B., Donfouet, H.P.P., 2015. Le recours aux micro-unités de soins informelles à
713 Yaoundé (Cameroun) : déterminants et perspectives, Access to informal micro-care units in

- 714 Yaounde (Cameroon) : determinants and prospects. *J. Gest. Déconomie Médicales* 33, 73–
715 90. <https://doi.org/10.3917/jgem.151.0073>
- 716 Menye, D.É., Zébazé Togouet, S.H., Menbohan, S.F., Kemka, N., Nola, M., Boutin, C., Nguetsop,
717 V.F., Djaouda, M., Njiné, T., 2012. Bio-écologie des diatomées épilithiques de la rivière
718 Mfoundi (Yaoundé, Cameroun) : diversité, distribution spatiale et influence des pollutions
719 organiques. *Rev. Sci. Eau* 25, 203. <https://doi.org/10.7202/1013103ar>
- 720 Misson, B., Garnier, C., Lauga, B., Dang, D.H., Ghiglione, J.-F., Mullot, J.-U., Duran, R., Pringault,
721 O., 2016. Chemical multi-contamination drives benthic prokaryotic diversity in the
722 anthropized Toulon Bay. *Sci. Total Environ.* 556, 319–329.
723 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.038>
- 724 Moffo, M.O.Z., Tsalefac, M., Iațu, C., 2011. Floods risks in the Mfoundi upstream drainage basin in
725 Yaoundé: a response to climatic modifications or to human impacts? *Present Environ.*
726 *Sustain. Dev.* 5.
- 727 Moffo, M.O.Z., Tsalefac, M., Ursu, A., Iatu, C., 2016. Contribution of Geographic Information
728 Systems for the Mapping of Flooding Factors in Yaoundé: The Case Study of Mfoundi
729 Upstream Watershed. *Present Environ. Sustain. Dev.* 10, 217–234.
730 <https://doi.org/10.1515/pesd-2016-0019>
- 731 Mompelat, S., Le Bot, B., Thomas, O., 2009. Occurrence and fate of pharmaceutical products and
732 by-products, from resource to drinking water. *Environ. Int., Pharmaceutical products in the*
733 *environment: trends toward lowering presence and impact* 35, 803–814.
734 <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.10.008>
- 735 Mottes, C., Lesueur-Jannoyer, M., Charlier, J.-B., Carles, C., Guéné, M., Le Bail, M., Malézieux,
736 E., 2015. Hydrological and pesticide transfer modeling in a tropical volcanic watershed with
737 the WATPPASS model. *J. Hydrol.* 529, Part 3, 909–927.

- 738 <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.09.007>
- 739 Naah, M., 2013. Impact temporel du développement urbain du bassin versant de la Mingoa sur la
740 qualité du lac municipal de Yaoundé (Cameroun). Université Paris-Est, Ecole des Ponts
741 Paris Tech.
- 742 Ntep, F., Kengne, I.M., Mboudou, G.E., Nyochembeng, N., Ekodeck, E., 2014. Influence of
743 seasonal dynamics on groundwater resources quality in semitropical urban zone: case of the
744 Biyéme upper stream catchment (Yaounde, Cameroon). *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 8, 1319–
745 1335. <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v8i3.44>
- 746 Olatunde, J.O., Chimezie, A., Tolulope, B., Aminat, T.T., 2014. Determination of pharmaceutical
747 compounds in surface and underground water by solid phase extraction-liquid
748 chromatography. *J. Environ. Chem. Ecotoxicol.* 6, 20–26.
749 <https://doi.org/10.5897/JECE2013.0312>
- 750 Olivry, J.-C., 1986. Fleuves et rivières du Cameroun, Monographies hydrologiques. MESRES-
751 ORSTOM, Bondy.
- 752 OMS, ONU-Habitat, 2010. La Face cachée des villes : Mettre au jour et vaincre les inégalités en
753 santé en milieu urbain. OMS.
- 754 OpenStreetMap Contributors, 2018. OpenStreetMap [WWW Document]. OpenStreetMap. URL
755 <https://www.openstreetmap.org/> (accessed 11.10.18).
- 756 Peake, B.M., Braund, R., Tong, A., Tremblay, L.A., 2015. *The Life-Cycle of Pharmaceuticals in the*
757 *Environment*. Elsevier.
- 758 Pongmala, K., Autixier, L., Madoux-Humery, A.-S., Fuamba, M., Galarneau, M., Sauvé, S., Prévost,
759 M., Dorner, S., 2015. Modelling total suspended solids, E. coli and carbamazepine, a tracer
760 of wastewater contamination from combined sewer overflows. *J. Hydrol.* 531, 830–839.
761 <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.10.042>

- 762 Schaidler, L.A., Ackerman, J.M., Rudel, R.A., 2016. Septic systems as sources of organic
763 wastewater compounds in domestic drinking water wells in a shallow sand and gravel
764 aquifer. *Sci. Total Environ.* 547, 470–481. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.081>
- 765 Srang, K., 1972. Hydrologie d'un bassin de zone urbaine. Le bassin versant de Yaoundé. (Mémoire
766 de stage). Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer.
- 767 Tabué Youmbi, J.G., Ntamack, D., Feumba, R., Ngnikam, E., Wéthé, J., Tanawa, É., 2009.
768 Vulnérabilité des eaux souterraines et périmètres de protection dans le bassin versant de la
769 Mingoa (Yaoundé, Cameroun). *Rev. L'Université Monct.* 40, 71.
770 <https://doi.org/10.7202/1001389ar>
- 771 Takounjou, A.F., Rao, V., Ngoupayou, J.N., Nkamdjou, L.S., Ekodeck, G.E., 2009. Groundwater
772 flow modelling in the upper Anga'a river watershed, Yaounde, Cameroon. *Afr. J. Environ.*
773 *Sci. Technol.* 3.
- 774 Tanawa, E., Tchapnga, H.B.D., Ngnikam, E., Temgoua, E., Siakeu, J., 2002. Habitat and protection
775 of water resources in suburban areas in African cities. *Build. Environ.* 37, 269–275.
776 [https://doi.org/10.1016/S0360-1323\(01\)00024-5](https://doi.org/10.1016/S0360-1323(01)00024-5)
- 777 Tchotsoua, M., 1994. Dynamique informelle de l'espace urbain et érosion accélérée en milieu
778 tropical humide: le cas de la ville de Yaoundé. *Cah. O.-m.* 47, 123–136.
779 <https://doi.org/10.3406/caoum.1994.3508>
- 780 Thiebault, T., Boussafir, M., Le Milbeau, C., 2017. Occurrence and removal efficiency of
781 pharmaceuticals in an urban wastewater treatment plant: Mass balance, fate and
782 consumption assessment. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 2894–2902.
783 <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.039>
- 784 Vu, H.M., Shanafield, M., Batelaan, O., 2018. Flux dynamics at the groundwater-surface water
785 interface in a tropical catchment. *Limnologica*, Special Issue on Aquatic interfaces and

- 786 linkages: An emerging topic of interdisciplinary research 68, 36–45.
787 <https://doi.org/10.1016/j.limno.2017.06.003>
- 788 Wethé, J., Radoux, M., Tanawa, E., 2003. Assainissement des eaux usées et risques socio –
789 sanitaires et environnementaux en zones d’habitat planifié de Yaoundé (Cameroun). Vertigo
790 - Rev. Électronique En Sci. Environ. <https://doi.org/10.4000/vertigo.4741>
- 791 Whitehead, M., Dahlgren, G., 1991. What can be done about inequalities in health? The Lancet 338,
792 1059–1063. [https://doi.org/10.1016/0140-6736\(91\)91911-D](https://doi.org/10.1016/0140-6736(91)91911-D)
- 793 WHO, 2008. Advocacy, communication and social mobilization for TB control: a guide to
794 developing knowledge, attitude and practice surveys. World Health Organization : Stop TB
795 Partnership, Geneva.
- 796 Wilkinson, J., Hooda, P.S., Barker, J., Barton, S., Swinden, J., 2017. Occurrence, fate and
797 transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field.
798 Environ. Pollut. 231, 954–970. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.032>
- 799 Williams, R.J., Keller, V.D.J., Johnson, A.C., Young, A.R., Holmes, M.G.R., Wells, C., Gross-
800 Sorokin, M., Benstead, R., 2009. A national risk assessment for intersex in fish arising from
801 steroid estrogens. Environ. Toxicol. Chem. 28, 220–230. <https://doi.org/10.1897/08-047.1>
- 802 Youmbi, J.G.T., Feumba, R., Njitat, V.T., Marsily, G. de, Ekodeck, G.E., 2013. Pollution de l’eau
803 souterraine et risques sanitaires à Yaoundé au Cameroun. C. R. Biol. 336, 310–316.
804 <http://dx.doi.org/10.1016/j.crv.2013.04.013>

805

Pour conclure, les données issues de la SRTM (2014), de l'ESA-CCI (2015) et d'OSM (2017) ont permis de distinguer dix sous-bassins en fonction de leurs caractéristiques physiques et anthropiques. En particulier, bien que les pentes soient plus marquées sur les sous-bassins péri-urbains (17-21%), les vitesses d'écoulement sont rapides (0,2-0,8 m/s) et les temps de réponse hydrologique sont courts (< 5-10 h) dans les sous bassins urbains. Ces derniers présentent jusqu'à plus de 88% de zones construites et des densités de bâtiments jusqu'à 1551 bâtiments/km². Les modifications du milieu physique par l'urbanisation conduit à des modifications d'écoulements et sont en faveur du ruissellement sur les surfaces urbaines, par exemple. Or, dans ces sous-bassins urbains, les réponses de l'enquête sociologique montrent que l'habitat est caractérisé par des maisons de bas standing (18-67% des répondants) et que jusqu'à 79% des toilettes sont des latrines à canon. Les médicaments périmés sont jetés dans les toilettes ou les décharges dans 71% des cas. En milieu urbain, les inégalités dans les conditions de vie (logement), et le rejet majoritaire des eaux usées dans les cours d'eau à cause de la présence de latrine dans les habitations de bas standing contribuent à la contamination environnementale. Or, la ressource en eau souterraine représente une source importante d'eau de consommation, puisque 68% des personnes interrogées ont indiqué utiliser de l'eau souterraine provenant de puits (13%), de forages (45%) et de sources (10%) pour s'approvisionner.

Le diagnostic de contamination a mis en évidence la présence de huit résidus pharmaceutiques appartenant à quatre classes thérapeutiques (antibiotiques : ofloxacine, sulfaméthoxazole ; anti-épileptique : carbamazépine ; bêta-bloquant : aténolol ; NSAIDs/analgésiques : acétaminophène, codéine, diclofénac, ibuprofène) dans les eaux de surface et les eaux souterraines du bassin de la Méfou. Dans le contexte du bassin versant d'étude, les résidus pharmaceutiques sont donc des traceurs pertinents pour l'étude de l'impact de l'anthropisation sur la ressource en eau. En particulier, l'anti-épileptique carbamazépine a été détecté et quantifié dans 100% des échantillons en milieu urbain, et l'acétaminophène (AINS) a été détecté dans 100% des échantillons et quantifié dans 85% d'entre eux. Les profils de contamination diffèrent entre la zone urbaine et la zone péri-urbaine. En effet, la zone urbaine présente des concentrations en aténolol et en ofloxacine qui n'ont pas été mesurées en zone péri-urbaine. Les autres résidus pharmaceutiques se retrouvent en urbain et en péri-urbain. Les niveaux de contamination sont plus élevés en urbain (< 2-5660 ng/L) qu'en péri-urbain (< 2-367 ng/L) pour les eaux de surface, en particulier pour l'acétaminophène (concentration maximale : 5660 ng/L), l'ibuprofène (concentration maximale : 516 ng/L) et le diclofénac (concentration maximale : 419 ng/L). Les eaux souterraines sont contaminées uniquement en zone urbaine par l'acétaminophène (concentration maximale : 110 ng/L), l'ibuprofène (concentration maximale : 154 ng/L), la carbamazépine (concentration maximale : 335 ng/L), le diclofénac (concentration maximale : 518 ng/L) et le sulfaméthoxazole (concentration maximale : 1285 ng/L). Les eaux de surface et les eaux souterraines urbaines sont donc soumises à de fortes pressions certainement dues au manque d'assainissement et à la concentration des populations. La présence de certains composés (notamment, le sulfaméthoxazole), dans les eaux souterraines soulève des questionnements sur les relations nappe/rivière et les transferts de contaminants.

Enfin, les résultats des POCIS (exprimés en ng/g) déployés en mars 2018 (Annexe 7), confirment les profils de contamination observés par les échantillonnages ponctuels. En péri-urbain, le site PU3 est le moins contaminé, malgré la présence de carbamazépine (concentration moyenne : 27±4 ng/g). PU4 et PU5 présentent de plus grandes quantités accumulées en carbamazépine (concentrations moyennes respectives : 222±0 ng/g et 165±13 ng/g) et en sulfaméthoxazole (concentrations moyennes respectives : 94±1 ng/g et 100±7 ng/g). Les autres composés quantifiés en zone urbaine sont les AINS acétaminophène (LD-113 ng/g), diclofénac (concentration moyenne : 163±101 ng/g), ibuprofène (concentration moyenne : 208±47 ng/g), codéine (concentration moyenne : 11±1 ng/g), l'antibiotique sulfaméthoxazole (concentration moyenne : 133±109 ng/g) et le bêta-bloquant aténolol (concentration moyenne : 8±0 ng/g).

