



HAL
open science

Sous-produits de dégradation d'herbicides dans le milieu naturel et sur les filières de traitement des eaux : quelles origines, quels impacts et quelles solutions ?

Alexis Grandcoin

► To cite this version:

Alexis Grandcoin. Sous-produits de dégradation d'herbicides dans le milieu naturel et sur les filières de traitement des eaux : quelles origines, quels impacts et quelles solutions ?. Santé. Université de Rennes, 2019. Français. NNT : 2019REN1B022 . tel-02457139

HAL Id: tel-02457139

<https://theses.hal.science/tel-02457139v1>

Submitted on 27 Jan 2020

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.

THESE DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITE DE RENNES 1
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 605
Biologie Santé
Spécialité : « *Santé publique* »

Par

Alexis GRANDCOIN

Sous-produits de dégradation d'herbicides dans le milieu naturel et sur les filières de traitement des eaux
Quelles origines, quels impacts et quelles solutions?

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 21 juin 2019

Unité de recherche : Institut de recherche en santé, environnement et travail - Irset - Inserm UMR 1085

Rapporteurs avant soutenance :

Catherine Gonzalez
François Lestremau

Professeur, IMT Mines d'Alès
Ingénieur de Recherche, HDR, INERIS

Composition du Jury :

Président : Myriam Bormans Professeur, Université de Rennes 1

Examineurs : Hélène Fenet Professeur, HydroSciences Montpellier
François Lestremau Ingénieur de Recherche, HDR, INERIS
Catherine Gonzalez Professeur, IMT Mines d'Alès,

Dir. de thèse : Estelle BAURES Ingénieur de recherche, HDR, EHESP / Irset-Inserm UMR 1085

Co-dir. de thèse : Stéphanie PIEL Ingénieur de recherche (SAUR-RD)

Thèse financée par SAUR Recherche et Développement, l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie et le laboratoire LERES



Travaux réalisés au Laboratoire d'Etudes et de Recherche en Environnement et Santé (LERES), avec le support de l'Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique et de l'Institut de recherche en santé, environnement et travail - Irset – Inserm

UMR 1085



Thèse préparé dans le cadre du Réseau doctoral en Santé Publique animé par

l'EHESP



Réseau doctoral
en santé publique

Remerciements

Les travaux de cette thèse ont été réalisés en partenariat entre l'entreprise SAUR (RD), et le Laboratoire d'Étude et de Recherche en Santé Environnement (LERES), rattaché au département Irset (Institut de recherche en santé, environnement et travail) - UMR 1085 et à l'École des Hautes Etudes en Santé Publique (EHESP). Je remercie ces structures de recherche, ainsi que l'ANRT qui a financé une partie de cette thèse grâce à une bourse CIFRE.

Ce travail de thèse a été réalisé sous la direction d'Estelle Baurès, Ingénieur de recherche au LERES, je la remercie pour ses conseils sur la forme et la structure de mes documents et présentations, ainsi que pour sa vision globale des enjeux de ce travail.

Merci à Stéphanie Piel, ingénieur de recherche dans l'entreprise SAUR service R&D, pour son encadrement, ses idées, ses relectures, sa pertinence dans les questions scientifiques.

Je remercie Philippe Quénel directeur du LERES, pour son aide, son soutien, ses questions toujours utiles, et sa bienveillance.

Je remercie Fabrice Nauleau, directeur de SAUR R&D et DT, pour m'avoir accueilli dans son équipe, et pour son savoir encyclopédique qu'il a pu partager avec moi.

Je remercie les administrateurs et les membres du **réseau doctoral**, et particulièrement Emmanuelle Guevara, Christophe Le Rat, Bernard Jégou, Judith Mueller, et Karine Laboux, qui m'ont accompagné, soutenu, et permis d'enrichir ma vision et mes connaissances en Santé Publique.

A mes collègues de **SAUR R&D - DT**, un grand merci pour votre aide et vos conseils, j'ai beaucoup appris grâce à vous.

Merci à l'équipe de la **station d'épuration de Betton**, Hugues, Anthony et Bruno. Merci d'avoir partagé avec moi votre précieuse expertise de l'assainissement, et vous m'avez au sens propre du terme comme au figuré sorti du pétrin ! Je remercie également Yvon Le Fiblec pour son aide au prélèvement et pour avoir ouvert de *nombreuses* portes.

Ma gratitude va également à l'équipe de **l'usine de potabilisation du Drézet**, qui m'a beaucoup facilité le travail grâce à sa polyvalence et sa célérité. Parmi eux, je remercie tout particulièrement Christophe Mainguy qui excelle dans les métiers de chimiste et de bricoleur!

Merci à Florence Fernandez, qui m'a aidé à entrer dans le vif du sujet, et qui a toujours eu des remarques et des idées pertinentes. Merci à Bertrand Lefebvre qui m'a grandement aidé avec mes

Remerciements

cartes du bassin versant, et aussi à prendre du recul sur ma thèse. Merci à Salim Lardjane pour avoir partagé sa connaissance des outils statistiques et une bière de temps à autres (*ce qui se passe au Chat restera au Chat*)...

Merci aux agents du LERES et de l'EHESP : Sophie D, Emilie, Eve, Fleur, Nathalie, Gildas, Yan, Martine, Irène, Eric, Françoise, Laurine, Cécile, Mari, Fabien, Delphine, Dominique, Véronique, les préleveurs, les chercheurs et tous ceux que j'oublie, vous m'avez permis de travailler dans de bonnes conditions, d'avoir des résultats *en bonne et due forme*, vous avez également apporté un regard neuf sur mes travaux. **Vous avez été au top**. Double merci à ceux qui sont devenus des amis, Erwann (*alors d'accord !*), Stéphane, Eddy, François K, Chandara...

Grand merci à Marie-Florence Thomas, qui m'a beaucoup apporté scientifiquement et qui m'a remonté le moral à l'occasion ☺ Un mot pour lui tout seul : Malé, merci pour ton aide au flaconnage, pour ton hospitalité, pour les longues discussions passionnantes autour du thé à la menthe et *parfois* à la pause, pour les voyages en Mauritanie, même si ce n'était que le temps d'une histoire...

A **mes collègues doctorant(e)s**, Gaëlle et Lise, un grand merci pour l'ambiance à la fois studieuse et enrichissante, le soutien, pour nos échanges scientifiques, je suis très heureux d'avoir passé ces 3 ans avec vous ! Merci à Yanis pour les alertes Google scholar, les blagues et les paris à long terme (on a tous les deux perdus pour la présidentielle 2017 !). Et puis la nouvelle génération : Jade, merci pour la fraîcheur que tu as apportée sur la fin de thèse, pour ton soutien et ton aide précieuse quand le temps s'est mis à manquer. Hiago, merci pour les cours de portugais, de plus je te remercie tout comme Juliana pour les découvertes de la culture et de la gastronomie brésilienne ! Kahina, merci pour le recul et la sérénité essentiels que tu m'as apporté en fin de parcours.

Merci aux **copains**, Krill, Mathieu (dit *le Châtelain*), Aimie, Papa, Gilles & Véro, sans oublier les terribles *magic-ers* de Vannes vous m'avez permis de m'évader de mes résultats et de passer de très bons moments. Pour les codes d'accès aux publis merci à « Madame de ». Et merci à Alexandra Elbakyan pour les publis en libre accès, je ne sais pas comment j'aurais pu faire cette thèse sans.

Merci à ma grande **famille**, je sais bien que je suis une sorte d'*Alien* pour vous, mais vous écoutez toujours mes histoires de Science avec bienveillance ! Merci à Claude Caillon et Jacques Pidoux, vous m'avez fait confiance et encouragé pour que je fasse ce qui me plaise, vous m'avez transmis cet esprit libre qui vous va si bien ! Merci aux Jo', pour les petites attentions quand j'avais les idées noires. Merci aux *Darons*, vous aussi êtes responsables si j'en suis arrivé là de mes études ! Francis, Anatolie, merci pour la joie, pour les perspectives, bref pour la lumière au bout du tunnel.

Remerciements

Merci à Mélo, Gøth, Laure, et Arthur, mes chers frangins, il n'y a pas de mots assez éloquents pour traduire ce que vous m'avez apporté dans cette aventure.

Comme il faut bien finir et c'est connu, finissons par *la meilleure* : merci ma douce Julie.

Valorisations

Publications

Grandcoin, A., Piel, S., Baures, E. (2017). AminoMethylPhosphonic Acid (AMPA) in natural waters: Its sources, behavior and environmental fate. *Water Research*, 117, 187–197. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.055>

Piel, S., Grandcoin, A., Baurès, E. (2019). L'acide aminométhylphosphonique (AMPA) dans les eaux naturelles et les filières de traitement : origines, comportement et devenir. *Techniques Sciences Méthodes*, 20(4), 45–58. <https://doi.org/10.1051/tsm/201904045>

Communications orales

Grandcoin A., Piel S., Baurès E., « Sous-produits de dégradation dans le milieu naturel et sur les filières de traitement des eaux : Quelles origines, quels impacts et quelles solutions ? », 2^e Comité de thèse, Rennes, 03/10/2018

Grandcoin A., Piel S., Baurès E., Sous-produits de dégradation dans le milieu naturel et sur les filières de traitement des eaux : « Understanding the Origins of Pesticides Metabolites in Natural Waters through the Land Use, Hydroclimatic Conditions and Water Quality », Séminaire de recherche LERES, Rennes, 01/06/2018

Grandcoin A., Piel S., Baurès E., “Understanding the origins of pesticides metabolites in natural waters through the land use, hydroclimatic conditions and water quality”, conférence orale en anglais, Berlin, Allemagne, 22/05/2018

Grandcoin A., Piel S., Baurès E., « Étude de la distribution des sous-produits d'herbicides dans un bassin versant agricole : protection de la ressource en eau », conférence, Québec, Canada, 02/11/2017. <https://www.youtube.com/watch?v=6VUYhpgoecA&t=11s>

Grandcoin A., Piel S., Baurès E., Réunion brainstorming de la DREAL 35 sur l'AMPA, ses sources et son devenir. *Consultation par les acteurs de l'eau sur l'article de review*, DREAL 35 Rennes, 26/10/2017

Grandcoin A., Piel S., Baurès E., « Degradation products of pesticides in natural waters, favorable export conditions and seasonal variability », conférence orale en anglais, Oslo, Norvège, 18-22/06/2017

Valorisations

Grandcoin A., Piel S., Baurès E., AMPA in the Vilaine watershed: sources, behavior and fate, Groupement Français des Pesticides: « Regards transfrontaliers sur les pesticides : de l'usage aux risques, comment diminuer les impacts », conférence orale, Nancy, 15-17/05/2017.
<https://www.youtube.com/watch?v=053BpMsFBg&t=1s>

Grandcoin A., Piel S., Baurès E., « Sous-produits de dégradation dans le milieu naturel et sur les filières de traitement des eaux : Quelles origines, quels impacts et quelles solutions ? », 1^{er} Comité de thèse, Rennes, 01/03/2017

Grandcoin A., Piel S., Baurès E., Les origines sous-produits de dégradation dans l'eau : cas de l'AMPA. 18^e Carrefour des gestions locales de l'eau, Rennes, 26/01/2017

Grandcoin A., Piel S., Baurès E., Sous-produits de dégradation dans le milieu naturel et sur les filières de traitement des eaux : Quelles origines, quels impacts et quelles solutions ? *Avancées des expérimentations et résultats*, Séminaire de recherche LERES, Rennes, 02/12/2016

Grandcoin A., Piel S., Baurès E., Sous-produits de dégradation dans le milieu naturel et sur les filières de traitement des eaux : Quelles origines, quels impacts et quelles solutions ? *Présentation de la méthodologie et du plan des expérimentations*, Séminaire de recherche LERES, Rennes, 03/06/2016

Grandcoin A., Piel S., Baurès E., Sous-produits de dégradation dans le milieu naturel et sur les filières de traitement des eaux : Quelles origines, quels impacts et quelles solutions ? *Présentation du projet* à Profil'omic CEA Saclay, Gif sur Yvette, 24/05/2016

Grandcoin A., Piel S., Baurès E., Sous-produits de dégradation dans le milieu naturel et sur les filières de traitement des eaux : Quelles origines, quels impacts et quelles solutions ? *Présentation du projet* à la DRAAF 35 Rennes, 08/02/2016

Grandcoin A., Piel S., Baurès E., « Sous-produits de dégradation dans le milieu naturel et sur les filières de traitement des eaux : Quelles origines, quels impacts et quelles solutions ? *Présentation du projet* », DREAL 44 Nantes, 05/02/2016

Communications affichées

Grandcoin A., Piel S., Baurès E., Degradation by-products in natural waters and in water treatment plants: origins, impacts and solutions? 8^e Rencontres scientifiques du Réseau Doctoral en Santé Publique, Rennes, 14-15/03/2017

Grandcoin A., Piel S., Baurès E., Degradation by-products in natural waters and in water treatment plants: origins, impacts and solutions?, Journées des jeunes chercheurs de l'IRSET, Rennes, 01/12/2016

Grandcoin A., Piel S., Baurès E., Sous-produits de dégradation dans les eaux. 17^e Carrefour des gestions locales de l'eau, Rennes, 27-28/01/2016

Tables des matières

Introduction générale.....	1
1. Etat de l'art – contexte	5
1.1. Usage et devenir environnemental des herbicides.....	5
1.1.1. Généralités sur l'usage des herbicides	5
1.1.2. Cas particulier de la Bretagne	11
1.1.3. Devenir environnemental des herbicides	13
1.1.3.1. Dégradation des herbicides [et formation de sous-produits stables].....	13
1.1.3.2. Transport dans l'environnement.....	15
1.2. Herbicides, biocides et sous-produits dans les eaux usées.....	21
1.2.1. Généralités sur les biocides.....	21
1.2.2. Etat des lieux des herbicides, biocides et leurs SPD dans les eaux usées	21
1.2.3. Devenir des herbicides, biocides et leurs SPD dans la filière de traitement.....	23
1.3. Etat des lieux des connaissances sur l'impact environnemental des herbicides et SPD.....	26
1.3.1. Occurrence dans les ressources en eau	26
1.3.2. Contribution des rejets de station d'épuration dans la contamination d'un bassin versant	28
1.4. Traitements des herbicides/biocides et SPD pour la production d'eau potable	31
1.4.1. Généralités sur les filières de traitements (eau de surface et eau souterraine).....	31
1.4.2. Performances des filières actuelles pour l'élimination des herbicides et SPD	33
1.4.2.1. Clarification.....	33
1.4.2.2. Procédés d'oxydation	34
1.4.2.3. Adsorption sur charbon actif.....	40
1.5. Etat des lieux des connaissances sur l'impact sanitaire des herbicides/biocides et SPD.....	42
1.5.1. Occurrence dans les eaux potables.....	42

Table des matières

1.5.2.	Données d'exposition et de toxicité des herbicides/biocides et SPD sur l'eau destinée à la consommation humaine.....	45
1.6.	Synthèse des objectifs de la thèse	48
2.	Matériel et méthodes.....	51
2.1.	Méthodologie générale.....	51
2.2.	Expérimentations à l'échelle du bassin versant	53
2.2.1.	Sélection des herbicides d'intérêt et de leurs sous-produits sur le bassin versant de la Vilaine	53
2.2.2.	Description générale des sites d'étude	58
2.2.2.1.	Le bassin versant de la Vilaine.....	58
2.2.2.2.	La station d'épuration de Betton	74
2.2.2.3.	Les usines de production d'eau potable de Lillion et de Férel.....	81
2.2.3.	Campagnes de prélèvement.....	84
2.2.3.1.	Conditions hydroclimatiques des campagnes	85
2.2.3.2.	Méthodes de prélèvement.....	91
2.2.3.3.	Mesures in situ	95
2.2.4.	Paramètres et méthodes d'analyse.....	98
2.2.4.1.	Analyses physico-chimiques classiques.....	98
2.2.4.2.	Fractionnement de la matière organique dans les « eaux naturelles ».....	100
2.2.4.3.	Analyses des herbicides et de leurs sous-produits.....	101
2.2.5.	Données hydroclimatiques et d'occupation des sols.....	105
2.2.6.	Exploitation des données	111
2.3.	Essais de traitabilité.....	113
2.3.1.	Sélection du sous-produit d'intérêt.....	113
2.3.2.	Sélection du traitement d'intérêt.....	114
2.3.3.	Expérimentation en laboratoire	116
2.3.3.1.	Montage expérimental.....	116
2.3.3.2.	Protocole d'essai et conditions expérimentales	118

Table des matières

2.3.3.3 Paramètres et méthodes d'analyses	122
2.3.4. Exploitation des données	123
2.3.4.1. Dégradation du MESA	123
2.3.4.2. Recherche et identification des sous-produits.....	124
3. Résultats et discussion	128
3.1. Présentation de l'occupation des sols du bassin versant de la Vilaine	128
3.1.1. Occupation « agricole »	128
3.1.2. Occupation « non agricole ».....	131
3.2. Evolution de la qualité d'eau dans le bassin versant de la Vilaine	134
3.2.1. Evolution spatio-temporelle de la qualité physicochimique	134
3.2.2. Evolution des nutriments	136
3.2.3. Evolution de la matière organique	141
3.2.4. Conclusion intermédiaire	148
3.3. Etat des lieux de la contamination en herbicides et SPD du bassin versant de la Vilaine ..	149
3.3.1. Variation spatiale de la contamination	149
3.3.2. Variation temporelle de la contamination	157
3.3.3. Lien entre la qualité physicochimique de l'eau et le transfert des herbicides et leurs sous-produits.....	160
3.3.4. Conclusion intermédiaire	167
3.4. Influence de l'occupation des sols sur la contamination en herbicides et sous-produits du bassin versant de la Vilaine	168
3.4.1. Classification des stations de prélèvements et influence de l'occupation des sols....	168
3.4.2. Conclusion intermédiaire	177
3.5. Origine et devenir du glyphosate et de l'AMPA sur le bassin versant de la Vilaine.....	179
3.5.1. Présence et devenir dans la station d'épuration de Betton.....	179
3.5.2. Bilan dans les eaux du bassin versant de la Vilaine.....	196
3.5.3. Conclusion intermédiaire	200

Table des matières

3.6. Herbicides et sous-produits sur les filières de potabilisation du bassin versant et bilan des essais d'ozonation	202
3.6.1. Etat des lieux des herbicides et leurs sous-produits dans les eaux destinées à la consommation humaine	202
3.6.2. Résultats des essais d'ozonation du métolachlore ESA (MESA).....	208
3.6.2.1. Dégradation du MESA	208
3.6.2.2. Recherche et identification des sous-produits.....	214
Conclusion et perspectives.....	225
Cartographie et acquisition des données.....	225
Evolution de la contamination et variations spatiales et saisonnières	226
L'AMPA et le glyphosate dans les eaux usées.....	228
L'ozonation du MESA.....	229
Autres Perspectives	230
References.....	231

Liste des tableaux

Tableau 1 : Usages d’herbicides à l’échelle mondiale. Source FAO.	6
Tableau 2 : Seuils réglementaires des pesticides les plus contrôlés (selon Li et Jennings (2017)) dans les sols et les eaux : en France, aux USA au niveau national et dans un état au climat océanique similaire à l’Ouest de la France, en Chine, et au Brésil.	10
Tableau 3 : Ventes de pesticides en Bretagne en 2017. Données INERIS (INERIS, 2018).	12
Tableau 4 : Données de dégradation des herbicides et de leurs sous-produits, dans les matrices eau, sol (aérobie), et sédiments.	14
Tableau 5 : Solubilité et coefficient de partage des herbicides et de leurs sous-produits.	17
Tableau 6 : Efficacité des traitements en clarification, vis-à-vis des herbicides et leurs sous-produits.	33
Tableau 7 : Efficacité des traitements en procédés d’oxydation avancé, vis-à-vis des herbicides et de leurs sous-produits.	36
Tableau 8 : Efficacité des traitements en procédés d’ozonation, vis-à-vis des herbicides et de leurs sous-produits.	39
Tableau 9 : Efficacité des traitements en adsorption sur charbon actif, vis-à-vis des herbicides et de leurs sous-produits.	40
Tableau 10 : Occurrence des herbicides et sous-produits dans les eaux potables de par le monde ...	42
Tableau 11 : Occurrence des métabolites de pesticides quantifiés dans les EDCH en 2014-2015, données SISE-Eaux. Adapté de ANSES (2019).	44
Tableau 12 : Valeurs toxicologiques de référence et valeurs sanitaires maximales admissibles dans les eaux de consommation humaine pour les composés les plus fréquemment retrouvés dans les eaux potables.	47
Tableau 13 : Débits moyens et maximum annuels des principaux cours d’eaux du bassin versant de la Vilaine. Source Banque hydro (2018).	59
Tableau 14 : Indicateurs utilisés pour la construction des cartographies.	64
Tableau 15 : Statistiques descriptives des paramètres physicochimiques de l’eau mesurés aux stations de Cran et Guichen de 2009 à 2016.	71
Tableau 16 : Stations de prélèvements des eaux naturelles et potables dans le bassin versant de la Vilaine (EN _i) et en entrée et sortie de la station de potabilisation de Férel et de Lillion (EB _i et ET _i),. Adapté de Piel (2013)	74

Liste des tableaux

Tableau 17 : Stations de prélèvement des eaux naturelles (EN _i) et eaux résiduaires (B/M/SB/SM) pour l'étude de l'AMPA et du glyphosate.....	80
Tableau 18 : Récapitulatif des campagnes « eaux naturelles », où sont échantillonnées les eaux de rivières, les eaux de souterraines et les eaux potables créées à partir de ces ressources	85
Tableau 19 : Récapitulatif des campagnes « eaux usées »	88
Tableau 20 : Débit traversier le jour du prélèvement et temps de séjour calculé pour chaque bassin et campagne	94
Tableau 21: Paramètres mesurés dans les eaux naturelles et potables <i>in situ</i>	96
Tableau 22 : Paramètres mesurés dans les eaux usées <i>in situ</i>	98
Tableau 23: Paramètres analysés dans les eaux de surface et de consommation humaine, normes relatives et flaconnage associé.....	99
Tableau 24 : Paramètres analysés en eaux résiduaires, normes relatives et flaconnage associés.....	99
Tableau 25 : Composés, norme et flaconnage pour l'analyse des herbicides et de leurs sous-produits	102
Tableau 26 : Stations de mesure de débit des cours d'eau, localisation précise, surface du bassin versant drainée depuis la source et distance entre la station de débit et la station de prélèvement	107
Tableau 27 : Paramètres hydroclimatiques (hors débits) utilisés pour caractériser les campagnes de prélèvement	107
Tableau 28 : Stations météorologiques, coordonnées et distance par rapport aux stations de prélèvements.....	108
Tableau 29: Codes zones Corine Land Cover (CLC) et signification physique dans la nomenclature CLC (2012) utilisés pour établir l'occupation des sols du bassin versant de la Vilaine.	110
Tableau 30 : Expérimentations d'ozonation du MESA	120
Tableau 31 : Conditions expérimentales de chaque essai d'ozonation	121
Tableau 32: Statistiques descriptives des paramètres mesurés <i>in situ</i>	136
Tableau 33 : Statistiques descriptives des formes de l'azote.....	137
Tableau 34 : Statistiques descriptives des formes du phosphore.....	141
Tableau 35 : Statistiques descriptives du carbone organique total et dissous (COT et COD) et des matières en suspension (MES).	142
Tableau 36 : Matrice de corrélation de Spearman entre les herbicides et leurs métabolites.....	161
Tableau 37 : Matrice de corrélation de Spearman entre les paramètres physico-chimiques de qualité de l'eau, les herbicides et leurs métabolites.....	163
Tableau 38 : Composantes principales utilisées pour établir les classifications ascendantes hiérarchiques.....	168

Liste des tableaux

Tableau 39 : Statistiques descriptives des paramètres physicochimiques des eaux résiduaires brutes	182
Tableau 40 : Abattements de l'AMPA sur les 2 filières de traitement de la station d'épuration	193
Tableau 41 : Bilan des débits d'exhaure de la station d'épuration de Betton et de son cours d'eau récepteur l'Ille, flux d'AMPA entrant/sortant de la station d'épuration, et concentrations en amont/aval du rejet.....	195
Tableau 42 : Valeurs toxicologiques de référence et valeurs sanitaires maximales admissibles dans les eaux de consommation humaine pour les composés étudiés.	207
Tableau 43 : Dégradation du MESA aux cours des 7 séries d'échantillons ozonés.....	210
Tableau 44 : Principaux ions fragments du spectre MSMS de l'ion $[M-H]^-$ m/z 328. Les ions fragments les plus intenses sont en rouge.	215
Tableau 45 : Liste de potentiels métabolites du MESA. Les ions les plus significatifs sont en rouge.	216
Tableau 46 : Principaux ions fragments du spectre MSMS de l'ion $[M2-H]^-$ m/z 342. Les ions fragments les plus intenses sont en rouge.....	217
Tableau 47 : Principaux ions fragments du spectre MSMS de l'ion $[M2-H]^-$ m/z 356. Les ions fragments les plus intenses sont en rouge.....	218

Liste des figures

Figure 1 : Distribution géographique des pays régulant les 25 pesticides sélectionnés, dans les sols (Li et Jennings, 2017). L'échelle de couleur indique le nombre de pesticides régulés.....	8
Figure 2 : Distribution géographique des pays régulant les 25 pesticides sélectionnés, dans l'eau potable (Li et Jennings, 2017). L'échelle de couleur indique le nombre de pesticides régulés.....	9
Figure 3 : AMPA dans les eaux naturelles, ses sources (glyphosate, phosphonates), son comportement et devenir environnemental. Issu de Grandcoin et al. (2017)	20
Figure 4: Occurrence des biocides, herbicides et sous-produits dans les eaux usées. La fréquence de détection est précisée lorsqu'elle est connue.....	22
Figure 5 : Contribution relative d'un effluent de station d'épuration dans la rivière Llobregat (Espagne). Adapté de Kock-Schulmeyer et al. (2011).	29
Figure 6: Procédés de traitement de l'eau typiques, en fonction de la ressource. Adaptée de Mompelat (2011). COT : carbone organique total ; O3 : ozone ; KMnO4 : permanganate de potassium	31
Figure 7 : Objectifs de la thèse	49
Figure 8 : Méthodologie générale	52
Figure 9 : Herbicides et leurs sous-produits retenus pour l'étude.....	57
Figure 10 : Bassin versant de la Vilaine	59
Figure 11 : Carte topographique du bassin versant de la Vilaine. Adaptée de Menier et Traini (2009)60	
Figure 12 : Géologie de la Bretagne, avec surimposition des cours d'eau du bassin versant de la Vilaine. Adaptée de BRGM (2011).....	61
Figure 13 : Répartition des masses d'eaux souterraines dans le bassin versant de la Vilaine	62
Figure 14 : Répartition de la population dans le bassin versant de la Vilaine. Adaptée de SAGE (2015)	63
Figure 15 : Historique de l'évolution de la concentration en herbicides et sous-produits dans la Vilaine à Guichen (aval de Rennes) et à Cran (proche de l'estuaire). Données de surveillance Agence de l'eau et DREAL – source OsurWeb.	68
Figure 16 : Historique des débits de la Vilaine à Guichen (EN8 en aval de Rennes) et à Cran (EN13 proche de l'estuaire), et précipitations mensuelles (RR) de 2009 à 2016.	70
Figure 17 : Implantation des stations de débit, des stations météo, et stations de prélèvements dans le bassin versant de la Vilaine. En rouge et dégradés de rouge le bassin versant de l'Oust et de ses affluents, en bleu et dégradés de bleu, le bassin versant de la Vilaine et de ses affluents (hors Oust).	72