Trois sous-bassins versants en zone urbaine possèdent des eaux souterraines utilisées pour la consommation qui sont contaminées par les pharmaceutiques (Figure 56). La situation la plus préoccupante a été identifiée à Melen où 8% des ménages boivent l'eau des puits. Deux d'entre eux sont fortement contaminés par le sulfaméthoxazole (1285 ng/L), le diclofénac (518 ng/L), la carbamazépine (335 ng/L), l'ibuprofène (271 ng/L) et l'acétaminophène (110 ng/L). A Biyeme-Assi, 43% des ménages interrogés indiquent boire l'eau de forages ; les deux forages prélevés sont contaminés au sulfaméthoxazole (concentrations maximales : 134-390 ng/L). Enfin, au niveau de la gare marchandise, 47% des ménages utilisent l'eau de sources ; or 69-73 ng/L de sulfaméthoxazole ont été mesurés dans l'une d'elle. Ces résultats indiquent une exposition potentielle des habitants de Yaoundé aux résidus pharmaceutiques présents dans leur eau de boisson.

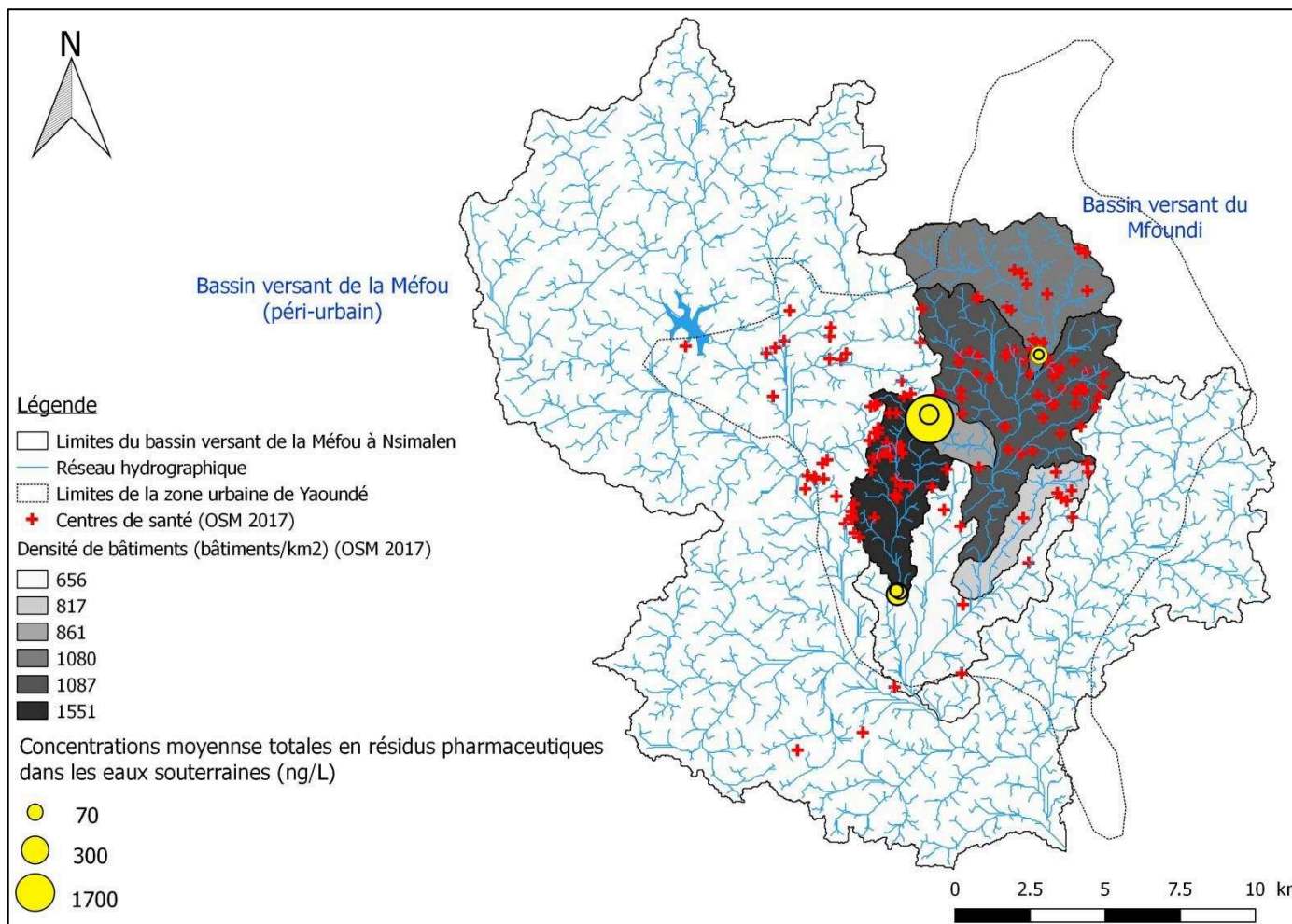


Figure 56 : Localisation des eaux souterraines contaminées par les résidus pharmaceutiques (mars 2018) dans le contexte urbain du bassin versant du Mfoundi (sources potentielles de contamination : habitations (bâtiments), centres de santé)

Partie 3 : Enquête sur les enjeux liés aux usages de l'eau à Yaoundé

I. Contexte et objectifs de l'enquête sur les usages de l'eau

Bien que certains quartiers de Yaoundé soient desservis par les réseaux d'eau potable, les coupures sont fréquentes et l'eau est souvent de mauvaise qualité. Les canalisations peuvent être mal entretenues (biofilm, infiltrations d'eau de ruissellement, d'eaux usées, d'eau de pluie, etc.) entraînant des contaminations (Wethé et al., 2003a). Pour ces raisons, les populations peuvent se tourner vers les eaux souterraines comme sources d'approvisionnement en eau.

Plusieurs études ont déjà porté sur la contamination des eaux souterraines des puits et forages à Yaoundé (INS and BGR, 2013; Sui et al., 2015; Tabué Youmbi et al., 2009; Youmbi et al., 2013), notamment par les bactéries et ont démontré que ces eaux étaient contaminées, avec des disparités spatiales.

L'objectif de cette étude est de caractériser les usages de l'eau dans plusieurs quartiers urbains et péri-urbains autour des points d'eau de rivière échantillonnés, mais aussi la gestion des eaux usées et la perception de la pollution environnementale et de l'état de santé des populations. Des enjeux à l'échelle des quartiers sont ainsi identifiés en termes de pratiques et de sources de pollution. De plus, les principaux points d'eau souterraine utilisés pour l'eau de boisson ont été prélevés pour l'analyse des mêmes pesticides et résidus pharmaceutiques analysés dans les eaux de surface.

Les objectifs spécifiques du questionnaire d'enquête déployé (Annexe 8) sont les suivants :

- 1) Quelle est la part des eaux souterraines utilisée comme eau de consommation pour les usages domestiques et corporels à Yaoundé ?
- 2) Dans les cas où l'eau souterraine est la source principale d'approvisionnement, quel est le mode de consommation (traitement, quantité) ?
- 3) Quelles sont les sources potentielles de pollution des puits et plus largement, des eaux proches des habitations ?
- 4) Quelle est la perception des risques par les ménages ?
- 5) De façon globale, quels sont les pratiques en termes de consommation de médicaments ?

II. Méthodologie de l'enquête auprès des ménages

II.1. Quartiers enquêtés et questionnaire

En mars 2018, 8 zones d'études ont été sélectionnées autour de 8 points rivières prélevés pour l'analyse de pesticides et de pharmaceutiques (Figure 42, Figure 57 et Tableau 27).

La population source* est la population générale. La population échantillonnée est celle résidant dans les quartiers proches des cours d'eau pollués de Yaoundé, en fonction des résultats du diagnostic de contamination par les pesticides (Chapitre 3, Partie 2). Lors des sorties sur le terrain, la chefferie (lieu d'habitation et d'administration du chef de quartier) a d'abord été recherchée quand elle était présente sur le bloc enquêté. Après autorisation du chef de quartier et si possible, son interview, deux binômes d'enquêteurs (collaboration Université Yaoundé I, Université Ngaoundéré, IMT Mines Alès) se sont déployés de façon à couvrir l'ensemble de la zone. Le pas d'échantillonnage choisi dépendait de la configuration du quartier et de la densité des habitations. En général, les questionnaires ont été déployés de façon radiale à partir du point de prélèvement à un pas d'environ deux ou trois maisons.

Les entretiens se sont déroulés en face à face, si possible avec le chef de ménage ou sa conjointe s'ils étaient présents. Préalablement au déploiement des questionnaires, il a été demandé quelle était la source d'eau de consommation et dans le cas où il s'agissait d'un forage, d'un puits ou d'une source (source émergente de la

roche), celui-ci a été prélevé pour analyse. Les coordonnées GPS des ménages ont été relevés et dans la mesure du possible, les puits de la zone décrits.

Le questionnaire d'enquête comporte 5 sections (Annexe 8) :

- 1) Identification du ménage : données socio-économiques,
- 2) Usages de l'eau : origine de l'eau consommée, des traitements appliqués, des sources potentielles de pollution de cette eau,
- 3) Pratiques d'assainissement : types et localisation des toilettes, perception du risque fécal,
- 4) Perception de la pollution environnementale : avec un focus sur les pesticides,
- 5) Perception des risques sanitaires : problèmes de santé, consommation de médicaments.

La durée maximale d'administration du questionnaire (4 pages) était de 15 min.

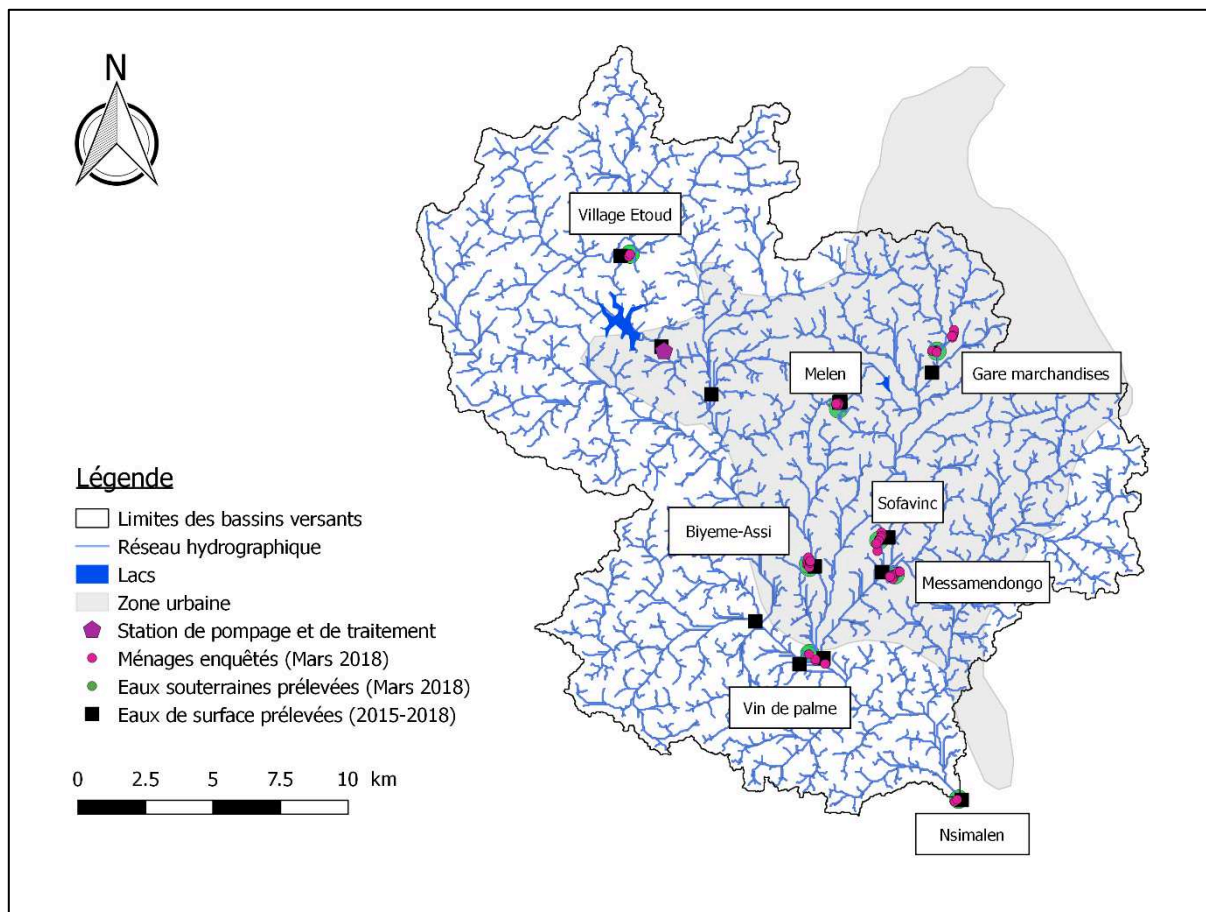


Figure 57 : Localisation des ménages enquêtés et des points d'eau prélevés sur la période 2015-2018

Tableau 27 : Correspondance entre les noms des quartiers enquêtés et le nom des points rivière associés et détails des échantillonnages d'eau souterraine (mars 2018)

Nom du quartier enquêté	Nom du cours d'eau	Point rivière associé	Polluants recherchés (rivière)	Nom et date du puits prélevés	Polluants recherchés (puits)
Gare marchandises	Mfoundi	Mfoundi1	Pesticides, résidus pharmaceutiques	S01-GARE (09/03/18)	Pesticides, pharmaceutiques
Sofavinc	Mfoundi	Mfoundi2	Pesticides, résidus pharmaceutiques	F01-SOF F02-SOF (12/03/18)	Pesticides, pharmaceutiques
Messamendongo	Mfoundi	Mfoundi3	Pesticides	F01-MESSA (13/03/18)	Pesticides, pharmaceutiques
Vin de palme	Mfoundi	Mfoundi4	Pesticides, résidus pharmaceutiques	F01-VIN (14/03/18)	Pesticides, pharmaceutiques
Melen	Olézoa	CHU/Olézoa1	Pharmaceutiques	W01-CHU W02-CHU (07/03/18)	Pharmaceutiques
Biyeme-Assi	Biyeme	Biyeme1	Pesticides, résidus pharmaceutiques	F01-BIY FO3-BIY W02-BIY (12/03/18)	Pesticides, pharmaceutiques
Etoud	Méfou	Méfou1	Pesticides	F01-EOUD 12/°03/18	Pesticides, pharmaceutiques
Nsimalen	Méfou	Méfou5	Pesticides, résidus pharmaceutiques	F01-NSI 14/03/18	Pesticides, pharmaceutiques

II.2. Prélèvements d'eau souterraine

Les puits, forages et sources (Figure 58, Figure 59, Figure 60) ont été décrits, photographiés et pour certains, prélevés pour analyse ultérieure. Une fiche (Annexe 9) a été remplie pour chaque puits étudié. Leur profondeur, le niveau d'eau dans le puits, la proximité aux cours d'eau et les sources de pollution proches ainsi que leurs usages ont été en particulier relevés.