Liste des figures

Figure 18 : Tracé de la rivière Ille, localisation de la station d'épuration de Betton, du point de rejet dans l'Ille et des points de prélèvement d'eaux usées brutes, traitées, et des eaux douces en amont/aval du rejet de la station d'épuration.....	75
Figure 19 : Station d'épuration de Betton.....	76
Figure 20 : Synoptique des villes par importance de rejet, et activités industrielles raccordés à la station d'épuration de Betton. PR : Poste de relèvement ; le nombre de postes de relèvement traduit de la quantité d'eau à transporter, et dans une moindre mesure l'étendue du réseau et la déclivité du sol (la région étudiée est assimilable à une plaine).	78
Figure 21 : Synoptique des filières de traitement de la station d'épuration	79
Figure 22 : Localisation de l'usine de potabilisation de Lillion, au-dessus de la nappe alluviale de la Vilaine.....	81
Figure 23 : Filière de traitement de l'usine de Lillion.....	82
Figure 24 : Synoptique de la filière de traitement de l'usine de Férel. Adapté de Piel (2013)	84
Figure 25 : Conditions hydroclimatiques pour les 6 campagnes de prélèvements d'eaux naturelles. Les débits (Q) des cours d'eau représentés sont ceux du Meu (EN5), de la Seiche (EN7), de la Vilaine en aval de Rennes (EN8), de l'Oust (EN10), de la Vilaine au pont de Cran (EN13). Les précipitations (RR) sont représentées pour la station de Rennes St Jacques (au nord du bassin) et d'Arzal (au sud du bassin).....	87
Figure 26 : Conditions hydroclimatiques pour les 4 campagnes de prélèvements d'eaux usées : débit (Q) du cours d'eau récepteur (l'Ille) et, précipitations (RR) de la station Rennes St Jacques, la plus proche de la station d'épuration de Betton.....	90
Figure 27 : Matériel de prélèvement, de mesures et pour le transport des échantillons	91
Figure 28 : Prélèveur d'eau automatique fixe Bühler 4011 (Hach, 2018).	92
Figure 29 : Prélèvement des eaux résiduaires brutes et traitées et temps de séjour hydraulique (heure).....	93
Figure 30 : Schéma de l'analyseur LC-OCD-OND, adaptée de Huber et al. (2011)	101
Figure 31 : Démarche expérimentale pour l'adaptation de la méthode d'analyse du glyphosate et de l'AMPA par LC-Fluorimétrie dans la matrice eaux usées.	105
Figure 32 : Evolution du métolachlore ESA dans la ressource (eau brute) et l'eau traitée de l'usine de potabilisation de Férel de 2014 à 2017 (source : données de surveillance internes SAUR).....	114
Figure 33: Structures du métolachlore et du métolachlore ESA. En bleu les fonctions amines, en rouge les fonctions cétone et époxy, en jaune la fonction sulfonique	116
Figure 34: Montage du générateur d'ozone	117
Figure 35: Réacteur et table d'agitation.....	118
Figure 36 : Démarche pour la recherche et l'identification des sous-produits du MESA	125

Liste des figures

Figure 37 : Carte des occupations des sols du bassin versant de la Vilaine	130
Figure 38: Carte du bassin versant de la Vilaine, avec la répartition des stations d'épuration [nombre], et des voies ferrées actives.	133
Figure 39 : Répartition des formes de l'azote pour les six campagnes échantillonnées. La répartition est calculée à partir des concentrations moyennes sur chaque campagne. NO ₃ : nitrates ; NO ₂ : nitrites ; N _{org} : azote organique ; NH ₄ : Ammonium	139
Figure 40 : Composition du carbone organique dissous à la station ENO analysée lors des campagnes C2 (étiage) et C4 (temps de pluie).....	143
Figure 41 : Diagramme des substances humiques (HS) analysées aux 13 stations de prélèvements lors des campagnes C2, C4, C5 et C6 (adaptée de Huber et al., 2011). Le schéma simplifié du bassin versant (en bas à droite) présente la localisation des stations de prélèvements (triangles rouges)..	145
Figure 42 : Evolution spatiale des concentrations en biopolymères (BP) et protéines, et du rapport N/C dans les eaux de surface du bassin versant de la Vilaine. Le pourcentage de protéines dans les biopolymères est noté à gauche de chaque point. NA : non analysé.....	147
Figure 43 : Variations spatiales de la concentration en chloroacétamides et sous-produits. * : pas d'analyses	153
Figure 44 : Variations spatiales de la concentration en glyphosate et AMPA. * : non analysé	156
Figure 45 : Variations temporelles de la concentration en glyphosate et AMPA lors des 6 campagnes de mesures dans le bassin versant de la Vilaine.	157
Figure 46 : Variations temporelles de la concentration en chloroacétamides, lors des 6 campagnes de mesures dans le bassin versant de la Vilaine.	158
Figure 47 : Analyse en composantes principales pour les données des campagnes C1 à C5 et contribution des variables à la construction des axes	166
Figure 48 : Classification ascendante hiérarchique de la campagne C1	170
Figure 49 : Classification ascendante hiérarchique de la campagne C2	171
Figure 50 : Classification ascendante hiérarchique de la campagne C3.	172
Figure 51 : Classification ascendante hiérarchique de la campagne C4.	173
Figure 52 : Classification ascendante hiérarchique de la campagne C5	174
Figure 53 : Evolution du niveau de nappe relevé sur le piézomètre le plus proche de la station de Betton, La Petite Noë (Saint-Grégoire - 35), d'après les données issues du Portail national eaux souterraines du SIE, ADES	181
Figure 54 : Bilan des concentrations en AMPA en entrée et sortie de la filière biologique.	186
Figure 55 : Bilan des concentrations en AMPA en entrée et sortie de la filière membranaire.	187
Figure 56 : Bilan des concentrations en glyphosate en entrée et sortie de la filière biologique.....	188
Figure 57 : Bilan des concentrations en glyphosate en entrée et sortie de la filière membranaire... ..	189

Liste des figures

Figure 58 : Flux instantanés d'AMPA dans le bassin versant de la Vilaine.....	198
Figure 59 : Contamination des eaux brutes et traitées des usines de Férel (eau de surface) et Lillion (eau souterraine).....	206
Figure 60 : Evolution temporelle de la concentration en MESA et en ozone dissous dans le mélange réactionnel, pour les deux doses suivies.....	213
Figure 61 : Spectre MS du MESA pur en mode Electrospray négatif. Source : CRMPO.....	214
Figure 62 : Formule proposée pour le métabolite M2.....	217
Figure 63 : Evolution du MESA(en $\mu\text{g/L}$) et de son sous-produit de m/z 342 (en signal), sous l'action de l'ozone, aux doses $3,1 \text{ g/m}^3$ et 21 g/m^3	221
Figure 64 : Evolution du MESA(en $\mu\text{g/L}$) et de son sous-produit de m/z 356 (en signal), sous l'action de l'ozone, aux doses $3,1 \text{ g/m}^3$ et 21 g/m^3	222
Figure 65 : Evolution du MESA(en $\mu\text{g/L}$) et de son sous-produit de m/z 350 (en signal), sous l'action de l'ozone, aux doses $3,1 \text{ g/m}^3$ et 21 g/m^3	223
Figure 66 : Evolution du MESA(en $\mu\text{g/L}$) et de son sous-produit de m/z 318 (en signal), sous l'action de l'ozone, aux doses $3,1 \text{ g/m}^3$ et 21 g/m^3	224

Liste des Annexes

ANNEXE I.	Détail des précipitations et des débits de la Vilaine à Guichen et Cran de 2009 à 2016 258	
ANNEXE II.	Réseau de surveillance CORPEP	262
ANNEXE III.	Données d'occurrence.....	264
ANNEXE IV.	Occupation des sols par station de mesure	267
ANNEXE V.	Statistiques descriptives des concentrations d'herbicides et sous-produits	270
ANNEXE VI.	Evolution spatiale des paramètres mesurés in situ, formes de l'azote et du phosphore 272	
ANNEXE VII.	Diagramme des substances humiques.....	277
ANNEXE VIII.	Flux	282
ANNEXE IX.	Composition du carbone organique dissous	287
ANNEXE X.	Matrice de corrélation micropolluants – fractions de la matière organique.....	300
ANNEXE XI.	ACP campagne par campagne.....	301
ANNEXE XII.	Flux d'AMPA dans la station d'épuration de Betton et détail des volumes entrant/sortant	308
ANNEXE XIII.	Validation des résultats en analyse LC-MS/MS (chloroacétamides) et LC Fluo (glyphosate/AMPA)	310
ANNEXE XIV.	Essais inter laboratoires pour l'analyse des sous-produits de chloroacétamides...	312
ANNEXE XV.	Rapport CRMPO ozonation	314
ANNEXE XVI.	Publication 1	362
ANNEXE XVII.	Publication 2.....	373
ANNEXE XVIII.	Tableaux de résultats	385

Abréviations

3,4-DCA : 3,4-dichloroaniline ; sous-produit du diuron

2,4-D : acide 2,4-dichlorophénoxyacétique

ACP : Analyse par composantes principales

ALA ESA : Alachlore-ESA ou 2-[2,6-diethyl-N-(methoxymethyl)anilino]-2-oxoethanesulfonic acid ; sous-produit de l'alachlore

ALA OXA : Alachlore-OXA ou 2-[2,6-diethyl-N-(methoxymethyl)anilino]-2-oxoacetic acid; sous-produit de l'alachlore

ALA : Alachlore

AMPA : Acide aminométhylphosphonique, sous-produit du glyphosate

ANSES : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

B et SB : Eau usée brute et Eau usée traitée (filière biologique de traitement)

CAH : Classification ascendante hiérarchique

CLC : Corine Land Cover, programme européen d'observation de la terre Copernicus

COD : Carbone organique dissous

COFRAC : Comité français d'accréditation

CORPEP : Cellule d'orientation régionale pour la protection des eaux contre les pesticides. Réseau de suivi des concentrations en pesticide dont les stations sont réparties sur la région Bretagne.

COT : Carbone organique total

DBO : Demande biochimique en oxygène

DCO : Demande chimique en oxygène

DCPMU : N-(3,4 dichlorophényl)-N-(méthyl)-urée ; sous-produit du diuron

DPCU : N-(3,4 dichlorophényl)-urée ; sous-produit du diuron

DIU : Diuron

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

EBSf : Eau brute de surface destinée à la potabilisation

EBst : Eau brute souterraine destinée à la potabilisation

EH : Equivalent habitant

Abréviations

EN : Eau naturelle

ETsf : Eau de surface traitée (eau du robinet)

ETst : Eau souterraine traitée (eau du robinet)

FD : Fréquence de détection

fDOM : Fluorescence de la matière organique dissoute. Voir sonde EXO2

FMOC : Chlorure de fluorénylméthoxycarbone

GLY : Glyphosate

GPS : Global Positioning System ou Géo-positionnement par satellite

IAV : Institut d'aménagement de la Vilaine – établissement public territorial de bassin

IRSTEA : L'Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture

LC : Chromatographie liquide

LC-Fluo : Chromatographie liquide couplée à un spectrofluorimètre

LC-MS : Chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse

LC-MS/MS : Chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem

LQ : Limite de quantification

M et SM : Eau usée brute et Eau usée traitée (filère membranaire de traitement)

MESA : Métolachlore-ESA ou 2-([2-Ethyl-6-méthylphényl][2-méthoxy-1-méthylethyl]amino)-2-oxoethanesulfonic acid ; sous-produit du métolachlore

MOXA : Métolachlore-OXA ou Acetic acid,2-[(2-ethyl-6-méthylphényl)(2-méthoxy-1-méthylethyl)amino]-2-oxo ; sous-produit du métolachlore

MS : Spectrométrie de masse

MS/MS : Spectrométrie de masse en tandem

MTZ ESA : Métazachlore-ESA ou 2-[2,6-diméthyl-N-(pyrazol-1-ylméthyl)anilino]-2-oxoethanesulfonic acid ; sous-produit du métazachlore

MTZ OXA : Métazachlore-OXA ou 2-[2,6-diméthyl-N-(pyrazol-1-ylméthyl)anilino]-2-oxoacetic acid ; sous-produit du métazachlore

MTZ : Métazachlore

MECOPROP : acide méthylchlorophénoxypropionique

Abréviations

MCPA : acide 2-méthyl-4-chlorophénoxyacétique

NH₄: Ammonium

NK: Azote Kjeldhal

NO₂: Nitrites

NO₃: Nitrates

OCD : Détecteur de carbone organique

OND : Détecteur d'azote organique

PAC : Politique agricole commune de l'union européenne

PE : Polyéthylène

PO₄: Orthophosphates

PP : Polypropylène

Pt: Phosphore total

PTFE : Polytétrafluoroéthylène ou Téflon

RPG : Registre Parcellaire Graphique

SDAGE : Schémas directeurs d'aménagement et de gestion des eaux. Plan d'action quinquennal visant à l'amélioration de la qualité des eaux naturelles.

SEC : Chromatographie d'exclusion stérique

SMOC : métolachlore racémique et S-métolachlore en mélange d'énantiomères S/R (9/1). L'analyse du total des formes du métolachlore est effectuée et ne permet pas de distinguer les énantiomères.

SPD : Sous-produit de dégradation

UV : Rayonnement ultra-violet

UVD : Spectrophotomètre détectant les rayonnements ultra-violets

V_{max} : valeurs sanitaires maximales

VTR : valeur toxicologique de référence

Introduction générale

La présence des sous-produits d'herbicides dans les eaux naturelles, et particulièrement les eaux destinées à la potabilisation, est une problématique récente qui a émergé grâce aux progrès de la chimie analytique qui, désormais, permet l'identification et l'analyse de molécules à l'état de traces. De nombreuses interrogations de santé publique ont ainsi été faites suite à la détection de sous-produits d'herbicides dans l'eau. Rappelons tout d'abord le contexte menant à ce constat. L'utilisation des herbicides s'est généralisée après la seconde guerre mondiale, pour devenir incontournable en agriculture conventionnelle aujourd'hui. Cette forme d'agriculture est prépondérante en France avec 93,4 % des surfaces agricoles, constituant ainsi un débouché pour les 72 000 tonnes de pesticides (dont les herbicides) vendues en 2017 (Ecophyto 2+, 2019). La France fait ainsi partie des 10 plus grands consommateurs de pesticides et d'herbicides dans le monde, la consommation de ces derniers étant stable, autour de 30 tonnes par an d'après l'agence mondiale pour l'alimentation des Nations Unies (FAO STAT, 2018; Zhang, 2018).

Les herbicides sont, après les fongicides, la catégorie de phytosanitaires la plus utilisée en France, ce qui se traduit par leur omniprésence ou celle de leurs sous-produits dans les ressources en eau, puis fréquemment dans les eaux de consommation humaine (Botta and Dulio, 2014; Dreal Bretagne, 2014; Ministère de de la Santé, 2015).

Avec le recul, si le devenir environnemental des herbicides est assez bien connu, ainsi que les procédés permettant leur élimination dans la potabilisation, ce n'est pas le cas pour leurs sous-produits dont la spéciation dans l'environnement a été peu explorée et fait l'objet de recherches depuis les années 2000. La recherche scientifique consacrée à leur élimination dans l'eau de consommation humaine est portée principalement par les entreprises assurant les missions de potabilisation et d'assainissement.

Les pouvoirs publics sont néanmoins au fait de la question et ont lancé un plan (Ecophyto) de réduction d'utilisation des pesticides depuis 2008. Ce plan avait pour objet de diviser par deux l'usage des pesticides à l'horizon 2018. Cependant les statistiques officielles démontrent au contraire une augmentation de 12 %, dès 2012, du nombre de doses unités (indicateur d'utilisation des pesticides) sur cette période. Les objectifs de réduction d'usage ont été ainsi reportés à 2025 par les Ministères de l'Ecologie et de l'Agriculture en 2015. Cet objectif est assorti de nouvelles mesures visant à restreindre l'utilisation des pesticides décrites dans le plan

Introduction générale

Ecophyto 2+ paru fin 2018. La loi Labbé (JORF, 2014) vient encadrer la réduction progressive de l'utilisation des pesticides en les interdisant aux collectivités dès 2017, puis aux particuliers en 2019.

De par l'épidémie de cancers dans les sociétés occidentales (Bray et al., 2018), la publication d'études épidémiologiques alarmantes (Bassil et al., 2007; Gilden et al., 2010), et une considération environnementale croissante de la population, les chercheurs, comme les pouvoirs publics, s'interrogent de plus en plus sur l'intérêt de l'usage des pesticides dans la société. L'eau n'est qu'un vecteur parmi d'autres pour l'exposition des populations aux micropolluants, elle est toutefois le premier maillon de la production alimentaire et le vecteur universel de mobilité des micropolluants. Dans ce travail nous nous intéresserons aux eaux naturelles en tant que ressource commune, permettant l'irrigation des cultures et la disponibilité de l'eau potable de qualité au robinet.

Le territoire étudié est le bassin versant de la Vilaine, plus grand fleuve Breton, drainant une surface d'environ 10 500 km², disposant de faibles ressources en eaux souterraines, du fait d'un sol granitique peu perméable. 80 % de l'alimentation en eau potable est donc assurée à partir d'eau de surface, soumise aux aléas climatiques et aux pressions agricoles comme urbaines. Plusieurs projets de recherche menés au Laboratoire d'Etudes et de Recherche en Environnement et Santé (LERES) ont démontré la vulnérabilité de ce bassin versant aux pollutions issus du lessivage rapide des sols (azote et phosphore, pesticides ; Delpla, 2011; Piel, 2013), mais aussi envers les résidus pharmaceutiques humains comme animaux (Charuaud, 2018; Mompelat, 2011). Ce travail quant à lui, vise à étudier la contamination des eaux due aux sous-produits d'herbicides ; c'est-à-dire des composés ayant été créés dans l'environnement, principalement par l'action des microorganismes sur les herbicides. Les sous-produits les plus stables seront finalement lixiviés vers les ressources en eau, où des molécules-filles comme l'atrazine, interdite en 2003, sont encore retrouvées dans les rivières de France, 16 ans après.

Cette thèse prend donc place dans le contexte décrit ci-dessus et a pour but :

- d'améliorer les connaissances sur la contamination en sous-produits d'herbicides du bassin versant de la Vilaine ;
- d'en étudier la variabilité spatiale et temporelle ;

Introduction générale

- de définir les origines de certains sous-produits, et d'en estimer les importances respectives ;
- d'anticiper la pollution pour *in fine* améliorer la qualité de l'eau de consommation humaine ;
- d'explorer les performances de d'élimination d'un procédé de potabilisation sur un sous-produit de dégradation réfractaire.

Ce manuscrit est présenté en trois parties :

i) Une synthèse bibliographique portant sur : les usages des herbicides ; leur occurrence dans l'environnement et dans les eaux usées ; leur devenir environnemental ainsi que celui de leurs sous-produits ; l'état de l'art concernant les traitements de potabilisation de ces herbicides et sous-produits ; et enfin leurs impacts sanitaires.

ii) Les matériels et méthodes utilisés pour : sélectionner les composés les plus pertinents dans le contexte du bassin versant de la Vilaine ; étudier l'occupation des sols ; définir la stratégie d'échantillonnage des eaux ; analyser les composés sélectionnés.

iii) La présentation des résultats obtenus lors de l'étude du bassin versant et de dégradation, suivie des interprétations qui en découlent.

Enfin, cette thèse est achevée par une conclusion synthétisant les informations et savoirs acquis quant aux sous-produits d'herbicides dans le bassin versant de la Vilaine, puis propose des ouvertures pour de futures recherches pouvant compléter ce travail.

État de l'art

1. Etat de l'art – contexte

1.1. Usage et devenir environnemental des herbicides

1.1.1. Généralités sur l'usage des herbicides

Les herbicides sont des composés ou des mélanges de composés dont le rôle est de détruire les végétaux considérés comme nuisibles. Les herbicides font partie de la famille des pesticides (ou préparations phytosanitaires), eux-mêmes étant inclus dans la famille des biocides (ANSES, 2018).

Les herbicides ont de nombreux modes d'action sur les végétaux : ils peuvent (i) perturber la photosynthèse (Toscano et al., 2018), (ii) inhiber la synthèse d'éléments essentiels tels que les lipides (Bernat et al., 2018), les acides aminés (Grogg et al., 2018; Lonhienne et al., 2018) et les caroténoïdes (Majewska et al., 2018), (iii) induire un stress oxydatif (Bernat et al., 2018 ; Agostinetto et al., 2016) ou encore (iv) perturber la croissance du végétal (Duke, 1990 ; Üstüner et al., 2018).

Diverses pratiques sont associées aux herbicides. En agriculture, les herbicides sont utilisés en pré-levée des semis et en post-levée, dite « de contact ». En pré-levée, l'action des herbicides est assurée par leur disponibilité dans la solution du sol, permettant leur absorption par les racines des jeunes adventices ou par les téguments des graines en germination (Brainard et al., 2008 ; Costa et al., 2013 ; Singh et al., 2018). En post-levée, les herbicides agissent sur l'adventice levée, principalement en traversant la cuticule et en nécrosant les parties chlorophylliennes autour des points d'impact sans migration importante dans la plante. Certains herbicides agissent de manière systémique en migrant dans la plante jusqu'au point d'action (Mathukia et al., 2018).

En zones urbaines, les herbicides sont utilisés pour l'entretien des parties communes telles que les routes, trottoirs, stades et cimetières (Van Stempvoort et al., 2014), mais également pour l'entretien des voies ferrées (Torstensson et al., 2005). L'usage des herbicides par les particuliers est également répandu, pour le désherbage des jardins et terrasses (Tang et al., 2015). En France, la loi Labbé prévoit que les collectivités ne pourront plus utiliser de pesticides (incluant donc les herbicides) au 1^{er} janvier 2017, à l'exception du désherbage des cimetières et stades. La loi prévoit la même restriction pour les particuliers dès 2019 (JORF, 2014).

En France, les herbicides sont les seconds produits phytosanitaires les plus utilisés (Ministère de la transition écologique et Solidaire, 2018), après les fongicides (produit phytosanitaire inhibant ou limitant le développement des champignons parasitant les végétaux). La consommation d'herbicides est stable depuis 2011, à environ 30 000 tonnes par an.

Etat de l'art - contexte

La consommation annuelle d'herbicides est présentée dans le Tableau 1 de 2011 à 2016 par pays (les 5 premiers consommateurs plus la France), exceptés pour les Etats-Unis et la Chine qui ne communiquent pas régulièrement le détail de leur consommation à la FAO.

Tableau 1 : Usages d'herbicides à l'échelle mondiale. Source FAO.

Année	Rang	Pays	Usages (t)	%	Année	Rang	Pays	Usages (t)	%		
2011	1	Brésil	188 745	23,6	2014	1	Brésil	215 725	24,2		
	2	Argentine	73 172	9,2		2	Argentine	194 257	21,8		
	3	Thaïlande	67 608	8,5		3	Canada	58 437	6,6		
	4	Ukraine	50 678	6,3		4	Ukraine	49 953	5,6		
	5	Canada	50 257	6,3		5	Malaisie	41 061	4,6		
	TOTAL			798 834			TOTAL			890 791	
	8	France	29 209	3,7		7	France	30 965	3,5		
<i>Chine, USA*</i>					<i>Chine, USA*</i>						
2012	1	USA	255 826	24,3	2015	1	Brésil	220 186	37,7		
	2	Brésil	214 201	20,4		2	Canada	54 285	9,3		
	3	Ukraine	62 187	5,9		3	Australie	35 161	6,0		
	4	Thaïlande	60 231	5,7		4	France	30 575	5,2		
	5	Canada	58 198	5,5		5	Colombie	21 074	3,6		
	TOTAL			1 052 022			TOTAL			583 821	
	9	France	27 713	2,6		<i>Chine, USA, Argentine*</i>					
<i>Chine*</i>											
2013	1	Brésil	213 244	29,1	2016	1	Brésil	234 384	46,3		
	2	Canada	64 570	8,8		2	France	30 043	5,9		
	3	Malaisie	53 515	7,3		3	Mexique	21 883	4,3		
	4	Ukraine	52 493	7,2		4	Colombie	20 400	4,0		
	5	Australie	31 195	4,3		5	Bolivie	19 656	3,9		
	TOTAL			732 392			TOTAL			506 065	
	7	France	27 834	3,8		<i>Chine, USA, Canada et Argentine*</i>					
<i>Chine, USA, Argentine*</i>											

* données manquantes

En 2017 plus de données sont disponibles, les pays utilisant la plus importante quantité de pesticides sont la Chine (1 806 000 t), les Etats-Unis (386 000 t), l'Argentine (265 000 t), la Thaïlande (87 000 t), le Brésil (76 000 t), l'Italie (63 000 t), le Canada (54 000 t), le Japon (52 000 t), l'Inde (40 000 t) et enfin la France (32 000 t)(FAO STAT, 2018).

Les herbicides représentent 25,1 % des pesticides utilisés mondialement. Le développement d'organismes génétiquement modifiés (OGM), résistants aux herbicides, a mené à une augmentation

Etat de l'art - contexte

des usages des herbicides sur la période 1990 – 2007 mais est stable depuis lors (Zhang, 2018 ; FAO STAT, 2018). La famille des amides est de plus en plus utilisée, au détriment des triazines, urées, uraciles et bipyridines. La moyenne mondiale d'usage des herbicides est de 0,69 kg par hectare (Zhang, 2018).

Depuis plus de 20 ans, les herbicides à base de glyphosate sont les plus utilisés dans le monde, avec plus de 825 000 tonnes vendues en 2014, dont 90,4 % sont utilisées pour l'agriculture (Benbrook, 2016; Duke and Powles, 2008; Baylis, 2000). La majorité des cultures recevant les herbicides à base de glyphosate sont des OGM, ayant été créés pour résister au glyphosate (Benbrook, 2016). En France, ce sont 8 000 tonnes de glyphosate qui ont été vendues en 2016 (EauFrance, 2018).

De par l'utilisation mondiale massive des produits phytosanitaires, certains gouvernements ont encadré la vente (Figure 1 et Figure 2), l'usage et les concentrations de pesticides dans l'environnement (et par extension de certains herbicides). Les herbicides ne sont pas systématiquement ciblés par la législation, et sont régulés par l'utilisation de seuils, notamment dans l'Union Européenne (EU Parlement, 2013).

Les compartiments de l'environnement les plus régulés vis-à-vis des pesticides sont :

- le sol avec 19 400 législations dans 54 pays, dont principalement des pays développés du nord, ainsi que la Chine et le Brésil, grands consommateurs de produits phytosanitaires (Figure 1) (Li and Jennings, 2017),
- et l'eau potable avec 5 400 législations dans 102 pays Européens, des Amériques, d'Asie centrale, la Chine, et l'Australie principalement (Figure 2).

Les ressources en eau souterraine et de surface sont également surveillées, mais il est plus difficile d'y contrôler les entrées de pesticides (et de sanctionner les pollutions), de par la multiplicité des sources. En France la qualité des eaux naturelles est encadrée par la Directive Cadre sur l'Eau, qui fixe des objectifs de bon état chimique et écologique, par l'intermédiaire local des SDAGE (schémas directeurs d'aménagement et de gestion des eaux).

Parmi les composés les plus régulés dans les sols et les eaux de consommation humaine, se trouvent 14 substances largement utilisées, dont 8 herbicides, plus 11 substances classées polluants organiques persistants (POP – tous des insecticides) par la convention de Stockholm (Programme des Nations unies pour l'Environnement (PNUE), 2009), en vigueur depuis mai 2004 :

Etat de l'art - contexte

- Les herbicides : le diuron, le glyphosate, l'atrazine, le MCPA (acide 2-méthyl-4-chlorophénoxyacétique), le métolachlore, la trifluraline, le 2,4-D (acide 2,4-dichlorophénoxyacétique) et le dicamba ;
- Les insecticides : le malathion, l'aldicarb, le chlorpyrifos et le diazinon ;
- Les fongicides : le mancozèbe et le chlorothalonil ;
- Les POP selon la convention de Stockholm entrée en vigueur en Mai 2004 : l'aldrine, le chlordane, le DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane), la dieldrin, l'endrin, l'heptachlore, le toxaphène, le lindane, l'endosulfan, le pentachlorophénol et le bromométhane.

Ces composés sont interdits ou l'utilisation est restreinte dans la plupart des pays (Li and Jennings, 2017).