L'étude s'est focalisée sur les forages et les puits pour déterminer leur niveau de contamination par des potentielles sources de pollution à proximité (environ 10 m). Les décharges, les latrines et les cultures environnantes (traitées aux pesticides) sont considérées comme les principales sources de pollution. En effet, les puits peuvent être contaminés par l'infiltration des eaux de ruissellement chargées en pesticides et en produits pharmaceutiques, par la communication entre nappes souterraines et les eaux de surface et par la contamination directe des puits par les eaux de ruissellement dans le cas où la nappe est sub-affleurante.

Douze points d'eau souterraine ont été prélevés (8 forages, 3 puits et 1 source) avec des bouteilles en verre au préalable soigneusement nettoyées pour éviter toute contamination. L'eau des forages a été pompée plusieurs fois avant le prélèvement pour éviter de collecter les eaux ayant séjourné longtemps dans les canalisations. Les résidus pharmaceutiques ainsi que les pesticides ont été analysés suivant les méthodes d'analyse précisées dans les articles présentés dans la Partie 2 du Chapitre 3.



Figure 58: Forage dans la zone « Vin de palme » (Perrine Branchet, 2018)



Figure 59 : Puits dans la zone « Sofavinc » (Perrine Branchet, 2018)



Figure 60 : Source prélevée dans la zone « Gare Marchandises » (Yvan Ngandjui, 2018)

II.3. Construction d'un indice de vulnérabilité

Selon Whitehead and Dahlgren (1991), les conditions de vie peuvent être considérées comme des déterminants environnementaux de santé. Le niveau de vie (standing) de l'habitat, l'accès à une eau potable et à l'assainissement ainsi que le niveau d'éducation peuvent faire émerger des inégalités de santé au sein des populations (OMS and ONU-Habitat, 2010).

La vulnérabilité est ici définie comme un indicateur indirect d'exposition des populations aux polluants environnementaux. Un indice de vulnérabilité a été construit grâce aux réponses des enquêtes. Sept items du questionnaire ont été sélectionnés comme critères de caractérisation de chaque quartier par un niveau de vulnérabilité (Tableau 28) :

- Le niveau d'éducation en fonction de la durée de scolarisation et/ou des études du répondant ;
- le standing de l'habitat : qualité de l'habitat en termes de taille par rapport au nombre de personnes constituant le ménage, aux matériaux de construction, à la densité et à la localisation ;

- l'eau de boisson d'origine souterraine, traitée ou non avant consommation ;
- le système d'assainissement : utilisation de WC avec chasse ou de latrines ;
- la fréquence d'inondation : situation de l'habitat dans une zone inondable ;
- la proximité résidentielle aux parcelles : situation de l'habitat proche d'une zone agricole traitée aux pesticides ;
- a gestion des eaux usées : milieu récepteur des eaux usées domestiques (eaux grises, eaux noires).

Un score a été attribué à chaque réponse et avec une vulnérabilité potentielle plus élevée lorsque le score est fort. L'attribution des scores a été réalisée en hiérarchisant les réponses en termes de vulnérabilité.

L'indice de vulnérabilité correspond à la moyenne des scores de chaque critère pondéré par la fréquence de réponse à chaque question. L'indice final de vulnérabilité est la somme des indices normalisés (de 0 à 1) pour chaque critère (Équation 17).

Équation 17 : Calcul de l'indice de vulnérabilité par quartier

$$\text{Indice de vulnérabilité } I = \sum (f * \text{score}_i)$$

f : fréquence de réponse

Score_i : Score normalisé de la réponse i

Tableau 28 : Attribution des scores de vulnérabilité à chaque réponse aux questions de déterminants de santé

Questions/determinants de santé	Réponses	Score de vulnérabilité
Niveau d'éducation	Primaire	4
	Secondaire	3
	Université	2
	Post-université	1
Standing de l'habitat	Très bas standing	4
	Bas standing	3
	Standing moyen	2
	Haut standing	1
Boisson d'eau souterraine non traitée	Oui	1
	Non	0
Type de toilettes	WC	1
	Latrine à fond perdu	2
	Latrine à canon	3
Gestion des eaux usées	Fosse septique	1
	Environnement immédiat	2
	Eaux de surface	3
Habitation régulièrement inondée	Oui	1
	Non	0
Proximité résidentielle aux cultures	Oui	1
	Non	0

III. Résultats des enquêtes

III.1. Données socio-économiques des répondants

Pendant les deux semaines d'enquêtes, 73 ménages ont été interrogés. Les effectifs se répartissent entre 11 et 15 ménages par zone sauf au village Etoud (2 ménages) et à Nsimalen (3 ménages) (Figure 61).

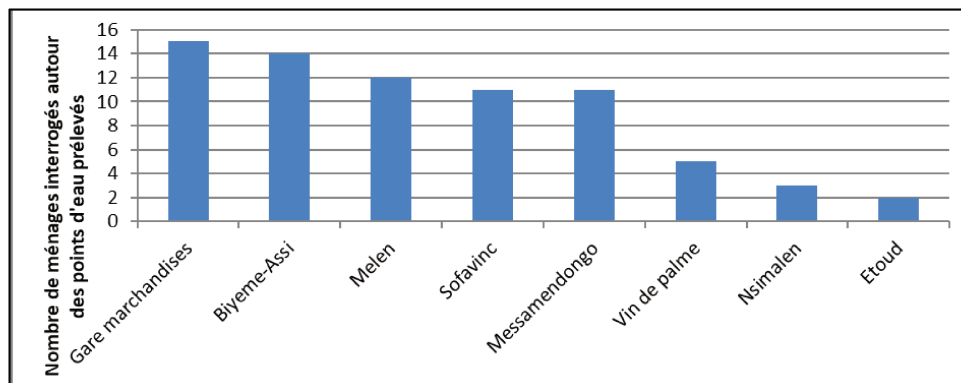


Figure 61 : Répartition des ménages interrogés (n=73) dans les 8 zones enquêtées, entre le 7 et le 14 mars 2018 à Yaoundé

La majorité des répondants sont soit des chefs de ménage (37%), soit des conjointes du chef de ménage (37%) ; le chef de ménage étant la personne la plus au fait des usages de l'eau sous son toit mais aussi dans son quartier. La taille du ménage est en moyenne de 6,7 personnes.

La plus part des répondants (37%) sont originaires de la région Centre du Cameroun et 23% de la région de l'Ouest. La moitié des répondants sont des femmes (52% pour 48% d'hommes). Le niveau d'étude est à 49% de niveau secondaire avec, dans les catégories de professions, 34% d'employés, 25% d'élèves ou d'étudiants et 15% de femmes au foyer ou de ménagères. En tout, 8% d'agriculteurs ont été interrogés, dont 6% à Biyeme-Assi et à Vin de palme. La question des revenus étant délicate, 58% des réponses n'ont pas été obtenues. Néanmoins, sur les 42% de réponses, entre 15% et 18% de répondants ont un revenu situé entre 35 000 FCFA et 150 000 FCFA (soit environ une à quatre fois le salaire minimum camerounais). Plus pertinent, le standing de l'habitat indique que 44% des ménages vivent dans des conditions de bas standing et 41% dans des conditions de standing moyen.

III.2. Usages de l'eau

L'eau d'origine souterraine, qu'elle soit issue de forages, de puits ou de sources, est majoritairement utilisée pour la boisson (68%), les usages domestiques (78%) et les usages corporels (79%) (Figure 62). Les forages et les sources sont plutôt utilisés pour la boisson (45% et 10% respectivement), tandis que les puits servent plutôt aux usages domestiques et corporels (62-65%)

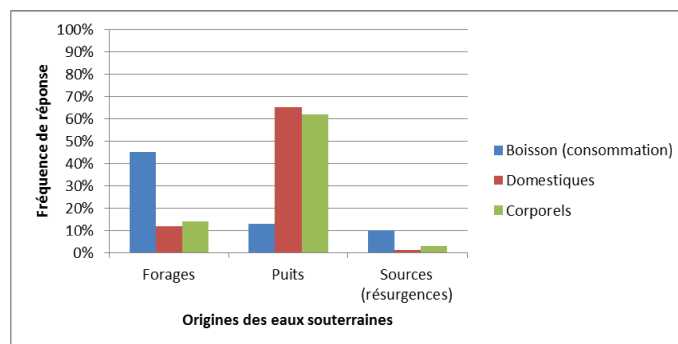


Figure 62 : Usages des différents types d'approvisionnement en eau souterraine parmi l'ensemble des ménages enquêtés (n=73)

Les proportions sont calculées pour l'ensemble des ménages interrogés (n=73) et par rapport à l'ensemble des types d'approvisionnement (eau de la CDE, eau en bouteille, eaux souterraines). Les puits désignent les puits aménagés ou non aménagés. Les sources correspondent aux résurgences.

Tous les ménages interrogés ont indiqué l'origine de leur eau de consommation (Figure 63). Dans le cas où l'eau est d'origine souterraine, le point d'approvisionnement est utilisé par plusieurs autres ménages du quartier dans 66% des cas. Seulement 12% des ménages interrogés sont branchés sur le réseau d'eau de la CDE tandis que 14% se branchent sur le réseau CDE de leur voisin.

L'accès à l'eau de consommation est payant pour 55% des ménages interrogés, soit parce que l'accès aux forages est payant ; soit, dans le cas où le branchement est fait sur le réseau CDE du voisin, ce dernier demande une contribution.

Dans 27% des cas, la source d'eau de consommation est à moins de 5 m de la maison. Parmi les répondants, 27% utilisent de l'eau souterraine (forage, puits, source) au moins une fois par jour pour l'eau de consommation. 47% d'entre eux déclarent boire entre 1 et 2 L d'eau par jour ; 10% boiraient plus de 3 L/jour.

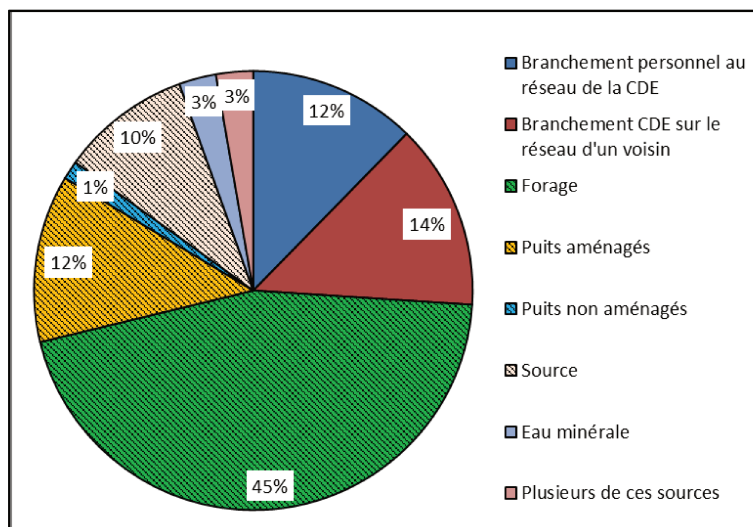


Figure 63 : Répartition des sources d'approvisionnement en eau de consommation parmi les ménages enquêtés
Les sources d'eau souterraine sont hachurées.

Un traitement de l'eau souterraine pour la boisson est appliqué dans 70% des cas lorsque l'eau provient de puits (aménagés ou pas). L'eau des sources et des forages est moins fréquemment traitée (respectivement 43% et 24%). Bien que l'information sur le type de traitement appliqué ait été difficile à obtenir (74% de non répondants), 14% des ménages ont indiqué filtrer leur eau de boisson tandis que 8% ont indiqué ajouter de la javel.

L'eau souterraine pour les usages domestiques et corporels est traitée à la javel dans 55% à 58% des ménages.

Parmi les ménages possédant un puits leur servant d'eau de consommation (14%), il a été difficile de connaître la distance des latrines et/ou des parcelles agricoles à ce puits. On note toutefois que dans 90% des cas, le type de toilettes est constitué par des latrines à fond perdu*. De façon plus générale, 81% des ménages interrogés

évacuent leurs eaux usées dans le milieu environnant (48% caniveau ou rigole, 14% cours d'eau, 19% dans la cour) tandis que 11% ont déclaré posséder une fosse septique. Précisément sur la question des médicaments périmés, 71% des ménages les jettent à la poubelle et 11% dans les toilettes.