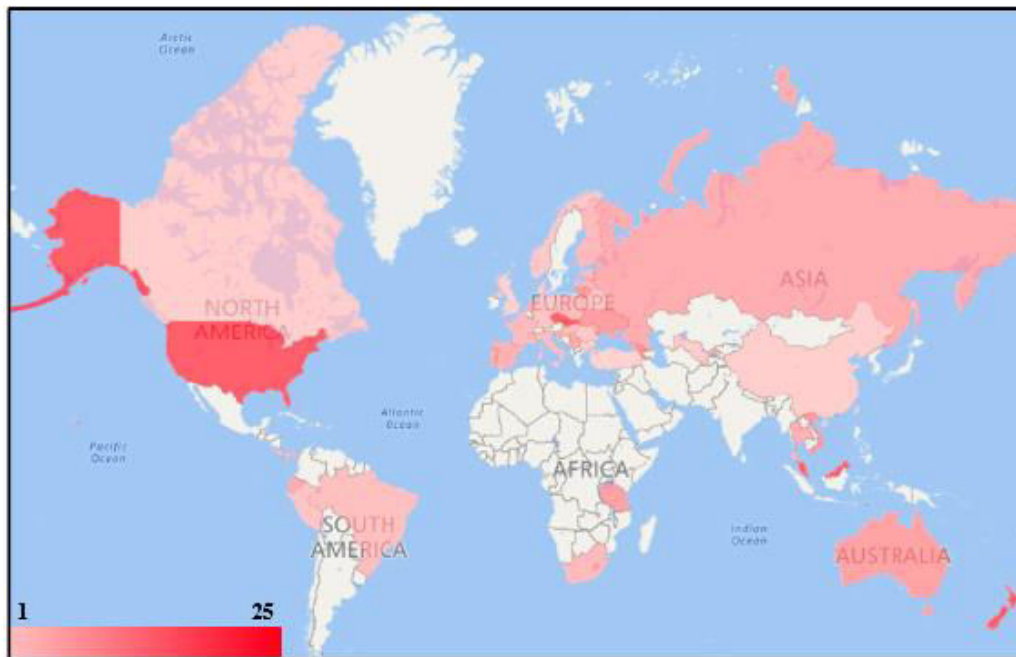


Figure 1 : Distribution géographique des pays régulant les 25 pesticides sélectionnés, dans les sols (Li et Jennings, 2017). L'échelle de couleur indique le nombre de pesticides régulés.

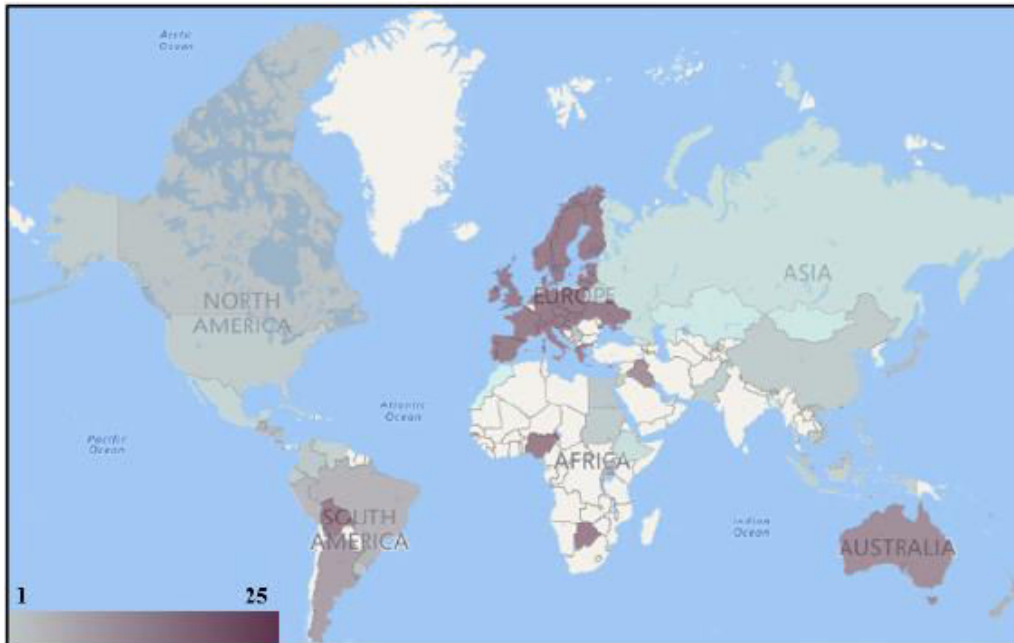


Figure 2 : Distribution géographique des pays régulant les 25 pesticides sélectionnés, dans l'eau potable (Li et Jennings, 2017). L'échelle de couleur indique le nombre de pesticides régulés.

Le Tableau 2 présente les seuils réglementaires pour les sols et les eaux, en France (territoire étudié dans cette thèse), aux États-Unis, en Chine, et au Brésil, grands consommateurs de pesticides, et enfin aux États-Unis l'état d'Oregon présentant un climat semblable à l'Ouest de la France (donc potentiellement les mêmes pratiques agricoles).

Les seuils réglementaires fixés de par le monde sont variables d'un pays à l'autre et ne sont pas nécessairement justifiés par des données toxicologiques sur l'humain (Li and Jennings, 2017). Le meilleur exemple est la France qui fixe une limite à la concentration de tout micropolluant dans l'eau potable à 0,1 µg/L (Tableau 2), et 0,5 µg/L pour la somme de toutes les substances détectées (JORF, 2007a). En conséquence la législation française (et par extension Européenne) est l'une des plus restrictives sur les pesticides dans l'eau potable. A l'inverse les États-Unis, la Chine et le Brésil disposent d'un seuil maximum acceptable par substance dans l'eau de consommation humaine, basé sur les potentiels effets à long terme (Brazil Ministry of Health, 2004; Ministry of Health of China and Standardization Administration of China, 2007; US EPA, 2018).

Les pesticides contrôlés dans les sols sont moins nombreux que dans les eaux, et ce sont surtout les POP définis par la convention de Stockholm qui sont surveillés. Certaines structures comme l'état d'Oregon appliquent des législations plus strictes et étendues à plus de molécules que les normes nationales.

Etat de l'art - contexte

Tableau 2 : Seuils réglementaires des pesticides les plus contrôlés (selon Li et Jennings (2017)) dans les sols et les eaux : en France, aux USA au niveau national et dans un état au climat océanique similaire à l'Ouest de la France, en Chine, et au Brésil.

	France			USA			Chine		Brésil	
	Sol (mg/kg)	Eau potable (µg/L)	Eau naturelle (µg/L)	National Sol (mg/kg)	Etat d'Oregon Eau potable (µg/L)	National Eau naturelle (µg/L)	Sol (mg/kg)	Eau potable (µg/L)	Sol (mg/kg)	Eau potable (µg/L)
Herbicides										
Diuron	-			-	12	-	2	-	-	-
Glyphosate	-			-	610	-	700	-	700	500
Atrazine	3			-	2,1	-	3	-	2	2
MCPA	-			-	2,1	-	-	-	-	3
Métolachlore	-	0,1	2	-	920	-	-	POP uniquement	-	POP uniquement 10
Trifluraline	-			-	4,6	-	-	-	-	20
2,4-D	-			-	610	-	70	-	30	30
Dicamba	-			-	180	-	-	-	-	-
Insecticides										
Malathion	-			1 000	120	-	0,10	250	-	-
Aldicarb	-			-	6,1	-	-	POP uniquement	-	POP uniquement
Chlorpyrifos	-	0,1	2	50	6,1	-	0,08	30	30	30
Diazinon	-			40	4,3	-	0,17	-	-	-
Fongicides										
Mancozèbe	-			-	180	-	-	POP uniquement	-	POP uniquement
Chlorothalonil	-	0,1	2	-	92	-	-	-	-	-
Référence	a	b	b	c	d	e	f	g	h	i
									j	k

Note : **a** (EU, 2011); **b** (JORF, 2007b); **c** (Agency of Toxic Substance and Disease Registry, 2008); **d** (Oregon Department of Environmental Quality, 2018); **e** (US EPA, 2016); **f** (State of Oregon, 2000); **g** (US EPA, 2019); **h** (Ministry of ecology and environment of the people's republic of China, 2000); **i** (Ministry of Health of China and Standardization Administration of China, 2007); **j** (Brazil Ministry of the Environment, 2009); **k** (Brazil Ministry of Health, 2004).

1.1.2. Cas particulier de la Bretagne

La région bretonne est caractérisée par une activité agricole et agroalimentaire intensive, principalement tournée vers l'élevage (Draaf, 2016). Des sols peu perméables et de mauvaises pratiques agricoles ont entraîné des pressions majeures sur les ressources en eaux, que ce soit par les excès de nitrates, comme les pollutions diffuses dues aux pesticides. Pendant plusieurs décennies, la pollution par les nitrates a conduit à des épisodes de blooms algaux alimentés par l'excès de nutriments (Chevassus-au-louis et al., 2012), cette tendance est néanmoins à la baisse, la situation s'améliorant depuis 2010 (Causse, 2015). En revanche, la pollution due aux pesticides, et en particulier aux herbicides, est invisible ; les herbicides et leurs sous-produits sont pourtant les molécules les plus souvent retrouvées (et dans les plus grandes concentrations) dans les eaux de surface depuis leur surveillance régulière au début des années 2000 (Bardon et al., 2017).

L'utilisation des herbicides dans ce contexte est en constante augmentation depuis le début des années 2000 (Agreste Draaf, 2016). Les pratiques agricoles recensées par la DRAAF démontrent une augmentation du nombre de traitements annuels par les herbicides, sur tous types de cultures, comme l'a rapporté Soleilhavoup (2016). Cette tendance commune à tout le pays est néanmoins plus marquée en Bretagne.

La production céréalière et oléagineuse de la région est orientée vers le blé tendre (300k ha), le maïs de fourrage (294k ha) puis le maïs grain (166k ha), dans une moindre mesure l'orge (83k ha), la triticale (46k ha) et enfin le colza (39k ha). La production légumière est principalement consacrée aux pommes de terre (323k tonnes-surface non précisée) et vers les divers choux (250k tonnes pour 14k ha) (Agreste, 2015). Il n'est pas possible de connaître précisément les herbicides utilisés sur ces cultures majoritaires, car plusieurs centaines de préparations herbicides sont autorisées pour chaque culture. Cependant un examen des chiffres de ventes des pesticides dans les 4 départements bretons en 2017 permet d'observer l'omniprésence du glyphosate (468 t), suivi du prosulfocarbe (292 t), et du métolachlore (160 t) (Tableau 3).

Tableau 3 : Ventes de pesticides en Bretagne en 2017. Données INERIS (INERIS, 2018).

2017	
Herbicide	tonnes
Glyphosate	468
Prosulfocarbe	292
s-Métolachlore	160
Diméthénamide-p	96
Pendimethaline	79
Métazachlore	30
Dicamba	28
2,4-d	25
Diflufénicanil	24
2,4-mcpa	23
Acide pélargonique	19

Ces herbicides les plus vendus sont des molécules à large spectre utilisables sur tous types de cultures comme le précise l'ANSES (<https://ephy.anses.fr/>).

Consciente de cette problématique, la région et les décideurs locaux des politiques sur l'eau se sont dotés de réseaux de surveillances tels que CORPEP (Cellule d'orientation régionale pour la protection des eaux contre les pesticides. Réseau de suivi des concentrations en pesticide dont les stations sont réparties sur la région Bretagne), qui regroupe 10 stations de mesures réparties sur le territoire, et réalise environ 15 mesures par an en déclenchant les prélèvements à la suite de pluies substantielles (>10 mm/24 h). L'agence de l'eau Loire Bretagne et la DREAL (Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement) complètent le réseau de surveillance avec leurs propres stations portant le nombre de sites surveillés à 255 en 2017, et 495 substances recherchées. La fréquence de prélèvement varie en fonction des stations et des organismes, mais ce sont 2743 prélèvements qui ont été réalisés en 2017, soit une moyenne de 10,8 analyses par station et par an.

La centralisation des données ainsi recueillies, ainsi que la mise à disposition au public, sont effectuées par l'observatoire de l'environnement en Bretagne.

Enfin, il n'est pas possible d'aborder la problématique des herbicides en Bretagne sans souligner que l'alimentation en eau potable de la région est assurée à 80 % par des eaux superficielles (Piel, 2013). Plusieurs retenues ont été créées pour sécuriser l'alimentation en eau de la population, mais des étiages estivaux forts et répétés conduisent régulièrement la région dans une situation de stress hydrique (Caillaud and Salles, 2012), aggravée par la concentration des pollutions allant de pair avec l'étiage.

1.1.3. Devenir environnemental des herbicides

1.1.3.1. *Dégradation des herbicides [et formation de sous-produits stables]*

Le Tableau 4 présente les données relatives à la dégradation des herbicides les plus populaires et de certains de leurs sous-produits. De manière générale, les herbicides sont des composés rapidement dégradés dans les sols : 14 à 40 jours de demi-vie pour les chloroacétamides, 4 à 15 jours pour le glyphosate, 4 à 20 jours pour le 2,4-D et 8 à 15 jours pour son proche parent le mecoprop. Les azines sont moins rapidement dégradées, avec une demi-vie de 75 à 146 jours pour l'atrazine, 131 jours pour la propazine, 60 à 110 jours pour la simazine et enfin seulement 20 jours pour la bentazone. Le diuron quant à lui est nettement moins dégradable, avec une demi-vie estimée à 146 jours, tandis que l'isoproturon a une demi-vie plus faible de 24 à 50 jours.

Ces valeurs sont souvent raccourcies lorsque l'herbicide se trouve dans les couches superficielles aérées du sol (Kanissery et al., 2015). Le type de sol, la présence de vie micro-organique, la température, l'humidité, la teneur en carbone organique, le pH sont également des facteurs influençant la rapidité et l'ampleur de la dégradation des herbicides (Kanissery et al., 2015; Kools et al., 2005).

Les sous-produits formés dans l'environnement, et principalement dans les sols, sont en majorité plus stables que leur molécule mère, comme c'est le cas de l'AMPA (demi-vie 25 – 121 jours), de la DCPU (7,7 jours) et de la 3,4-DCA (33,4 jours), du métolachlore ESA/OXA (demi-vie 70 – 164 jours ; et 50 – 127 jours) et du métazachlore ESA (demi-vie 123 jours). Dans la famille des azines, les métabolites ont une demi-vie plus proche de celle de leurs molécules mères : 120 jours pour l'atrazine déisopropyl, 45 – 120 jours pour l'atrazine déséthyl, et 164 jours pour l'hydroxyatrazine (Tableau 4).

La dégradation dans l'eau, par photolyse ou hydrolyse, est beaucoup plus longue, voire négligeable, pour de nombreuses molécules. Mathon et al. (2016) ont démontré que la photolyse des micropolluants (dont plusieurs herbicides : diuron, atrazine, simazine, isoproturon) en lagune, s'effectue principalement dans les 15 cm sous la surface de l'eau, pour devenir nulle dans les couches inférieures de la colonne d'eau. Certains auteurs ont noté l'influence de catalyseurs dans la photolyse du glyphosate, tels que les ions métalliques (Ascolani et al., 2014) ou la birnessite –un oxyde de manganèse (Barrett and McBride, 2005; Li et al., 2013).

Les herbicides et leurs sous-produits peuvent être stockés dans les sédiments qui recouvrent le fond des cours d'eaux et des retenues, où les molécules peuvent être dégradées.

Tableau 4 : Données de dégradation des herbicides et de leurs sous-produits, dans les matrices eau, sol (aérobie), et sédiments.

Composé	numéro CAS	DT50 (jours - eau)	DT50 (jours - aérobie Sols)	DT50 (jours - sédiments)
Atrazine déisopropyl	1007-28-9	76 ^a	120 ^a	
Atrazine desethyl	6190-65-4	60 ^a	45 - 120 ^{ax}	
Simazine	122-34-9	28 ^a	60 - 110a ^r	33 ^r
Bentazone	25057-89-0	stable ^s	20 ^s	716 ^s
Propazine	139-40-2	stable ^t	131 ^t	77 ^t
Atrazine	1912-24-9	30 - 86 ^{au}	75 - 146 ^{au}	80 ^u
Hydroxyatrazine	2163-68-0		164 ^w	
Alachlore	15972-60-8	0,5 - 30 ^{av}	14 - 40 ^{ava}	2 ^v
Hydroxylalachlore	56681-55-1			
Alachlore ESA	140939-15-7			
Alachlore OXA	171262-17-2			
Metolachlore	51218-45-2	200 - stable ^{ay}	26 - 30 ^{aa}	365 ^y
Metolachlore ESA	171118-09-5	stable ^z	70 - 164 ^{bze}	
Metolachlore OXA	152019-73-3	stable ^z	50 - 127,5 ^{cz}	
Métazachlore	67129-08-2	stable ^d	8,6 ^d	20,6 ^d
Métazachlore ESA	172960-62-2		123 ^e	
Métazachlore OXA	1231244-60-2			
Acétochlore	34256-82-1	stable ^f	14 ^f	19,7 ^f
Hydroxyacétochlore	60090-47-3			
Diuron	330-54-1	stable ^g	146,6 ^g	48 ^g
DCPU	2327-02-8		7,7 ⁱ	
DCPMU	3567-62-2			
3,4-DCA	95-76-1	stable ^h	33,4 ^h	28,0 ^h
Isoproturon	34123-59-6	4,4 - 11,5 ^{i'}	24 - 50 ^{g'}	120 ^{h'}
Glyphosate	1071-83-6	69 - stable ^{kd}	4 - 15,0 ^{kmd}	74,5 ^k
AMPA	1066-51-9	151 ^m	25 - 121 ^m	132,0 ^l
2,4-D	94-75-7		4 - 20 ^{nb}	18,2 ⁿ
Mecoprop	7085-19-0		8 - 20 ^{oc}	50 ^o
Carbetamide	16118-49-3	stable ^p	12,4 ^p	55,5 ^p
Ethofumesate	26225-79-6	stable ^q	21,6 ^q	591 ^q

Notes : SPD : sous-produit de dégradation ; Zones grisées : données manquantes; **a** (Bono-Blay et al., 2012); **b** (PPDB MESA, 2018); **c** (PPDB MOXA, 2018); **d** (PPDB METAZACHLOR, 2018); **e** (PPDB MTZ ESA, 2018); **f** (PPDB ACETOCHLOR, 2018); **g** (PPDB DIURON, 2018); **h** (PPDB 3, 2018); **i** (PPDB DCPMU, 2018); **j** (PPDB DCPU, 2018); **k** (PPDB GLYPHOSATE, 2018); **l** (PPDB AMPA, 2018); **m** (Grandcoin et al., 2017); **n** (PPDB 2 4-D, 2018); **o** (PPDB MECOPROP, 2018); **p** (PPDB CARBETAMIDE, 2018); **q** (PPDB ETHOFUMESATE, 2018); **r** (PPDB SIMAZINE, 2018); **s** (PPDB BENTAZONE, 2018); **t** (PPDB PROPАЗINE, 2018); **u** (PPDB ATRAZINE, 2018); **v** (PPDB ALACHLOR, 2018); **w** (PPDB HYDROXYATRAZINE, 2018); **x** (PPDB DESETHYLATRAZINE, 2018); **y** (PPDB METOLACHLOR, 2018); **z** (Rose et al., 2018); **a'** (Aga and Thurman, 2001); **b'** (Rodríguez-Cruz et al., 2010); **c'** (Helweg, 1993); **d'** (Degenhardt et al., 2012); **e'** (Gassmann et al., 2015); **f'** (Accineli et al., 2005); **g'** (Elkhattabi et al., 2004); **h'** (Bromilow et al., 2006); **i'** (Mathon, 2016).

1.1.3.2. *Transport dans l'environnement*

Le transport des herbicides et des sous-produits dans l'environnement peut s'effectuer du sol vers les eaux de surface et les eaux souterraines, mais également du pulvérisateur vers l'atmosphère lors des périodes d'utilisation des herbicides.

Le transport dépend de nombreuses conditions telles que la quantité et l'intensité des précipitations, la date de leur survenue après usage des pesticides, la nature et la structure du sol, les caractéristiques de chaque molécule (adsorbabilité, polarité, coefficient de partage octanol/eau, solubilité...). La solubilité et le coefficient de partage octanol/eau peuvent être étudiés pour prévoir la spéciation des micropolluants dans l'environnement. Ils sont présentés dans le Tableau 5 ; les herbicides (ou sous-produits) les plus hydrophiles par ordre décroissant sont : le glyphosate ($\log K_{ow} = -3,2$), le métolachlore ESA ($\log K_{ow} = -1,89$), l'AMPA ($\log K_{ow} = -1,63$), le 2,4-D ($\log K_{ow} = -0,82$), la bentazone ($\log K_{ow} = -0,46$) et enfin le mecoprop ($\log K_{ow} = -0,19$). En conséquence de cette hydrophilie, leur solubilité dans l'eau est élevée (> 1 g/L), et parfois très élevée, comme pour l'AMPA (1 466 g/L).

Des recherches récentes ont permis de comprendre le devenir environnemental des herbicides, et parfois de leurs sous-produits. Il est important de souligner que le transport des herbicides et de leurs sous-produits dans l'environnement est dépendant de :

- la dégradation dans les matrices de l'environnement (air/sol/eau) qui modifie le mélange des espèces transportées ; la dégradation peut communément avoir lieu par digestion microbienne, photolyse, hydrolyse.
- l'adsorption dans les sols ; et donc de la composition des sols.
- les précipitations, leur durée et intensité, la récurrence de leur survenue après l'usage des pesticides.

Dans ce travail, il ne sera question que du transport vers les eaux, principalement de surface. Cependant le transport aéroporté des herbicides est un phénomène non négligeable, conduisant au dépôt des herbicides sur des surfaces parfois lointaines, y compris le derme des populations :

- 10 % du métolachlore utilisé en agriculture est volatilisé à l'application (Rose et al., 2018) ; 25 % des 511 échantillons d'air analysés par Désert et al. (2018) en région PACA (France), jusqu'à $1,2$ ng/m³.
- le glyphosate et l'AMPA ont été trouvés dans respectivement 60 - 100 % et 60 - 90 % des 165 échantillons d'air prélevés aux USA (sans pouvoir estimer la part du glyphosate vaporisée), avec jusqu'à $9,1$ ng/m³ pour le glyphosate et $0,97$ ng/m³ pour l'AMPA (Chang et al., 2011).

Etat de l'art - contexte

- De nombreux herbicides ont été détectés dans l'air de la région du Mississippi, avec l'alachlore, le métoalachlore et l'acétochlore (12 pg/m^3), la trifluraline (100 pg/m^3), l'atrazine (6 pg/m^3) et la simazine (29 pg/m^3) (Foreman et al., 2000).

L'influence du transport aéroporté ne fait pas l'objet d'un suivi dans cette thèse, seule l'exposition par l'eau est étudiée.

Tableau 5 : Solubilité et coefficient de partage des herbicides et de leurs sous-produits.

Composé	numéro CAS	solubilité dans l'eau à 20°C (mg/L)	logK _{ow}
Atrazine déisopropyl	1007-28-9	670 ^a	1,15 ^a
Atrazine desethyl	6190-65-4	3 200 ^a	1,51 ^a
Simazine	122-34-9	6,2 ^a	2,18 ^a
Bentazone	25057-89-0	7 112 ^s	-0,46 ^s
Propazine	139-40-2	8,6 ^t	3,95 ^t
Atrazine	1912-24-9	34,7 ^a	2,61 ^a
Hydroxyatrazine	2163-68-0	5,9 ^w	2,09 ^w
Alachlore	15972-60-8	240 ^a	3,52 ^a
Hydroxylalachlore	56681-55-1		
Alachlore ESA	140939-15-7		
Alachlore OXA	171262-17-2		
Metolachlore	51218-45-2	530 ^a	3,13 ^a
Metolachlore ESA	171118-09-5	212 461 ^b	-1,89 ^b
Metolachlore OXA	152019-73-3	238 ^c	
Métazachlore	67129-08-2	450 ^d	2,49 ^d
Métazachlore ESA	172960-62-2		
Métazachlore OXA	1231244-60-2		
Acétochlore	34256-82-1	282 ^f	4,14 ^f
Hydroxyacétochlore	60090-47-3		
Diuron	330-54-1	36 ^g	2,87 ^g
DCPU	2327-02-8	940 ^j	2,35 ^j
DCPMU	3567-62-2	490 ⁱ	
3,4-DCA	95-76-1	580 ^h	2,69 ^h
Isoproturon	34123-59-6		2,48 ^x
Glyphosate	1071-83-6	10 500 ^k	-3,2 ^k
AMPA	1066-51-9	1 466 561 ^l	-1,63 ^l
2,4-D	94-75-7	24 300 ⁿ	-0,82 ⁿ
Mecoprop	7085-19-0	250 000 ^o	-0,19 ^o
Carbetamide	16118-49-3	3 270 ^p	1,78 ^p
Ethofumesate	26225-79-6	50 ^q	2,7 ^q

Notes : SPD : sous-produit de dégradation ; Zones grisées : données manquantes; **a** (Bono-Blay et al., 2012); **b** (PPDB MESA, 2018); **c** (PPDB MOXA, 2018); **d** (PPDB METAZACHLOR, 2018); **e** (PPDB MTZ ESA, 2018); **f** (PPDB ACETOCHLOR, 2018); **g** (PPDB DIURON, 2018); **h** (PPDB 3, 2018); **i** (PPDB DCPMU, 2018); **j** (PPDB DCPU, 2018); **k** (PPDB GLYPHOSATE, 2018); **l** (PPDB AMPA, 2018); **m** (Grandcoin et al., 2017); **n** (PPDB 2 4-D, 2018); **o** (PPDB MECOPROP, 2018); **p** (PPDB CARBETAMIDE, 2018); **q** (PPDB ETHOFUMESATE, 2018); **r** (PPDB SIMAZINE, 2018); **s** (PPDB BENTAZONE, 2018); **t** (PPDB PROPАЗINE, 2018); **u** (PPDB ATRAZINE, 2018); **v** (PPDB ALACHLOR, 2018); **w** (PPDB HYDROXYATRAZINE, 2018), **x** (Bromilow et al., 2006).

Afin d'illustrer la complexité du transport des herbicides et de leurs sous-produits dans l'environnement, un exemple représentatif des multiples sources et répartitions est étudié : l'AMPA. La Figure 3, issue d'un travail de revue bibliographique publié en 2017, résume le devenir de l'AMPA, molécule fille du très populaire herbicide glyphosate (Grandcoin et al., 2017). Cette revue a été publiée sous le titre « *AminoMethylPhosphonic acid (AMPA) in natural waters: Its sources, behavior and environmental fate* » (ANNEXE XVI). Une version augmentée (Piel et al., 2019) a été publiée en 2019 dans un journal francophone (ANNEXE XVII).

Dès l'utilisation du glyphosate en agriculture, l'AMPA qui existe à l'état d'impureté dans la préparation herbicide, va être vaporisé d'une part et déposé sur le sol et les plantes d'autre part. Le glyphosate est dégradé majoritairement en AMPA ; le temps nécessaire à sa dégradation est court, avec une demi-vie de 4 à 15 jours dans les sols selon les études. L'AMPA comme le glyphosate sont ensuite lixiviés par les précipitations depuis les sols vers les eaux de surface ($\approx 2\%$ de la masse de glyphosate appliquée) et vers les eaux souterraines ($< 1\%$).

Le glyphosate n'est pas confiné aux usages agricoles. Il est utilisé dans le cadre domestique et collectif où il est aussi une source d'AMPA. Blanchoud et al. (2007) ont démontré que le lessivage des sols urbains entraîne le glyphosate et l'AMPA, puis s'écoule pour majorité, directement dans les rivières à travers les réseaux séparatifs (France) contribuant ainsi à la pollution des eaux de surface. Connor et al. (2007) ont estimé que ce type d'eaux pluviales en zones urbaines contribue au flux de pesticide au moins autant que le lessivage des zones agricoles. Il semble que l'usage du glyphosate sur les voiries soit le principal contributeur en zone urbaine (Hanke et al., 2010), les applications domestiques étant peu exportées ($< 1\%$ de la dose appliquée) hors des jardins d'après Tang et al. (2015). Enfin Torstensson et al. (2005) ont démontré que l'entretien des voies ferrées était une source d'export non négligeable de glyphosate et d'AMPA.