III.3. Perception des risques de pollution et des risques sanitaires associés

A la question « Pensez-vous que les rivières et/ou les eaux souterraines de votre quartier sont polluées ? », 79% des interrogés ont répondu « Oui », toutes zones confondues.

Selon les répondants, les trois principales sources de pollution sont les latrines, les décharges d'ordure et les activités agricoles, pour les eaux de surface et les eaux souterraines. Des discussions avec les personnes interrogées ont montré qu'elles sont conscientes que les latrines et les décharges polluaient les eaux ; certainement parce qu'ils laissent derrière eux une pollution visible (déchets, couleur) ou du moins sensible (odeur). La question des pesticides est aussi une préoccupation de certains ménages ; cependant 56% des répondants pensent ne pas être exposés à ces produits.

La perception des risques sanitaires a été évaluée en demandant aux participants s'ils avaient eu certains symptômes au cours des 6 derniers mois et s'ils pouvaient attribuer une origine à ces effets sur leur santé. Des problèmes de santé sont évoqués par 60% des répondants et parmi eux, 33% ont indiqué qu'ils en avaient eu plusieurs (allergies, toux, céphalées, démangeaisons, nausées/vomissements, céphalées, vertiges). Certains pensent connaître l'origine de ces maux (42%) : 21% d'entre eux les attribuaient à une mauvaise qualité de l'eau, mais cette question intervenant à la fin du questionnaire, un possible biais peut avoir influencé les réponses.

III.4. Résultats des analyses de pesticides dans les puits

Les résultats des analyses de pesticides montrent une quasi absence de contamination avec seulement 3 pesticides détectés sur l'ensemble des échantillons : la simazine, le diuron (herbicides) et le penconazole (fongicide). Seul le diuron est proche de la limite de quantification (12 ng/L) au niveau de la source de « Gare marchandise. » (S01-GARE) Le penconazole, fongicide interdit d'utilisation au Cameroun, est le fongicide dont la concentration atteint 52 ng/L dans le forage du village Etoud. Cette concentration reste toutefois inférieure à la norme européenne de qualité des eaux de boisson (100 ng/L maximum pour chaque pesticide individuel). La pratique de la culture de l'ananas aux abords du Village Etoud pourrait être la source de pollution du forage par infiltration.

III.5. Indice de vulnérabilité selon les quartiers enquêtés

L'indice construit permet de classer les quartiers enquêtés en fonction des sept critères de vulnérabilité sélectionnés. Seuls les quartiers avec plus de 10 ménages interrogés ont été inclus dans le calcul de l'indice (Figure 64 et Figure 61) : « Gare marchandises », « Sofavinc », « Biyeme-Assi », « Messamendongo ». et « Melen ».

L'indice de vulnérabilité est le plus haut pour le quartier « Sofavinc » (5,2/7) et le plus faible pour « Messamendongo » (0,8/7). « Gare marchandises », « Biyeme-Assi » et « Melen » possèdent un indice compris entre 3,4/7 et 4,6/7.

La contribution de chaque critère dans l'indice de vulnérabilité est variable pour chaque quartier (Figure 64 et Figure 57). Dans le quartier de « Sofavinc », les inondations régulières des habitations (82% des répondants) et le rejet des eaux usées dans l'environnement immédiat (73%) et la rivière Mfoundi (27%) sont les critères qui contribuent le plus à l'indice de vulnérabilité, avec un habitat de bas (45%) à moyen (55%) standing et la présence de latrines à fond perdu (78%). Par opposition, le faible indice de vulnérabilité calculé pour le quartier « Messamendongo » est en relation avec le niveau d'éducation secondaire (45%) et la consommation d'eau souterraine non traitée (60%) provenant néanmoins de forages. De façon plus préoccupante, la consommation d'eau souterraine non traitée est un critère prépondérant dans l'indice de vulnérabilité à « Melen », où 100% des répondants indiquent boire de l'eau de puits aménagés sans aucun traitement. Cependant, l'eau des puits semble rester une alternative aux autres sources d'eau de consommation (eau de la CDE, eau minérale) qui représentent 92% de l'approvisionnement en eau de boisson de ce quartier. Bien que les conclusions issues de ces résultats doivent être utilisées avec précaution, l'indice de vulnérabilité fait émerger des différences spatiales dans les pratiques liées à l'utilisation de l'eau et à l'assainissement. La contamination des puits par les bactéries en particulier pour trois quartiers (« Melen », « Sofavinc » et

« Messamendongo ») est à surveiller si cette eau est effectivement consommée sans aucun traitement. Ces populations pourraient aussi être exposées à d'autres polluants environnementaux présents dans l'eau, comme les bactéries fécales (INS and BGR, 2013).

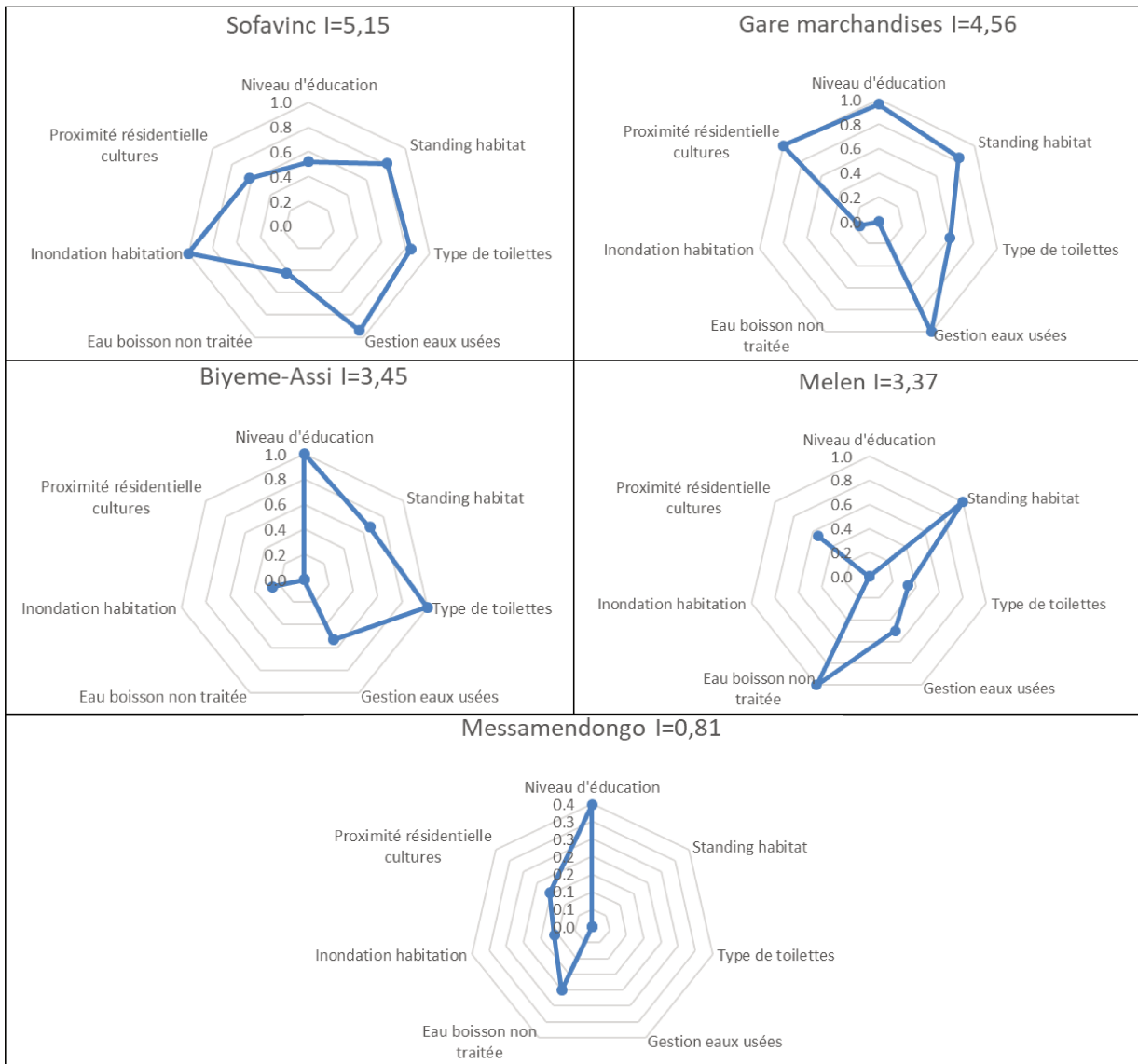


Figure 64 : Indice de vulnérabilité en fonction des critères inclus pour 5 quartiers enquêtés (n>10)

IV. Conclusions générales sur les résultats de l'enquête

Cette étude sociologique autour des points d'eau étudiés a permis de dégager plusieurs pistes d'approfondissement pour mieux comprendre l'environnement humain et le contexte de l'ensemble des pratiques particulières à ce site d'étude :

- La part de l'eau souterraine pour les usages de boisson, domestiques et corporels est non négligeable et reste une alternative au réseau de distribution de l'eau soumis à des coupures régulières et une mauvaise qualité ;
- Les eaux usées se déversent directement dans le milieu environnant via des latrines, à proximité immédiate des habitations et parfois, des puits ;
- Lorsque l'eau des puits est la source principale d'eau de consommation, elle subit généralement un traitement à l'eau de javel, dont les modalités (doses et fréquences) ne sont pas connues ;
- Des disparités existent entre quartiers enquêtés, avec une contribution différente des critères de vulnérabilité qui dépendent donc de la localisation des sites étudiés.

Les pratiques autour des points d'eau indiquent une vulnérabilité potentielle des puits à cause des sources de pollution constituées par les eaux usées contenant potentiellement des bactéries fécales et des résidus pharmaceutiques, et des ménages qui utilisent cette même ressource.

Conclusion du Chapitre 3

Le Chapitre 3 apporte un premier éclairage sur le diagnostic de contamination des eaux et sur les enjeux liés à l'utilisation de cette ressource, sur le bassin versant de la Méfou, où aucune information n'était disponible jusqu'à présent.

La stratégie d'échantillonnage repose sur l'identification de plusieurs sites de prélèvement en rivière. Les sites de prélèvement sont répartis sur le réseau hydrographique afin de prendre en compte les potentielles contributions en polluants des différents sous-bassins versants. Deux grandes zones sont distinguées : la zone urbaine (bassin versant du Mfoundi) et la zone péri-urbaine (la partie la plus amont de la Méfou). Le site de Nsimalen est situé après la confluence entre le Mfoundi et la Méfou, permet d'évaluer le potentiel impact du Mfoundi sur la qualité de la Méfou.

Pour les deux types de contaminants étudiés (pesticides et résidus pharmaceutiques), les échantillonnages ponctuels et passifs (POCIS) a permis de mettre en évidence leur présence dans les eaux au cours de plusieurs saisons humides échelonnées entre 2015 et 2018. La combinaison des échantillonnages ponctuels et passifs révèlent des pics de contamination et confirment que les pesticides et les résidus pharmaceutiques sont présents de façon diffuse et pérenne, en accord avec leurs sources précédemment identifiées (parcelles agricoles ruisselantes et effluents d'eaux usées).

Les concentrations en pesticides polaires mesurées sont très élevées en particulier dans le bassin du Mfoundi. Deux herbicides, le diuron et l'atrazine, ont été identifiés comme des traceurs urbains de la contamination diffuse d'origine agricole. Leurs concentrations maximales atteignaient 14 µg/L et 600 ng/L respectivement. Les autres pesticides recherchés ont aussi été détectés et parfois quantifiés. L'évaluation de la contamination environnementale démontre un risque pour les organismes aquatiques au vu des concentrations en atrazine et diuron. Les profils de contamination par les pesticides recherchés suggèrent donc une utilisation intensive de ces produits, induisant leur présence dans les eaux. Il est donc probable que d'autres pesticides, non recherchés dans cette thèse, soient aussi présents dans l'environnement. Par exemple, la littérature relate l'utilisation d'insecticides. S'ils sont appliqués à de fortes doses, ces produits apolaires pourraient se retrouver dans les sédiments, les organismes aquatiques et internalisés dans les produits agricoles. Cette éventualité ouvre à un monitoring plus large de l'écosystème aquatique.

Concernant les résidus pharmaceutiques, le profil de contamination est proche de celui identifié dans d'autres études en Afrique Sub-Saharienne, avec la présence majoritaire d'AINS et d'antibiotiques. Les concentrations mesurées de plusieurs centaines de nanogramme par litre sont aussi très élevées parfois dans certains points d'eaux souterraines utilisées pour des usages domestiques et pour la consommation (contrairement aux pesticides recherchés, peu présents). La carbamazépine se distingue par sa présence dans tous les échantillons

d'eau à quelques dizaines de nanogrammes par litre, confirmant son qualificatif de « traceur de contamination par les eaux usées ».

Par comparaison de l'état de contamination du milieu urbain et du milieu péri-urbain, il est possible de conclure que les eaux de surface et les eaux souterraines du bassin versant du Mfoundi (urbain) sont soumises à une forte dégradation de leur qualité, puisque des concentrations très élevées en pesticides et en résidus pharmaceutiques ont été mesurées. Les eaux en milieu péri-urbain subissent une contamination un peu plus faible par les composés recherchés.

Ce bilan de la contamination soulève des questionnements relatifs aux transferts de contaminants dans l'hydrosystème de la Méfou, vis-à-vis de leur infiltration et de leur transfert par ruissellement, qu'il serait nécessaire d'approfondir par des études plus localisées (par exemple, dans un sous bassin pilote).

Or, l'enquête sociologique réalisée autour des points de prélèvement démontre que les eaux souterraines, en particulier, représentent une alternative à l'approvisionnement en eau du réseau de la Camerounaise des Eaux. Si les pesticides recherchés sont présents à l'état de traces dans ces eaux souterraines, quelques anti-inflammatoires présentent quant à eux des niveaux de contamination élevés. La consommation d'une eau souterraine polluée, non seulement par ces deux types de polluants organiques, mais certainement aussi par des bactéries fécales, représenterait donc un réel enjeu de santé publique sur le bassin d'étude. Ces conclusions sont en accord avec les précédentes enquêtes réalisées par le Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) [Federal Institute for Geosciences and Natural Resources] à Yaoundé (INS and BGR, 2013) mais se focalisent, pour ces travaux de recherche, sur des sites de prélèvement potentiellement pollués par des pesticides et des résidus pharmaceutiques qui n'avaient pas, jusqu'ici, été mis en évidence dans les eaux.

Conclusion générale et perspectives

Dans le cadre de ces travaux de recherche, les contaminants environnementaux pesticides et résidus pharmaceutiques ont été utilisés comme indicateurs des impacts anthropiques sur les eaux de surface et les eaux souterraines. En effet, les pesticides sont majoritairement employés en agriculture, de façon systématique en agriculture conventionnelle, suite à des mesures préventives et curatives dans la lutte contre les organismes vivants jugés nuisibles aux cultures. Les usages en santé publique (protection contre les insectes vecteurs de maladie, par exemple) et en milieu urbain pour l'entretien des espaces publics ou dans les jardins privés, représentent d'autres activités émettrices de pesticides dans l'environnement. Les médicaments, une fois administrés aux patients (et aux animaux d'élevage), sont métabolisés dans l'organisme et puis excrétés dans les eaux usées. Ainsi, les parcelles agricoles et les eaux usées représentent des sources diffuses de contamination de l'environnement. De nombreuses études ont mis en évidence que la diffusion dans l'environnement de ces produits conduisait à leur présence dans l'air, le sol et les eaux, à des concentrations parfois toxiques pour les organismes vivants. L'exposition des populations humaines aux pesticides présents dans l'environnement soulève la problématique des risques sanitaires liés à une exposition chronique à ces produits.

L'urbanisation galopante qui caractérise les pays d'Afrique Sub-Saharienne exacerbe ces enjeux, pour des métropoles qui doivent faire face à l'augmentation démographique, le besoin en infrastructures adaptées à ces changements rapides et à la sécurité alimentaire des populations. Dans ce contexte, la problématique de la thèse est de caractériser les impacts des activités humaines sur la qualité de la ressource en eau, en prenant pour cas d'étude le bassin versant de la Méfou, au sein duquel se situe la capitale du Cameroun, Yaoundé.

La démarche pour répondre à cette problématique de façon globale a été structurée en quatre volets : (i) l'identification des pressions anthropiques, (ii) la caractérisation des sources de pollution diffuses et du devenir potentiel des contaminants dans l'environnement, (iii) le diagnostic de contamination et (iv) le bilan des impacts sur la qualité de l'eau et les enjeux liés aux usages de l'eau. Cette démarche s'est fondée sur une approche pluridisciplinaire afin d'intégrer et de mettre en relation les différentes notions qui sous-tendent chaque volet de la thèse (géomorphologie, hydrologie, climat, chimie de l'environnement et chimie analytique, sociologie, risques environnementaux et sanitaires).

Au sein du bassin versant de la Méfou, les bas-fonds sont le lieu d'une agriculture urbaine essentielle à la sécurité alimentaire des populations. Pourtant, la littérature reporte l'emploi très important de pesticides dont les doses appliquées et l'origine restent mal connues. La réglementation camerounaise concernant l'homologation des pesticides indique cependant une liste de produits autorisés et les doses préconisées pour un ensemble de cultures, dont les produits maraîchers cultivés en ville. Par manque de sensibilisation et de moyens financiers des agriculteurs professionnels ou occasionnels (individus travaillant la terre pour obtenir un revenu complémentaire à leur salaire), les applications de pesticides se font souvent sans l'utilisation d'EPI complets. Tout comme l'emploi des pesticides, la consommation en médicaments est mal connue. En effet, un marché informel s'est développé parallèlement au circuit conventionnel, proposant à une large frange de la population l'accès à des médicaments plus abordables et à l'unité. Ensuite, bien que quelques STEU existent à Yaoundé, elles sont peu ou pas entretenues, et/ou non adaptées aux conditions climatiques locales (exemple des boues activées) et de fait non fonctionnelles. Les eaux usées sont réceptionnées par les latrines (à canon, à fond perdu), les drains et les fosses septiques individuelles. Ces eaux usées ne sont pas traitées et sont déversées in fine dans les cours d'eau. De plus, les médicaments sont jetés dans les toilettes, dans l'environnement immédiat ou dans les décharges à ciel ouvert, car aucun réseau de récupération et de recyclage n'est mis en place.

Ces fortes pressions anthropiques opèrent dans un environnement physique très vallonné, drainé par de nombreux cours d'eau, sous un climat équatorial qui subit, durant les saisons humides, des précipitations parfois violentes. Le ruissellement est intense, les inondations fréquentes, et la part de l'urbanisation (augmentation des surfaces imperméabilisées, mauvaises gestion des déchets qui obstruent les ouvrages, diminution des zones humides, etc.) amplifie ces phénomènes. Dans ce contexte naturel et anthropisé, les parcelles agricoles et les rejets d'eaux usées domestiques (latrines, drains, fosses septiques) représentent donc des sources potentielles de contamination diffuses.

Dans le cadre de cette thèse, il a été choisi d'étudier les parcelles agricoles comme sources de contamination diffuses, du fait des données disponibles à partir de l'ESA-CCI 2015 et de la SRTM 2014. Une méthode cartographique d'analyse de couches par grille vecteur a été développée et adaptée de la méthode IRIP de l'IRSTEA. Elle a permis de localiser les zones productrices et accumulatrices de ruissellement sur le site d'étude, en fonction de la topographie, de la pédologie et de l'occupation du sol. La carte de production de ruissellement identifie ainsi les parcelles aptes à ruisseler et sont donc les sources potentielles de contamination si des pesticides sont appliqués en doses trop importantes. Ces parcelles sont réparties sur l'ensemble du bassin, mais en particulier au nord-ouest et à l'ouest de la zone urbaine de Yaoundé. La carte d'accumulation du bassin versant met en avant la propension de certains tronçons du réseau hydrographique à recevoir le ruissellement et, potentiellement, les contaminants urbains, dont les pesticides qu'il peut véhiculer. Ces tronçons sont situés en aval (au sud et au sud-est) de la zone d'étude. Cette méthodologie, malgré ses limites, permet d'identifier rapidement des zones potentiellement aptes à être sources de pollution (au niveau desquelles il est possible de réduire les apports de contaminants) ou à être vulnérables (contamination potentielle des cours d'eau, proximité des habitations aux zones d'accumulation de ruissellement). Plus largement, la forte aptitude de l'amont du bassin versant à ruisseler laisse penser que les autres polluants anthropiques (résidus pharmaceutiques, HAP, etc.) peuvent être lessivés vers les eaux superficielles.

En complément de la caractérisation de l'aptitude de la zone d'étude à subir des transferts de polluants par ruissellement, la méthodologie SIRIS-Pesticides provenant de l'INERIS a été utilisée afin d'étudier la propension de certains pesticides à être transférés dans les eaux de surface et les eaux souterraines. La liste des pesticides ciblée a été construite en croisant la liste des pesticides recherchés dans les eaux (analyse chimique) et la liste des pesticides homologués au Cameroun par le MINADER. Comme peu d'information n'est disponible précisément sur les applications de pesticides (nature des produits, doses employées, doses par hectare de culture, etc.), deux scénarios agricoles ont été construits, en fonction de la localisation des parcelles. Ainsi, le scénario péri-urbain et le scénario urbain ont été pris en compte dans le calcul des potentiels de transfert des pesticides. De façon globale, il en résulte que les pesticides recherchés possèdent un potentiel moyen à fort à être transférés vers les eaux de surface, et un potentiel faible à moyen à être transférés vers les eaux souterraines. Parmi la liste des pesticides retenus pour ce calcul, le linuron, l'atrazine, l'imidaclopride et le diuron sont ceux qui possèdent les potentiels de transfert les plus élevés.

Nous avons montré que l'ensemble du contexte est favorable à la contamination des eaux par les pesticides, notamment via le ruissellement, mais aussi par les pharmaceutiques via les eaux usées rejetées dans les cours d'eau. Par la suite, un diagnostic de contamination a donc été mené, en saisons pluvieuses, entre 2015 et 2018, au moyen du couplage entre échantillonnages ponctuels et échantillonnages passifs. Les trois campagnes d'échantillonnage ont permis de faire un premier screening de la contamination et de mettre en évidence, dans les eaux de surface et dans les eaux souterraines, la présence de pesticides et de résidus pharmaceutiques, qui n'avaient jamais été, jusqu'à présent, quantifiés à notre connaissance. Le bilan de la contamination fait état de fortes concentrations, à la fois en pesticides (herbicides, fongicides, insecticide) et en pharmaceutiques (AINS, anti-épileptique, antibiotique) en milieu urbain. Les niveaux de concentration peuvent atteindre plusieurs microgrammes par litre et, pour certains composés comme le diuron et l'atrazine, présenter un risque pour les organismes aquatiques aux concentrations environnementales. La zone péri-urbaine est aussi contaminée, mais en moindre proportion comparée à la zone urbaine, ce qui confirme que les activités anthropiques (agriculture, urbanisation) ont un impact sur la qualité du milieu aquatique. Peu de pesticides ont été quantifiés dans les eaux souterraines ; par contre certains résidus pharmaceutiques présentent de fortes contaminations, soulevant la question des dynamiques de flux d'eau et des relations nappe/rivière encore peu documentés sur le bassin versant. La présence des produits recherchés ne pourrait être qu'une facette d'un milieu multi contaminé.

L'enjeu spécifique des métropoles africaines, et à Yaoundé en particulier, repose sur l'utilisation régulière de la ressource en eau, qu'elle provienne des rivières (irrigation, lavage, baignade, etc.) ou des eaux souterraines (puits, forages, sources). Une enquête sociologique réalisée auprès des ménages à proximité des points d'eau échantillonnés a mis en évidence les pratiques liées à l'eau. L'enquête confirme que les systèmes d'assainissement sont inexistantes et que les eaux usées sont déversées par les latrines dans l'environnement immédiat d'habitat ou dans des fosses septiques, et ceci même proche des puits utilisés comme ressource en eau. Les eaux souterraines représentent des alternatives au réseau d'eau de distribution de la Camerounaise Des Eaux ; elles sont utilisées comme eaux de consommation, mais aussi pour les activités domestiques et corporelles. Or, certains de ces points d'eau (à Melen, à Biyeme-Assi et proche de la Gare Marchandises) sont contaminés par des résidus de médicaments, à de fortes concentrations (sulfaméthoxazole, diclofénac,

ibuprofène, carbamazépine). Il est donc probable que les populations des quartiers spontanés soient exposées à ces résidus pharmaceutiques présents dans les eau de consommation.

Ces travaux fournissent, pour la première fois, des données sur les concentrations en pesticides et en résidus pharmaceutiques dans les ressources en eau, qui n'étaient pas, jusqu'à lors, accessibles en partie à cause du manque de moyens des structures de recherches au Cameroun. Ils sont un complément à des autres travaux (hydrologie, hydrogéologie, écotoxicologie, agronomie, économie, sociologie, etc.) effectués par les Universités, les écoles d'ingénieur, l'IRAD, l'IRGM, l'IRD et le CIRAD sur le bassin versant de la Méfou. Mis en relation, tous ces travaux permettraient de bien comprendre le fonctionnement hydrologique, hydrogéologique et sociétal sur le bassin versant, mais aussi de proposer des mesures de gestion et de prévention des risques.

Perspectives de recherche

Ainsi, l'ensemble de cette démarche permet de répondre de façon globale à une problématique générale que l'on retrouve dans toute grande ville africaine. Toutefois, du fait de son contexte physique, le cas de Yaoundé présente une situation complexe et constitue un cas spécifique. Des études complémentaires permettraient de conforter et de développer les premières conclusions de cette thèse.

Elles permettent d'ouvrir des pistes de recherche sur les enjeux liés aux développements urbains, à gestion de la ressource en eau, et aux risques environnementaux et sanitaires, qui sont révélateurs de l'intrication forte des problématiques en milieu urbain Sub-Saharien, notamment :

- L'agriculture urbaine, activité indispensable à l'approvisionnement en denrées périssables, peut cependant constituer un facteur de risque pour l'environnement (pollutions) et les activités humaines. Les bas-fonds agricoles, traités de manière intensive, constituent des gîtes larvaires adéquats au développement de moustiques résistants aux pesticides, eux-mêmes vecteurs de maladies endémiques comme le paludisme. La proximité des espaces agricoles avec les habitations soulève aussi des questionnements relatifs à l'exposition de la population générale aux pesticides présents dans l'environnement.
- Les questions d'assainissement et de contamination par les organismes microbiologiques (bactéries, virus, parasites, etc.) présents dans les excréta sont largement documentées. Leurs conséquences sanitaires (maladies d'origine hydrique dont parasitoses, diarrhées, fièvre typhoïde, choléra, etc.) sont toujours d'actualité malgré la mise en place de multiples mesures (ODD, plans d'assainissement, etc.). A ces conséquences à court terme du manque de traitement et des déversements d'eaux usées dans l'environnement, doivent se rajouter les potentiels risques sanitaires posés par l'exposition chronique aux micropolluants, dont les pesticides, les résidus pharmaceutiques mais aussi, potentiellement, les autres contaminants issus du trafic routier ou des activités industrielles. L'utilisation de la ressource en eau, même de mauvaise qualité, ou en l'absence de contrôles de qualité, est une réalité parce que la demande en eau est accrue à Yaoundé, pour les activités domestiques, les besoins corporels, la consommation, l'irrigation, etc. Or, en particulier, les résidus pharmaceutiques sont révélateurs de la vulnérabilité des eaux souterraines, dont les pressions via les pompages intensifs s'accroissent pour subvenir aux besoins en eau toujours plus importants de la capitale.
- L'extension vers le sud de la zone urbaine laisse présager une amplification de ces phénomènes en aval du bassin versant, empiétant sur les zones humides dont les services écosystémiques pourront moins amortir les conséquences des pollutions urbaines. Les contaminations environnementales, mises en évidence dans cette thèse mais aussi par ailleurs concernant les éléments géochimiques, la microbiologie ou d'autres polluants industriels, ont pris une telle ampleur qu'elles pourraient représenter un élément structurel de l'hydrosystème, c'est-à-dire intégrées dans le fonctionnement et le cycle de l'eau urbain.