Les composés de la famille des phosphonates sont les principales sources d'AMPA hors glyphosate (Grandcoin et al., 2017; Lesueur et al., 2005; Rott et al., 2018). Les phosphonates sont utilisés comme principe actif de nombreux détergents, l'AMPA est à la fois une impureté dans les formulations des détergents, et un sous-produit de dégradation des phosphonates. De fait, l'AMPA issu des phosphonates est exporté via les réseaux d'assainissement jusqu'aux stations d'épuration où il est peu retenu ou éliminé, puis est rejeté dans les cours d'eaux (Botta et al., 2009). Il n'est à priori pas possible de distinguer dans les stations d'épuration, l'AMPA issu des phosphonates et celui issu du glyphosate. L'importance de chaque source d'AMPA est méconnue, mais plusieurs études soulignent des concentrations en AMPA élevées dans les eaux brutes et traitées des stations d'épuration, ainsi

Etat de l'art - contexte

qu'une augmentation de la teneur en AMPA dans les cours d'eau après l'exhaure des stations d'épuration (Botta et al., 2012; Kolpin et al., 2006).

Dans les stations d'épuration, l'AMPA peut être stocké dans les boues, dégradé par le traitement, ou tout simplement rester dans la phase dissoute et traverser la station d'épuration.

Lorsqu'il atteint la rivière, l'AMPA est considéré comme stable dans l'eau, il est peu stocké dans les sédiments (Exterkoetter et al., 2019) et sa photodégradation est considérée comme nulle (Ascolani et al., 2014).

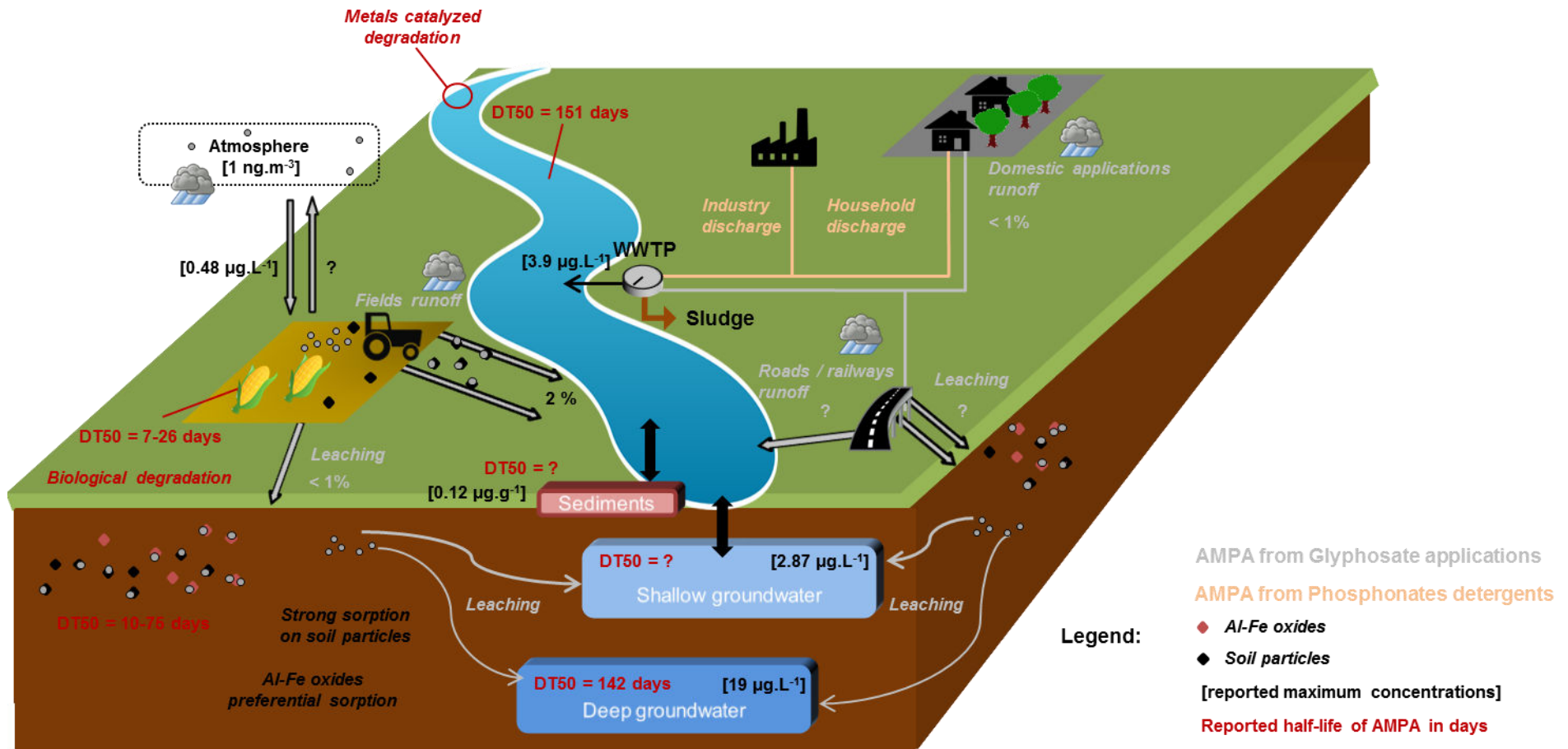


Figure 3 : AMPA dans les eaux naturelles, ses sources (glyphosate, phosphonates), son comportement et devenir environnemental. Issu de Grandcoin et al. (2017)

1.2. Herbicides, biocides et sous-produits dans les eaux usées

1.2.1. Généralités sur les biocides

Les biocides sont des substances ou des préparations servant à détruire ou repousser des organismes nuisibles par une action chimique ou biologique (ANSES, 2018). Les fabricants de ces substances déposent une demande d'autorisation de mise sur le marché, qui doit être approuvée par l'ANSES (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail). Cette dernière évalue les substances actives biocides et les adjuvants de la formulation dans un cadre réglementaire européen commun (Lex Europa, 2012).

Les biocides sont classés en quatre catégories :

- les désinfectants (hygiène humaine)
- les produits de protection (du bois, des matériaux de construction....),
- les produits de lutte contre les nuisibles (rodenticides, insecticides...),
- les autres biocides : fluides utilisés pour l'embaumement, produits antisalissure.

Comme il a été expliqué au 1.1.1, les biocides incluent les pesticides, qui eux même incluent les herbicides. Dans les faits, le terme biocide désigne en général une substance ayant un usage urbain, destinée au désherbage, à la protection des toitures, et des façades (Margot et al., 2015). C'est le cas du diuron, qui fut autorisé comme herbicide en France jusqu'en 2008, et désormais est utilisé en tant que biocide dans les enduits muraux (JORF, 2007c).

1.2.2. Etat des lieux des herbicides, biocides et leurs SPD dans les eaux usées

Les biocides, herbicides et leurs sous-produits sont retrouvés dans les eaux usées brutes, partout dans le monde (Margot et al., 2013). Les composés les plus fréquemment quantifiés sont l'atrazine, le diuron, le glyphosate et son métabolite l'AMPA. Parmi eux, l'AMPA est le composé présentant les plus fortes concentrations et fréquences de détection (quantifiée), suivi du glyphosate et du diuron (Figure 4).

Les herbicides et leurs sous-produits sont fréquemment retrouvés dans les eaux usées des pays industrialisés (Figure 4). Dans les eaux usées européennes, l'AMPA est un composé omniprésent dans les études où il est recherché. Il est détecté dans 86 à 100 % des échantillons et quantifié entre 0,64 et 19 µg/L. Le glyphosate, composé parent de l'AMPA, est également présent (43 à 100 % de

détection) mais dans des quantités nettement inférieures (0,3 – 1,1 µg/L) (Besnault et al., 2015; Botta et al., 2009; Gardner et al., 2013; Zgheib et al., 2012). Ce constat est répété aux Etats Unis dans une moindre mesure (Kolpin et al., 2006). Pour expliquer l'omniprésence de l'AMPA dans les eaux résiduaires, il faut souligner que le glyphosate est le premier composé vendu en France, en poids de substance active, puis le désherbage urbain au glyphosate, et enfin l'AMPA est un sous-produit et une impureté des détergents à base de phosphonates, (Grandcoin et al., 2017).

Le diuron a été retrouvé dans les eaux françaises, espagnoles, suisses, autrichiennes, coréennes et australiennes, à des concentrations comprises entre 0,07 – 0,37 µg/L. Les fréquences de détection du diuron sont comprises entre 77 et 100 %, démontrant que ce composé représente une contamination faible mais très répandue (Campo et al., 2013; Rippey et al., 2017; Zgheib et al., 2012).

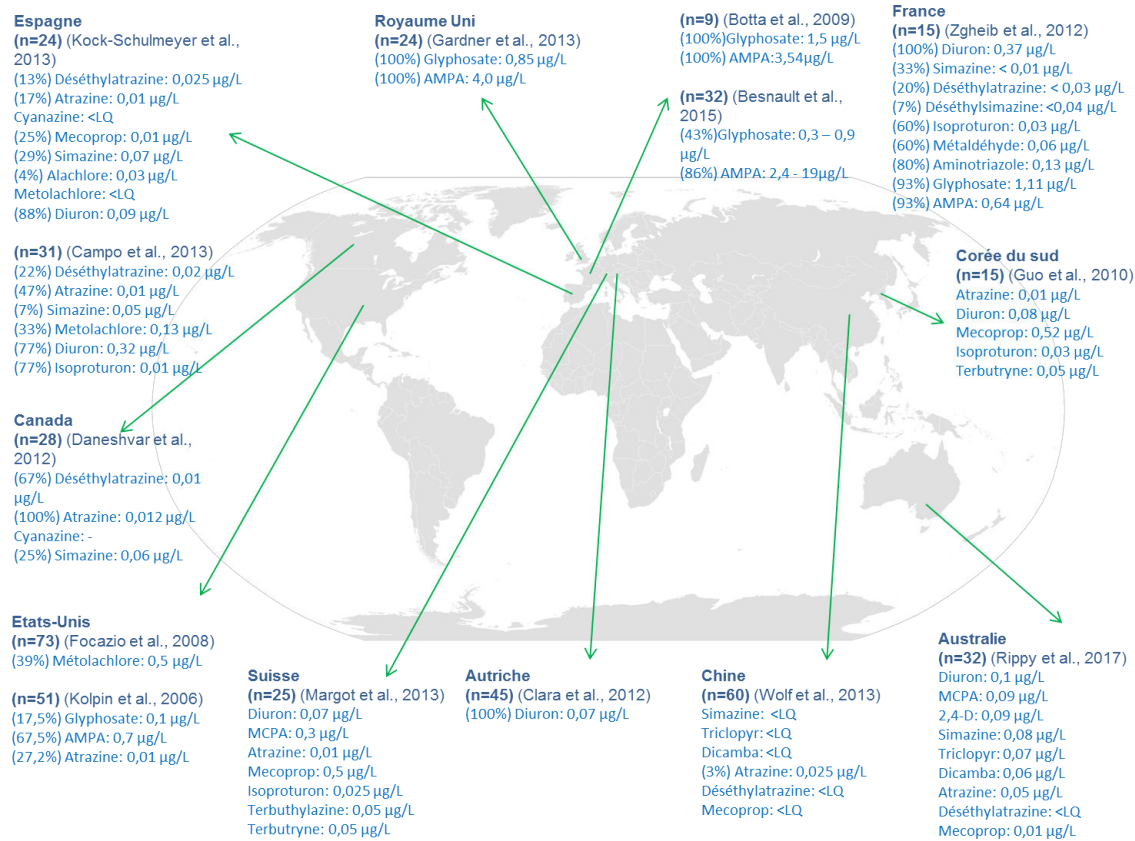


Figure 4: Occurrence des biocides, herbicides et sous-produits dans les eaux usées. La fréquence de détection est précisée lorsqu'elle est connue.

Comme la Figure 4 le suggère, la présence d'herbicides et de sous-produits dans les eaux usées est une problématique quasi-spécifique aux pays développés, où les infrastructures d'épuration sont la norme, et où l'usage des herbicides est un procédé répandu. Ceci n'exclut pas que les herbicides

soient présents dans les eaux usées des pays où l'assainissement n'est pas développé, mais le manque de données empêche toute conclusion en ce sens.

1.2.3. Devenir des herbicides, biocides et leurs SPD dans la filière de traitement

Les stations d'épuration ne sont pas des installations destinées à l'élimination des micropolluants, cependant certains auteurs ont rapporté l'élimination partielle d'herbicides et sous-produits au cours des traitements classiques d'épuration (digestion par boues activées et clarification).

Les rendements d'élimination rapportés en traitements classiques sont donc faibles, comme le démontrent les études successives de Martin Ruel et al. (2010) puis Martin Ruel et al. (2012) sur 7 stations d'épuration en France :

- Glyphosate, entre 0 et 30 %
- AMPA entre 0 et 30 %
- Simazine entre 0 et 30 %
- Atrazine entre 2 % et 30 %
- Isoproturon entre 0 et 30 %
- Diuron entre 18 % et 30 %

Margot et al. (2015) ont rédigé une revue de la littérature concernant l'élimination des herbicides et sous-produits dans les eaux usées. Les données qu'ils ont recueillies confirment la tendance à une faible élimination sans traitement tertiaire :

- Élimination typique de l'atrazine 23 % (Loos et al., 2013; Margot et al., 2013)
- AMPA 0 % (Gardner et al., 2013, 2012)
- Diuron 33 % (Loos et al., 2013; Singer et al., 2010)
- Glyphosate 30 % (Gardner et al., 2013, 2012)
- MCPA 28 % (Loos et al., 2013)
- Mecoprop 25 % (Margot et al., 2013; Singer et al., 2010)
- Terbutylazine 24 % (Singer et al., 2010)
- Terbutryne 60 % (Margot et al., 2013; Singer et al., 2010)

D'autres auteurs confirment ponctuellement ces faibles rendements, 10 à 17 % d'abattement du glyphosate avec un temps de contact de 72 h (Birsa et al., 2018). Campo et al. (2013), ont obtenu un

abattement nul ou négatif pour de nombreux herbicides et sous-produits (atrazine désisopropyl et déséthyl ; diuron ; isoproturon ; propazine ; terbuthylazine et hydroxy-terbuthylazine), et compris entre 0 et 25 % pour l'atrazine, le métolachlore, la simazine et le terbuméton (16 stations d'épuration suivies par des bilans 24 h lors de deux campagnes en 2010 et 2011). Le benzotriazole est l'un des rares herbicides qui soit éliminé par l'étape de digestion par les boues activées (62 - 66 % ; Bourgin et al., 2018).