Références bibliographiques

Annexes

Annexe 1 : Calcul des doses moyennes de pesticides pour chaque scénario (application de la méthode SIRIS-Pesticides)

Substance active	Nom du produit commercial	Concentration de substance active dans le produit commercial (g/kg)	Dose recommandée MINADER (kg/ha)	Culture préconisée MINADER	Dose retenue pour la hiérarchisation SIRIS (kg/ha) SCENARIO 1 URBAIN	Dose retenue pour la hiérarchisation SIRIS (kg/ha) SCENARIO 2 PERI-URBAIN	
HERBICIDES							
Acétochlore	Volcacet 900 EC	900	0,9	Canne à sucre		0,81	Dose moyenne retenue (kg/ha)
Atrazine	Ametra 500 SC	250	6	Canne à sucre		1,5	
Atrazine	Atoll	500	1,5	Maïs	0,75		
Atrazine	Callitraz 90 WG	900	1	Maïs	0,90		
Atrazine	Herbimaïs	750	1	Maïs	0,75		
Atrazine	Primextra Gold 720 SC	320	2	Maïs	0,64		
Atrazine	Primextra Gold 720 SC	320	2	Canne à sucre		0,64	
Atrazine	Sinomaïs 79 WG	750	1	Maïs	0,75		
Atrazine	Volatrazine 500 SC	500	2,5	Canne à sucre		1,25	
					0,76	1,13	Dose moyenne retenue (kg/ha)
Diuron	Diablo 800 WDG	800	2	Canne à sucre		1,60	
Diuron	Digrow	800	2	Canne à sucre		1,60	
Diuron	Dino 800 WG	800	2	Canne à sucre		1,60	
Diuron	Diuraim 800 SC	800	2	Canne à sucre		1,60	
Diuron	Power 80 DF	800	1	Palmier à huile		0,80	
Diuron	Premistar 800 SC	800	1	Palmier à huile		0,80	
Diuron	Sinuron 800 SC	800	3	Ananas		2,40	
Diuron	Trevissimo	250	3	Cultures diverses	0,75		
					0,75	1,49	Dose moyenne retenue (kg/ha)
Linuron	Tromissil 50 WP	500	2	Carottes	1,00		Dose moyenne retenue (kg/ha)
Métolachlore	Camix 500 SE	417	2	Maïs	0,83		
Métolachlore	Lumax 537,5 SE	375	3	Maïs	1,13		
Métolachlore	Primextra Gold 720 SC	400	2	Maïs	0,80	0,80	
Métolachlore	Winner Gold 400 SC	20	3,5	Canne à sucre			
				Maïs	0,07		
					0,71	0,80	Dose moyenne retenue (kg/ha)
Terbuthylazine	Lumax 537,5 SE	125	3	Maïs	0,38		Dose moyenne retenue (kg/ha)
FONGICIDES							
Azoxystrobine	Azox 250 SC	250	1	Tomate	0,25		
Azoxystrobine	Bankit 25 SC	250	0,4	Banane (cercosporiose)	0,10	0,10	
Azoxystrobine	Bankit 25 SC	250	0,2	Banane (pourriture de la couronne)	0,05	0,05	
					0,13	0,08	Dose moyenne retenue (kg/ha)
Carbendazime	Banko Plus	100	3	Tomate	0,30		Dose moyenne retenue (kg/ha)
Diméthomorphe	Eagrowcare 720 WP	120	1,2	Cacao		0,14	
Diméthomorphe	Sinomil Plus	120	1,2	Cacao		0,14	
						0,14	Dose moyenne retenue (kg/ha)
Metalaxyl	Apramil 72 WP	120	1,2	Cacao		0,14	
Metalaxyl	Bingo-A	120%	1,2	Cacao		0,00	
Metalaxyl	Callomil	120	1,5	Cacao		0,18	
Metalaxyl	Cleanomil Plus 72 WP	120	1,2	Cacao		0,14	
Metalaxyl	Cotomil 72 WP	800	1,2	Cacao		0,96	
Metalaxyl	Fongistar 72% WP	80	1	Tomate	0,08		
Metalaxyl	Fungiforce 72 WP	120	1,5	Cacao		0,18	
Metalaxyl	Fungioff 720 WP	120	1,2	Cacao		0,14	
Metalaxyl	Gretomil 72 WP	120	1,2	Cacao		0,14	
Metalaxyl	K.O. Mil	120	1	Cacao		0,12	
Metalaxyl	Mancolax 72 WP	80	1,2	Tomate	0,10		
Metalaxyl	Mancoxyl Plus 720 WP	80	1,2	Tomate	0,10		
Metalaxyl	Metalm 72 WP	120	1,5	Cacao		0,18	
Metalaxyl	Metazeb 72 WP	80	1,2	Tomate	0,10		
Metalaxyl	Plantomil 72 WP	120	1	Cacao		0,12	
Metalaxyl	ridomil Gold Plus 66 WP	60	1	Cacao		0,06	
Metalaxyl	Sinomil Super 720 WP	120	1,2	Cacao		0,14	
Metalaxyl	Supramil Gold	60	1	Cacao		0,06	
Metalaxyl	Unilax 72 WP	80	2,5	Tomate	0,20		
					0,11	0,18	Dose moyenne retenue (kg/ha)
Pyriméthanol	Plantorex 600 SC	600	0,5	Banane	0,30	0,30	
Pyriméthanol	Pyrus 400 SC	400	0,75	Banane	0,30	0,30	
Pyriméthanol	Siganex 60 SC	600	0,5	Banane	0,30	0,30	
					0,30	0,30	Dose moyenne retenue (kg/ha)
Tébuconazole	Folicure 250 EW	250	0,4	Banane	0,1	0,1	Dose moyenne retenue (kg/ha)

Substance active	Nom du produit commercial	Concentration de substance active dans le produit commercial (g/kg)	Dose recommandée MINADER (kg/ha)	Culture préconisée MINADER	Dose retenue pour la hiérarchisation SIRIS (kg/ha) SCENARIO 1 URBAIN	Dose retenue pour la hiérarchisation SIRIS (kg/ha) SCENARIO 2 PERI-URBAIN	
INSECTICIDE							
Imidacloprid	Dinacacao	20	1	Cacao		0,02	
Imidacloprid	Doyen 62 EC	50	1	Tomate	0,05		
Imidacloprid	Gawa 30 SC	30	1	Cacao		0,03	
Imidacloprid	Gonfut 50 EC	10	0,6	Cacao		0,01	
Imidacloprid	IMIDA 30 EC	30	1	Cacao		0,03	
Imidacloprid	Insector 350 SC	350	1,4	Bananier	0,49	0,49	
Imidacloprid	Iron 30 SC	30	1	Cacao		0,03	
Imidacloprid	Iron 70 WG	700	0,086	Cacao		0,06	
Imidacloprid	Kohinor Star	30	1	Cacao		0,03	
Imidacloprid	Kunfu B 50 EC	10	0,367	Cacao		0,00	
Imidacloprid	Lamida Gold 90 EC	30	0,75	Tomate	0,02		
Imidacloprid	Lamidacot 90 EC	30	0,75	Cacao		0,02	
Imidacloprid	Laplantim 40 EC	20	1	Cacao		0,02	
Imidacloprid	Onex 30 SL	30	1	Cacao		0,03	
Imidacloprid	Parastar 40 EC	20	1	Cacao Cultures maraichères dont tomate Café	0,02	0,02	
Imidacloprid	Plantima 30 SC	30	1	Cacao		0,03	
Imidacloprid	Plantima 700 WG	700	0,7	Banane	0,49	0,49	
					0,21	0,09	Dose moyenne retenue (kg/ha)

Annexe 2 : Localisation et caractérisation de l'ensemble des sites de prélèvement

Nom du site	Abréviation	Rivière	Latitude (degrés décimaux)	Longitude (degrés décimaux)	Altitude (m)	Environnement	Type d'échantillonnage	Polluants ciblés
Village Etoud	Méfou1	Méfou	3,89924	11,41945	743	Péri-urbain	Passif et ponctuel	Pesticides
CDE Méfou	Méfou2	Méfou	3,877283	11,43555	704	Péri-urbain	Passif et ponctuel	Pesticides
IRAD	Méfou3	Méfou	3,86139	11,45225	694	Péri-urbain	Passif et ponctuel	Pesticides
Méfou carrière	Méfou4	Méfou	3,771444	11,481611	676	Péri-urbain	Passif et ponctuel	Pesticides
Nsimalen	Méfou5	Méfou	3,72625	11,535717	658	Péri-urbain	Passif et ponctuel	Pesticides
Ossongoé	Canaboïs	Ossongoué (affluent de la Méfou)	3,78578	11,46688	696	Forestier	Passif et ponctuel	Pharmaceutiques
Gare marchandises	Mfoundi1	Mfoundi	3,868667	11,525817	712	Urbain	Ponctuel	Pesticides Pharmaceutiques
Sofavinc	Mfoundi2	Mfoundi	3,81475	11,50945	677	Urbain	Passif et ponctuel	Pesticides Pharmaceutiques
Echangeur	Mfoundi3	Mfoundi	3,802161	11,509181	675	Urbain	Ponctuel	Pesticides Pharmaceutiques
Vin de palme	Mfoundi4	Mfoundi	3,76885	11,496917	679	Péri-urbain	Passif et ponctuel	Pesticides Pharmaceutiques
Biyeme-Assi	Biyeme1	Biyeme (affluent du Mfoundi)	3,804067	11,486717	677	Urbain	Passif et ponctuel	Pesticides Pharmaceutiques
Melen	CHU	Olézoa (affluent du Mfoundi)	3,858639	11,494917	717	Urbain	Passif et ponctuel	Pharmaceutiques

Annexe 3 : Détails des campagnes de prélèvement des eaux de surface

Tableau 29 : Détails des campagnes de prélèvements ponctuels des eaux de surface en 2015, 2016 et 2018

Nom des sites	Date déploiement	Date retrait	Polluants ciblés	Numéro campagne
Méfou4	11/03/2015	31/03/2015	Pesticides	1)
Mfoundi1	10/03/2015	31/03/2015	Pesticides	
Mfoundi2	10/03/2015	31/03/2015	Pesticides	
Mfoundi3	11/03/2015	31/03/2015	Pesticides	
Mfoundi4	11/03/2015	31/03/2015	Pesticides	
Biyeme1	11/06/2015	31/03/2015	Pesticides	
Méfou4	26/10/2015	09/11/2015	Pesticides	
Mfoundi1	26/10/2015	16/11/2015	Pesticides	
Mfoundi2	19/10/2015	10/11/2015	Pesticides	
Mfoundi3	19/10/2015	16/11/2015	Pesticides	
Mfoundi4	22/10/2015	16/11/2015	Pesticides	
Biyeme1	22/10/2015	09/11/2015	Pesticides	
Méfou1	23/06/2017	14/07/2016	Pesticides	3)
Méfou2	23/06/2017	14/07/2016	Pesticides	
Méfou3	27/06/2017	14/07/2016	Pesticides	
Méfou4	21/06/2017	14/07/2016	Pesticides	
Méfou5	21/06/2017	14/07/2016	Pesticides	
Mfoundi1	27/06/2017	12/07/2016	Pesticides	
Mfoundi2	27/06/2017	12/07/2016	Pesticides	
Mfoundi3	27/06/2017	12/07/2016	Pesticides	
Mfoundi4	23/06/2017	12/07/2016	Pesticides	
Biyeme1	27/06/2017	12/07/2016	Pesticides	
Mfoundi1	02/03/2018	19/03/2018	Pharmaceutiques	
Mfoundi2	27/02/2018	19/03/2018	Pharmaceutiques	
Mfoundi4	02/03/2018	21/03/2018	Pharmaceutiques	
Biyeme1	27/02/2018	19/03/2018	Pharmaceutiques	
CHU	27/02/2018	19/03/2018	Pharmaceutiques	
Pisciculture	02/03/2018	19/03/2018	Pharmaceutiques	
Méfou5	02/03/2018	21/03/2018	Pharmaceutiques	
Canaboïs	02/03/2018	21/03/2018	Pharmaceutiques	
CDE-traitement (sortie)		28/03/2018	Pharmaceutiques	
CDE-traitement (entrée)		28/03/2018	Pharmaceutiques Pesticides	

Tableau 30 : Détails des échantillonnages passifs dans les eaux de surface en 2015, 2016 et 2018

Nom des sites	Date déploiement	Date retrait	Durée exposition (jours)	Polluants ciblés	Numéro campagne
Mfoundi4	11/03/2015	31/03/2015	21	Pesticides	1)
Biyeme1	11/03/2015	31/03/2015	21	Pesticides	
Méfou4	11/03/2015	31/03/2015	21	Pesticides	
Méfou1	14/10/2015	28/10/2015	15	Pesticides	2)
Méfou2	14/10/2015	28/10/2015	15	Pesticides	
Méfou4	15/10/2015	02/11/2015	19	Pesticides	
Méfou5	16/10/2015	04/11/2015	20	Pesticides	
Mfoundi2	16/10/2015	10/11/2015	25	Pesticides	
Mfoundi4	16/10/2015	02/11/2015	20	Pesticides	
Biyeme1	16/10/2015	04/11/2015	20	Pesticides	
Méfou1	21/06/2016	14/07/2016	23	Pesticides	
Méfou2	21/06/2016	15/07/2016	24	Pesticides	
Méfou3	25/06/2016	15/07/2016	20	Pesticides	
Méfou4	21/06/2016	16/07/2016	25	Pesticides	
Méfou5	20/06/2015	16/07/2016	24	Pesticides	
Mfoundi2	25/06/2016	12/07/2016	17	Pesticides	
Mfoundi4	23/06/2016	12/07/2016	19	Pesticides	
Biyeme1	23/06/2016	12/07/2016	19	Pesticides	
Mfoundi4	01/03/2018	21/03/2018	21	Pharmaceutiques	4)
Biyeme1	27/02/2018	19/03/2018	21	Pharmaceutiques	
CHU	01/03/2018	19/03/2018	19	Pharmaceutiques	
Olézoa1	01/03/2018	19/03/2018	19	Pharmaceutiques	
Méfou5	01/03/2018	21/03/2018	21	Pharmaceutiques	
Canaboïs	01/03/2018	21/03/2018	21	Pharmaceutiques	

Annexe 4 : Paramètres analytiques utilisés pour l'analyse des pesticides en HPLC/MS/MS

Ces paramètres sont un fournis en tant que « Supplementary Material » pour l'article sur le diagnostic de contamination par les pesticides (Branchet et al., 2018).

Pesticides active substances	CAS numbers	Chemical classes	Types	Retention	Parents	Daughters	Cone	Collision	Dwell times
				times (min)	(Da)	(Da)	(V)	(eV)	(s)
Acetochlor	34256-82-1	Chloracetanilide	Herbicide	7.20	224	224	30	7	0.12
Alachlor	15972-60-8	Chloroacetamide	Herbicide	7.12	270.1	237.9	24	15	0.12
Atrazine	1912-24-9	Triazine	Herbicide	3.97	216	174	35	18	0.04
Azoxystrobine	131860-33-8	Strobilurin	Fungicide	5.18	404	344	21	25	0.05
Carbendazim	10605-21-7	Bendimidazole	Fungicide	2.05	192	160	32	16	0.05
Chlortoluron	15545-48-9	Urea	Herbicide	3.57	213.1	72.1	30	35	0.04
DCPMU	3567-62-2	Urea	Herbicide	3.35	219	162	28	16	0.05
DCPU	08/02/2327	Urea	Herbicide	2.92	205	127	32	19	0.01
DEA	6190-65-4	Triazine	Herbicide	2.71	188	146	34	20	0.01
DET	30125-63-4	Triazine	Herbicide	3.22	202.1	146.1	30	20	0.05
DIA	1007-28-9	Triazine	Herbicide	2.50	174	104	39	23	0.05
Dimetomorph	110488-70-5	Morpholine	Fungicide	4.21	388	301	43	18	0.01
Diuron	330-54-1	Phenylurea	Herbicide	3.84	233.1	72	27	18	0.01
Epoxiconazole	135319-73-2	Triazole	Fungicide	5.29	330.01	121.03	18	18	0.01
Flazasulfuron	104040-78-0	Sulfonylurea	Herbicide	3.90	408.1	182.1	31	21	0.01
Imidacloprid	138261-41-3	Neonicotinoïde	Insecticide	2.61	256.1	209.1	25	26	0.05
Isoproturon	34123-59-6	Urea	Herbicide	3.70	207	72	32	23	0.04
Linuron	330-55-2	Urea	Herbicide	5.27	249	160	28	15	0.12
Metalaxyl	57837-19-1	Phenylamide	Fungicide	10.1	280	220	25	19	0.01
Metolachlor	51218-45-2	chloracetanilides	Herbicide	7.07	252	252	40	7	0.01
Oxadixyl	77732-09-3	Phenylamide	Herbicide	2.98	279.1	132.1	21	35	0.01
Penconazole	66246-88-6	Triazole	Fungicide	3.22	284.2	159.1	30	40	0.01
Prochloraze	67747-09-5	Azole	Fungicide	4.81	378.04	310.18	20	12	0.01
Propyzamide	23950-58-5	Benzamide	Herbicide	6.17	256	190	27	17	0.01
Prosulfocarbe	52888-80-9	Thiocarbamate	Fungicide	9.58	252	91	30	21	0.01
Pyrimethanil	53112-28-0	Anilinopyrimidine	Fungicide	4.37	200	107	45	23	0.01
Simazine	122-34-9	Triazine	Herbicide	3.32	202	124	37	20	0.01
Simazine hydroxy	03/11/2599	Triazine	Herbicide	1.92	184	114	30	18	0.01
Tebuconazole	107534-96-3	Triazole	Fungicide	5.82	308	70	31	21	0.01
Terbuthylazine	5915-41-3	Triazine	Herbicide	5.21	230.1	174	30	25	0.01
Terbuthylazine hydroxy	66753-07-9	Triazine	Herbicide	1.96	212.2	156	28	13	0.01
Tetraconazole	112281-77-3	Triazole	Fungicide	5.47	372	159	22	30	0.01

Annexe 5 : Fréquences de détection et de quantification des 32 pesticides recherchés dans les eaux de surface (2015-2016)

Ces résultats sont un fournis en tant que « Supplementary Material » pour l'article sur le diagnostic de contamination par les pesticides (Branchet et al., 2018).

Pesticides	Detection frequencys		Quantification frequencys	
	Passive sampling	Grab sampling	Passive sampling	Grab sampling
Acetochlor	89%	52%	89%	27%
Alachlor	56%	55%	11%	14%
Atrazine	89%	68%	89%	45%
Azoxystrobine	22%	16%	11%	0%
Carbendazim	78%	23%	78%	23%
Chlortoluron	17%	11%	17%	9%
DCPMU	94%	23%	72%	16%
DCPU	72%	73%	39%	9%
DEA	6%	7%	0%	5%
DIA	17%	18%	6%	0%
Dimetomorph	39%	16%	0%	16%
Diuron	100%	95%	100%	89%
Epoxiconazole	17%	23%	11%	16%
Flazasulfuron	78%	14%	0%	0%
Imidacloprid	83%	57%	56%	5%
Isoproturon	17%	7%	11%	2%
Linuron	61%	50%	22%	2%
Metalaxyl	100%	84%	94%	30%
Metolachlor	61%	57%	61%	23%
Oxadixyl	56%	27%	17%	0%
Penconazole	17%	30%	11%	18%
Prochloraze	17%	27%	0%	0%
Propyzamid	50%	2%	0%	0%
Prosulfocarb	17%	0%	17%	0%
Pyrimethanil	17%	14%	17%	11%
Simazin	33%	11%	17%	2%
Simazin Hydroxy	22%	11%	22%	7%
Tebuconazole	78%	23%	78%	0%
Terbutylazine	0%	0%	0%	0%
Terbutylazine hydroxy	33%	0%	0%	0%
Tetraconazole	17%	27%	17%	25%

Annexe 6 : « *Supplementary information* » pour l'article sur la contamination des eaux de surface et des eaux souterraines par les résidus pharmaceutiques

Therapeutic class	Compounds	CAS	Retention time
Anti-epileptic	Carbamazepine	298-46-4	9.30
NSAIDs/analgesics	Codeine	76-57-3	4.75
	Codeine 6 β D glucuronide	20736-11-2	4.53
	Ibuprofen	15687-27-1	11.31
	1-hydroxy-ibuprofèn	53949-53-4	6.12
	carboxy-ibuprofen	15935-54-3	1.84
	Ketoprofen	22071-15-4	7.57
	Diclofenac	15307-86-5	10.72
	Acetaminophen	103-90-2	2.96
Antibiotics	Ciprofloxacin	85721-33-1	6.20
	Ofloxacin	82419-36-1	5.96
	Sulfamethoxazole	723-46-6	7.17
Benzodiazepines	Diazepam	439-14-5	11.29
	Oxazepam	604-75-1	9.87
	Oxazepam glucuronide	6801-81-6	8.28
	Lorazepam	846-49-1	10.05
Antidepressants	Venlafaxine	93413-69-5	7.46
Lipid-lowering	Pravastatin	81093-37-0	7.45
	Fenofibric acid	42017-89-0	7.69
Beta-blockers	Atenolol	29122-68-7	3.42
	Propranolol	3506-09-0	8.54
Opioid substitutes	Buprenorphine 3 β D glucuronide	101224-22-0	7.38
	Norbuprenorphine	78715-23-8	7.52
	Norbuprenorphine glucuronide	469887-29-4	5.60

Annexe 7 : Résultats des concentrations en pharmaceutiques (ng/g) issus des prélèvements passifs (POCIS) en mars 2018

Les POCIS ont été placés en duplicat au niveau des sites de Melen (CHU, U4), de Biyeme-Assi (Biyeme1, U5), de Canaboïs (Ossongoé, PU3), de Vin de palme (Mfoundi4, PU4) et de Nsimalen (Mfoundi5, PU5) (Figure 42 et article sur les pharmaceutiques) pendant une durée de 17 à 20 jours en mars 2018, simultanément aux campagnes de prélèvements ponctuels (Chapitre 3 – Partie 2).

Après récupération de la phase réceptrice, ils ont été analysés de la même manière que les échantillons ponctuels (Chapitre 3 – Partie 2 et Annexe 4).

Parce qu'une seule campagne de déploiement de POCIS a été exploitable, il a été choisi de ne pas intégrer ces résultats dans l'article (Chapitre 3 – Partie 2). Les résultats qu'ils délivrent permettent un premier screening de la contamination, confirment les résultats des échantillons ponctuels.

	Quantités moyennes de pesticides accumulées par gramme de phase réceptrice dans les POCIS (ng/g)					
Sous-bassin versant	U4 – Melen		U5 - Biyeme-Assi	PU3 - Ossongoé	PU4 - Vin de Palme	PU5 - Nsimalen
Sites d'échantillonnage	U4-Up	Up-Do	U5	PU3	PU4	PU5
Carbamazépine						
moyenne	202	408	642	27	222	165
écartype	18	20	42	4	0	13
Codéine		< 5		< 5	< 5	< 5
moyenne	11		11			
écartype	1		0			
Ibuprofène	< 25		< 25	< 25	< 25	< 25
moyenne		208				
écartype		47				
Diclofénac	< 10		< 10	< 10	< 10	<10
moyenne		136				
écartype		101				
Acétaminophène	< 5	113	< 5	< 5	< 5	< 5
Sulfaméthoxazole	< 2	<2		< 2		
moyenne			109		94	100
écartype			35		1	7
Aténolol	< 2	< 2		< 2	< 2	< 2
moyenne			8			
écartype			0			

Annexe 8 : Questionnaire d'enquête déployé auprès des ménages

« ETUDE PILOTE SUR LA CONTAMINATION DES PUIITS DE YAOUNDE PAR LES RESIDUS PHARMACEUTIQUES ET LES PESTICIDES »

Questionnaire sur les usages de l'eau et la perception des risques sanitaires liés à l'eau, déployé par l'équipe de doctorants et d'étudiants composée de Perrine Branchet (IMT Mines Alès), Pierre Boutet (IUT Chimie de Sète), Valentin Mvondo (Université de Ngaoundéré), Christelle Fouedjio, Yvan Ngandjui et Guy Valéry Djumyom (Université de Yaoundé I) entre le 5 et le 16 mars 2018 à Yaoundé, avec l'appui de l'IRD.

Les informations contenues dans ce document sont strictement confidentielles au terme de la loi N°91/023 du décembre 1991 sur les recensements et enquêtes statistiques qui stipule en son article 5 que « les renseignements individuels d'ordre économique ou financier figurant sur tout questionnaire d'enquête statistique ne peuvent en aucun cas être utilisées à des fins de contrôle ou répression économiques».

Confidentialité

Le recueil de la position précise (relevés GPS) sera enregistrée dans la base de données de façon anonyme. Les résultats de cette recherche seront diffusés sous forme de rapport ou article et de façon totalement anonyme, à partir de résultats agrégés (pourcentages) ne permettant pas l'identification des personnes ayant participé.

[Noter NSP si le répondant ne sait pas ou ne souhaite pas répondre.]

Nom de la zone enquêtée

GPS du ménage X _____ Y _____ Altitude (m)

Date et heure de l'enquête :

Nom de l'enquêteur :

100 IDENTIFICATION DU MENAGE

101-Statut du répondant /____/

1-Chef de ménage 2-Conjointe 3-Ménagère 4-Enfant du ménage 5-Autre (à préciser)
/_____/

102-Sexe du répondant/____/

1-Masculin 2- Féminin

103- Profession /_____/

104- Niveau d'étude /____/

1- Primaire 2- Secondaire 3- Universitaire 4-Post-universitaire 5- Autre (à préciser)
/_____/

105-Revenu mensuel du ménage /_____/

1- Moins de 35.000 F 2- Entre 35.000 F et 90.000 F 3- Entre 90.000 F et 150.000 F 4. Entre 150.000 F et 200.000 F 5- Supérieur à 200.000 F

106- Standing de l'habitat: /_____/

1- Très bas standing 2- Bas standing 3- Moyen standing 4- Haut standing

107- Taille du ménage : /____/

108- Région ou pays d'origine du ménage enquêté /____/

1- AD 2-CE 3- ES 4- EN 5-LT 6-OU 7- SU 8- SW 9- NW 10-NO

11-Autres pays (à préciser) /_____/

109-Religion /_____/

1-Chrétienne 2-Musulmane 3-Animiste 4-Autre (à préciser) /_____/

200 USAGES DE L'EAU

201- D'où provient votre eau de boisson ? / _____ /

1- Branchement personnel au réseau de la CDE 2- Fontaine publique 3- Puits aménagés 4- Puits non aménagés 5- Forage 6-Source 7- Eau minérale 8- Rivière, marigot 9- Eau de pluie 10- Branchement CDE sur le réseau d'un voisin 11-Autres (à préciser) / _____ /

202- Si la source d'approvisionnement est une eau souterraine :

Y-a-t-il d'autres ménages qui utilisent cette eau souterraine ? / ____ /

1-Oui 2-Non **[Si non, passer à Q204.]**

203-Si oui, combien de ménages ont accès à cette eau souterraine ? / _____ /

204-Quel est le mode d'accès à votre eau de boisson ? / ____ /

1-Accès gratuit 2-Accès payant

205- Quel est le taux de fréquentation journalière de ce point d'eau de boisson ? / _____ /

1- 1 fois/jour 2- 2 fois/jour 3- 3 fois/jour 4- Autre (à préciser) : / _____ /

206- Quelle distance approximative sépare la maison de la principale source d'approvisionnement en eau de boisson ? / _____ /

1- < 5 m 2- Entre 5 et 10 m 3- Entre 10 et 15 m 4- Entre 15 et 20 m 5- > 20 m

207- Apportez-vous un traitement spécifique à cette source d'approvisionnement en eau de boisson ? / ____ /

1-Oui 2- Non **[Si non, passer à Q209.]**

208- Si oui, lequel ? / ____ /

1- Ajout eau de javel 2- Filtration 3- Ebullition 4-Chloration 5- Ajout de sel 6- Autre (à préciser) / _____ /

209-A combien estimez-vous le volume moyen d'eau consommée pour boire par personne dans votre ménage ? / ____ / [Montrer un récipient de référence.]

1-Moins de 1L/jour/personne 2-Entre 1 et 2 L/jour/personne 3- Plus de 3L/jour/personne

210- D'où provient l'eau que vous utilisez pour les usages domestiques ? / ____ /

1- Branchement personnel au réseau de la CDE 2- Fontaine publique 3- Puits aménagés 4- Puits non aménagés 5- Forage 6-Source 7- Eau minérale 8- Rivière, marigot 9- Eau de pluie 10- Branchement CDE sur le réseau d'un voisin 11-Autres (à préciser) / _____ /

211- Quelles précautions prenez-vous avant usage ? / _____ /

1- Ajout eau de javel 2- Filtration 3- Ebullition 4-Chloration 5- Ajout de sel 6- Autre (à préciser) / _____ /

212- Quelle eau utilisez-vous fréquemment pour l'usage corporel ? / ____ /

1- Branchement personnel au réseau de la CDE 2- Fontaine publique 3- Puits aménagés 4- Puits non aménagés 5- Forage 6-Source 7- Eau minérale 8- Rivière, marigot 9- Eau de pluie 10- Branchement CDE sur le réseau d'un voisin 11-Autres (à préciser) / _____ /

213- Quelles précautions prenez-vous avant usage ? / _____ /

1- Ajout eau de javel 2- Filtration 3- Ebullition 4-Chloration 5- Ajout de sel 6- Autre (à préciser) / _____ /

214- Votre source d'approvisionnement connaît-elle souvent une pénurie ? / ____ /

1-Oui 2-Non **[Si non, passer à Q218.]**

215- Si oui de quelle nature ? / ____ /

1-Coupure d'eau 2- Baisse considérable du niveau d'eau 3- Assèchement 4- Autre (à préciser) / _____ /

216- A quelle période cette pénurie se produit-elle ? / _____ /

1- Saison pluvieuse 2- Saison sèche 3- Tout le temps 4- autre (à préciser) / _____ /

217- Que faites-vous pour pallier à cette pénurie ? / ____ /

1- Eau de forage 2- Eau de source 3- Eau en sachet 4- Eaux minérales 5- Autres (à préciser) / _____ /

218- Votre zone connaît-elle souvent des inondations ? / ____ /

1- Oui 2- Non **[Si non, passer à Q220.]**

219- Si oui, à quelle période ?

1- Saison pluvieuse 2- Tout le temps 3- Autre (à préciser) / _____ /

220- Y a-t-il un puits ou une source dans votre concession ? / ____ /

1- Oui 2- Non **[Si non, passer à Q223.]**

[Si oui : point GPS du puits rattaché au ménage : Latitude : Longitude :Altitude :]

221- Profondeur du puits / _____/

1- 0 à 5 m 2- 6 à 10 m 3- 11 à 20 m 3- plus de 20 m

222- Quel est le niveau d'aménagement de ce puits ? / _____/

1- Bien aménagé 2- Sommairement aménagé 3- Non aménagé

223- Voyez-vous des enfants jouer ou se baigner dans la rivière ?

1- Oui 2- Non [Si non, passer à 206.]

224- A quelle fréquence voyez-vous des enfants jouer ou se baigner dans la rivière ?

1- Une fois par jour 2- Plusieurs fois par jour 3- Une fois par semaine

4- Plusieurs fois par semaine 5- Moins d'une fois par semaine 6- Autre (à préciser) : / _____/

225- En moyenne, combien de temps les enfants jouent-ils ou se baignent-ils dans la rivière ? / _____/

1- Moins de 15 min 2- 15 à 30 min 3- 30 à 45 min 4- Au moins une heure 5- Autre (préciser) : / _____/

226- Utilisez-vous l'eau de la rivière pour des activités agricoles ? / _____/

1- Oui 2- Non

300 PRATIQUES D'ASSAINISSEMENT

➤ Gestion des excréta

301- Quel type de toilettes utilisez-vous dans votre concession ? / ____/

1-WC avec chasse 2- Latrine à fond perdu 3- Latrine à canon 4- Autres (à préciser) / ____/

302- [Si latrines] Quelle est la profondeur initiale de vos latrines ? / _____/

303- Vous arrive-t-il parfois de voir des excréta à l'air libre dans votre quartier ? / ____/

1-Oui 2- Non [Si non, passer à Q305.]

304- Si oui, que pensez-vous de ces excréta ? / ____/

1-Les excréta ne constituent pas un danger. 2-Les excréta constituent un danger. 3- Autre (à préciser) / _____/

305- Quelle est la distance entre vos latrines et le cours d'eau ?

1- Moins de 5 m 2- Entre 5 et 10 m 3- Plus de 10 m 4- Autre : / ____/

➤ Gestion des eaux usées

306- Quel est votre principal mode d'évacuation des eaux usées ? / ____/ / ____/

1-Fosse septique 2- Dans la cour 3- Caniveau/rigole 4- Cours d'eau

5- Dans la broussaille 6- Autre réponse (à préciser).....

307 Avez-vous des difficultés pour évacuer les eaux usées ? / ____/

1-Oui 2- Non Si non, passez à Q401

308 Si oui lesquelles ? / _____/

1-Absence de fosse septique 2- Pas de canalisation appropriée 3- Autre (à préciser) / _____/

400- PERCEPTION DE LA POLLUTION ENVIRONNEMENTALE

401- Selon vous, les rivières et/ou les eaux souterraines sont polluées dans votre quartier ? / _____/

1-Oui 2-Non

402- Selon vous, quelles sont les sources potentielles de pollution des eaux de surface ? / ____/

1-Décharge d'ordure 2-Latrines 3- Activités agricoles (engrais chimiques/pesticides) 4-Autre (à préciser)

403- Selon vous, quelles sont les sources potentielles de pollution des eaux souterraines ? / ____/

1-Décharge d'ordures 2-Latrines 3- Activités agricoles (engrais chimiques/pesticides) 4-Autre (à préciser)

404- Y a-t-il des parcelles agricoles proches de votre habitation ? / _____/

1- Oui 2- Non [Si non, passer à Q406.]

405- A quelle distance de votre habitation se trouvent ces parcelles agricoles ?

1- Moins de 1 m 2- Entre 10 m et 30 m 3- Entre 30 et 60 m 4- Plus de 60 m

406- Utilisez-vous des insecticides, fongicides, herbicides... dans votre jardin/champ ?

- 1- Oui 2- Non **[Si non, passer à 501.]**
407- A quelle fréquence utilisez-vous ces produits ?
1- Une fois par mois 2- Plusieurs fois par mois 3- Plusieurs fois par an

500 – PERCEPTION DES RISQUES SANITAIRES

501-Avez-vous souffert des problèmes de santé suivants au cours des 06 derniers mois ?

1-Oui 2- Non, aucun d’entre eux **[Si non, passer à Q507.]**

502- De quels problèmes s’agit-il ?

- 1- Allergies (asthme, rhinites, etc.) 2- Toux chronique 3-Démangeaisons 4-
Nausées/vomissements 5-Yeux qui piquent 6- Vertiges 7- Céphalées 8- Cancer 9-Autre
(préciser) : / _____/

503-Quels étaient les individus les plus exposés à ces problèmes de santé ? / _____/

- 1-Les enfants (0-5 ans) 2- Les adolescents 3- Les adultes 4- Les femmes enceintes 5- Les personnes âgées 6-Autre (préciser) : / _____/

504-Avez-vous une idée de l’origine de ces effets sur votre santé ? / ____/

1-Oui 2- Non **[Si, non passer à Q505.]**

505- Si oui, laquelle ? / _____/

- 1-Mauvaises conditions d’hygiène 2- Qualité des eaux 3- Insalubrité (environnement) 4- Utilisation de pesticides à proximité de votre habitation 5-Autres (à préciser) / _____/

506- Pensez-vous que vous avez été ou que vous êtes actuellement exposé(e) aux pesticides/engrais chimiques ? / ____/

1- Oui 2-Non

507-Vous rendez-vous dans un centre de santé lorsque vous êtes souffrant(e) ? / ____/

1-Oui **[Si oui, passer à 510.]** 2- Non

508- Si non, à quelle solution faites-vous recours pour vous soigner ? / ____/

- 1-Automédication 2- Médecine traditionnelle 3- Autre (à préciser) : / _____/

509- Que faites-vous de vos médicaments périmés et de leur(s) emballage(s) ? / _____/

- 1- Je les jette dans la poubelle. 2- Je les jette dans les toilettes. 3- Je les jette dans la nature (décharge).
4- Je les jette dans la rivière. 5- Autre, à préciser : / _____/

Commentaires de l’enquêteur

.....
.....
.....
.....
.....

Annexe 9 : Fiche type de description des puits

FICHE PUIITS

I-IDENTIFICATION

- 01-Nom de la zone :Ou du propriétaire :
02-Nom du point d'eau :
03-Coordonnées : Latitude : Longitude :Altitude :
04-Date et heure d'exécution :

II- CARACTERISTIQUES DU PUIITS

- 05- Quel est le niveau d'aménagement ?
1. Bien aménagé 2. Sommairement aménagé 3. Non aménagé
06- Présence de margelle ? 1. Oui 2. Non
07- De quel type de margelle s'agit-il ? 1. Béton 2. Bois 3. Tronc d'arbre 4. Autres.....
08- Quelle est la hauteur de la margelle ?..... mètres
09- Les parois sont-elles protégées ? /___/ 1. Oui 2. Non
10- Equipement de puisage /___/ 1- Pompe 2- Treuil 3- Seau simple 4- Seau multiple
11- Profondeur du puits ? /___/ mètres et diamètre du puits ? /___ / mètres
12- Quel est le niveau actuel de l'eau dans le puits par rapport au sol? /___/ mètres
13- Y a-t-il des sources de pollution à moins de 15 mètres du puits ? /_ /1. Oui 2. Non
14- Si oui de quel type s'agit-il ? /___/ /___/ /___/
1. Décharge d'ordures 2. Latrines 3. Eau usée 4. Autres (à préciser) /_____/
- 15- Distance entre le puits et la source de pollution la plus proche ? /___/mètres
16- Distance entre les toilettes et le puits ? /___/mètres
17- Distance puits et rivière ? /_____/

III- USAGE DES POINTS D'EAU

- 18- Quel est le nombre de ménages qui utilisent ce point d'eau ?.....
19- Quel est le mode d'accès à ce point d'eau ? /___/ 1. Accès gratuit 2. Accès payant
20- A quelle heure l'ouvrez-vous ?.....
21- A quelle heure le refermez-vous ?.....
22- Quantité d'eau prélevée 1. Par jour.....Litres 2. Par semaine..... Litres
23- A quel usage sont affectées les eaux recueillies à ce point d'eau ? /___//___//___/
1. A la boisson 2. A la lessive 3. Pour l'hygiène du corps (douche) 4. Pour cuire les aliments 5. Pour laver la vaisselle 6. Pour irriguer les champs de cultures
24- Apportez-vous un traitement spécifique avant cet usage ? /___/ 1. Oui 2. Non
25- Si oui lequel ? /___//___/
1. Ajout d'eau de javel 2. Filtration 3. Ebullition 4. Décantation 5. Vidange périodique 6. Autre réponse (à préciser)
- 26- Existe-t-il un comité de gestion du point d'eau ? /___/ 1. Oui 2. Non

OBSERVATIONS

.....
.....
.....
.....
.....