Au regard de la faiblesse des procédés classiques, les traitements tertiaires qui équipent certaines stations d'épuration ont donné de bons résultats pour éliminer les herbicides. Les procédés les plus fréquemment rencontrés sont basés sur l'oxydation avancée (ozonation, plus rarement photolyse) ou l'adsorption des micropolluants (J. M. Choubert et al., 2011).

Certains auteurs ont réussi à recycler des déchets industriels pour éliminer le glyphosate dans les eaux usées, comme c'est le cas de Ramrakhiani et al. (2019), qui ont adsorbé le glyphosate sur des boues de tannerie, avec un rendement d'élimination de 26 à 92 % sur des eaux résiduaires reconstituées. Sur le même principe, Hu et al. (2011) ont réussi l'adsorption du glyphosate sur des résidus industriels à base de boues issues du traitement de l'aluminium. Le procédé est efficace pour éliminer 92 % de l'herbicide à pH acide (4,3) en présence de polymère Magnafloc LT25, l'augmentation du pH décroît sensiblement l'efficacité de l'adsorption, pour atteindre 65 % d'élimination à pH 9. Enfin d'après Birsa et al. (2018), l'utilisation de d'oxydes de céramiques dans l'étape de digestion biologique des boues augmente l'élimination du glyphosate grâce au phénomène de sorption de l'herbicide sur les oxydes. Les auteurs n'ont pas pu déterminer si la sorption facilitait la biodégradation du glyphosate ou si elle n'était qu'un phénomène de stockage sur les oxydes.

L'adsorption sur charbon actif est également un procédé efficace sur l'atrazine (>90 %), le diuron (>90 %) même avec un charbon âgé (186 jours-32 m³ d'eau par kg de charbon en grain), et dans une moindre mesure l'AMPA, le glyphosate et l'isoproturon (Besnault et al., 2015).

Mailler et al. (2014) ont utilisé un lit de charbon fluidisé (CarboPlus®) pour traiter les effluents de station d'épuration. Ils ont ainsi éliminé entre 72 et 80 % de la charge totale en micropolluants, avec une efficacité importante sur les herbicides : 55 % d'élimination de l'atrazine ; diuron 85 % ; isoproturon 62 %. Plus tard la même technologie de lit de charbon fluidisé, associée à une étape préliminaire de biofiltration, a pu éliminer plus de 60% de la charge totale en micropolluants, avec des performances intéressantes pour les herbicides et sous-produits : AMPA 65-70 % ; diuron 85-90 % ; glyphosate 100 %.

L'ozonation des eaux usées traitées a démontré son efficacité sur une partie des herbicides d'après Choubert et al. (2012) dans leur revue des expérimentations menées à l'IRSTEA pour le projet AMPERES (Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles). Besnault et al. (2015) ont pu ensuite démontrer que l'ozone seul à 5 g/m^3 avec un temps de contact de trois minutes oxyde de 30 à 70 % de l'atrazine et de l'AMPA, ainsi que plus de 90 % du diuron. Plus tard, Mathon, (2016) confirmera l'efficacité de l'ozone sur le diuron mais pas sur l'atrazine (résultats non communiqués), en atteignant 68 à 98 % d'abattement du diuron dans les eaux résiduaires.

La benzotriazole et le mecoprop répondent également à l'ozonation, surtout lorsqu'elle suit une étape de digestion par boues activées, avec respectivement de 52 à 97 % et 56 à 91 % d'élimination (Bourgin et al., 2018).

Les stations d'épuration sont parfois équipées de lagunes ou de zones de rejets végétalisées, où l'eau traitée séjourne entre 1 et 10 jours avant son rejet dans les cours d'eaux. Ces installations ont déjà montré une utilité dans le traitement des micropolluants (Schuehmacher et al., 2014). Durant la période de séjour dans la lagune, la photolyse des micropolluants peut avoir lieu grâce au rayonnement solaire, comme c'est le cas pour la simazine, qui a une demi vie de 0,08 h en photolyse directe, et l'isoproturon dont la demi vie est estimée à 2,5 h (Mathon et al., 2016). D'autres composés sont plus stables, comme le diuron qui a une demi-vie de 521 h dans les mêmes conditions.

1.3. Etat des lieux des connaissances sur l'impact environnemental des herbicides et SPD

1.3.1. Occurrence dans les ressources en eau

De nombreux programmes de surveillance de par le monde ont cherché à faire localement l'état des lieux de la contamination en herbicides et parfois en sous-produits. De l'échelle internationale à la Bretagne, cette partie présente les relevés d'occurrence dans les eaux de surface et souterraines établis par les programmes de recherche et de surveillance institutionnelle.

Débutons par le célèbre glyphosate, Battaglin et al. (2014) dans une vaste étude d'occurrence sur le tout le territoire des Etats-Unis d'Amérique ont démontré l'omniprésence du glyphosate et de l'AMPA dans les eaux de surface. En effet, le glyphosate est détecté dans 53 % des 1 508 rivières/ruisseaux échantillonnés, 53 % des 318 fleuves, et seulement 6 % des 1 171 eaux souterraines pour des concentrations médianes de 0,03 ; 0,03 et <0,02 µg/L respectivement. L'AMPA, son sous-produit, est encore plus présent, avec 72 % de fréquence de détection dans les rivières/ruisseaux échantillonnés, 89 % des fleuves, et 14 % des eaux souterraines pour des concentrations médianes de 0,20 ; 0,22 et <0,02 µg/L respectivement. En Argentine, dans un bassin versant agricole, Aparicio et al. (2013) ont trouvé le glyphosate et l'AMPA dans seulement 12 et 15 % respectivement des 132 échantillons collectés avec des concentrations moyennes de 0,1 et 0,04 µg/L respectivement. Ces auteurs pointent néanmoins le stockage important du glyphosate et de l'AMPA dans les sédiments des rivières étudiées avec 66 et 89 % respectivement de fréquence de détection.

L'occurrence des composés de la famille des chloroacétamides et des triazines a été étudiée par l'agence de protection de l'environnement aux USA (EPA, 2006). Jusqu'à 35 herbicides et sous-produits ont été détectés dans les 12 ressources échantillonnées. Les sous-produits les plus quantifiés et dans les plus grandes quantités sont : le métolachlore ESA (FD 67 % - $C_{\text{médiane}}$ 441 ng/L) ; le métolachlore OXA (FD 92 % - $C_{\text{médiane}}$ 61 ng/L) ; l'alachlore ESA (FD 17 % - $C_{\text{médiane}}$ 673 ng/L) ; l'acétochlore ESA (FD 25 % - $C_{\text{médiane}}$ 560 ng/L) ; acétochlore OXA (FD 100 % - $C_{\text{médiane}}$ 57 ng/L).

Les herbicides les plus fréquemment quantifiés sont l'atrazine (FD 100 %), la simazine (FD 92 %), le métolachlore (FD 100 %), et l'alachlore (FD 67 %). Les concentrations médianes des herbicides sont cependant nettement plus faibles que celles de leurs sous-produits, elles sont comprises entre 7 et 84 ng/L.

Dans un pays grand consommateur de pesticides qu'est la Chine, les herbicides sont omniprésents dans les eaux de surface. C'est le constat que font Peng et al. (2018) dans le delta du fleuve Yangtze (Chine). Ils ont quantifié six herbicides et sous-produits dans tous les sites suivis malgré la grande

dispersion spatiale des stations. Ces composés sont l'isoproturon, l'atrazine, l'hydroxyatrazine, la terbutryne, le métolachlore et le diuron. Leurs concentrations moyennes respectives sont de 187 ng/L ; 191 ng/L ; 277 ng/L ; 162 ng/L ; 54 ng/L ; 26 ng/L. L'étude ne suivait pas le glyphosate et l'AMPA, peut-être parce que l'atrazine est encore autorisée en Chine pour le désherbage des cultures, mission que le glyphosate assure dans les contextes où l'atrazine est interdite.

Dans les eaux souterraines de cette même région, Kong et al. (2016) rapportent de relativement faibles pollutions des eaux souterraines avec un maximum de 57 ng/L pour l'atrazine, 373 ng/L pour le diuron 33 ng/L pour l'isoproturon. Le glyphosate et les sous-produits d'herbicides n'ont pas été recherchés.

En Europe, le glyphosate et l'AMPA font aussi partie des principales molécules retrouvées dans les ressources en eau. Une étude suisse a démontré que les eaux souterraines karstiques sont vulnérables vis-à-vis du glyphosate, qui y est retrouvé en faibles quantités entre 0,01 et 0,03 µg/L ; il en va de même pour l'AMPA quantifié entre 0,02 et 0,65 µg/L en fonction du site suivi (Poiger et al., 2016). Cette même étude compare les niveaux de contamination des eaux, il est supérieur pour les eaux de surface, le glyphosate et l'AMPA étant détectés dans 93 et 95 % des échantillons prélevés. Les concentrations sont également supérieures avec des concentrations moyennes de 0,11 et 0,20 µg/L respectivement.

Une étude pan-européenne de 2010 a classé les polluants organiques les plus retrouvés dans les eaux souterraines, et les herbicides et leurs sous-produits y tiennent une place de choix : 4^e Atrazine (FD 56%; Concentration max 253 ng/L), 5^e Déséthylatrazine (FD 55%; C_{max} 487 ng/L), 7^e Déséthylterbutylazine (FD 49%; C_{max} 266 ng/L), 9^e Simazine (FD 43%; C_{max} 127 ng/L), 10^e Carbamazépine (FD 42%; C_{max} 390 ng/L) (Loos et al., 2010). Il faut cependant signaler que le glyphosate et l'AMPA n'ont pas été recherchés dans cette étude.

La situation en France est assez similaire à ce qui a pu être observé de par le monde, à savoir que de nombreux herbicides et sous-produits quantifiés dans les eaux de surfaces avec une contamination moindre des ressources souterraines. Le Commissariat général au développement durable (2015), a établi la liste des composés les plus retrouvés dans les cours d'eaux de 2009 à 2013. Par ordre de fréquence de détection décroissante l'on trouve l'AMPA (SPD), le glyphosate (herbicide), l'atrazine déséthyl (SPD), l'hydroxyatrazine (SPD), le métolachlore (herbicide), la déséthyl deisopropylatrazine (SPD), le boscalid (fongicide), le chlortoluron (herbicide), l'isoproturon (herbicide), l'atrazine (herbicide), la bentazone (herbicide), le métazachlore (herbicide), le diuron (herbicide puis biocide), et enfin l'imidaclopride (insecticide).

Etat de l'art - contexte

Les eaux souterraines sont globalement moins polluées, avec en 2014 une concentration totale médiane de 2,02 µg/L toutes substances phytosanitaires confondues sur plus de 2000 stations échantillonnées (<https://www.data-pesticides.fr/>). Ce sont les chloroacétamides et leurs sous-produits (famille du métolachlore etc.) qui sont les polluants les plus abondants dans l'eau souterraine.

Enfin la situation bretonne vis-à-vis des herbicides est très bien suivie, grâce à la présence de réseaux de surveillances tels que CORPEP, et à un maillage fin du territoire par les DREAL. Toutes les données de surveillance publiques sont centralisées par l'observatoire de l'eau en Bretagne, qui propose ainsi des tableaux de bords interactifs accompagnés de statistiques descriptives (<http://www.observatoire-eau-bretagne.fr/Tableaux-de-bord-interactifs>).

En 2017, c'est l'AMPA qui est la molécule la plus quantifiée dans les eaux de surface de la région Bretagne (FD 76 %), puis l'atrazine déséthyl (FD 60 %), le glyphosate (FD 44 %), le métolachlore (FD 41 %) et l'hydroxyatrazine (FD 35 %). Toutes ces molécules sont des herbicides ou en sont issues. Leurs concentrations moyennes respectives sont de : AMPA 0,45 µg/L ; atrazine déséthyl 0,02 µg/L ; glyphosate 0,19 µg/L ; métolachlore 0,14 µg/L ; hydroxyatrazine 0,03 µg/L. Comme le contexte historique pouvait le laisser penser, les résidus d'atrazine, malgré leur présence régulière, sont présents en quantités inférieures aux composés encore sur le marché (glyphosate/métolachlore) ou leurs sous-produits (AMPA).

L'observatoire de l'eau ne détaille pas les teneurs en pesticides dans les eaux souterraines mais précise que les ressources bretonnes sont en bon état selon les critères du SDAGE vis-à-vis des pesticides.

1.3.2. Contribution des rejets de station d'épuration dans la contamination d'un bassin versant

La présence d'herbicides et de leurs sous-produits dans les eaux résiduaires est un fait avéré par de nombreuses études (voir 1.2.2). Les composés qui y sont détectés sont peu nombreux, car les recherches ciblent principalement les molécules les plus vendues, ou dont le spectre d'utilisation large en fait un candidat intéressant à étudier, comme c'est le cas du glyphosate ou de l'atrazine. La contribution au flux de pollution en herbicides et sous-produits sortant des stations d'épuration est un thème de recherche nouveau. Son exploration permet d'estimer les flux de pollution attribuables aux différentes activités anthropiques, et donc d'agir sur les sources.

Heeb et al. (2012) ont démontré dans une vaste étude autour de la mégapole Pékinoise, que les exhaures de station d'épuration représentent une source non négligeable d'herbicides dans les eaux de surface. En effet, les flux d'atrazine issus des stations d'épuration sont compris entre 0,3 et 3,4 kg/an (6 stations) tandis que les flux d'origine agricole sont compris entre 11,0 et 23,1 kg/an (2 affluents). Pour son sous-produit la déséthyl atrazine, les flux annuels sortant de station d'épuration sont compris entre 0,7 et 1,8 kg/an contre 18 à 40 kg/an dans la rivière (agricole + urbain). Le flux de diuron sortant des stations d'épuration est compris entre 1,0 et 1,8 kg/an contre 21 kg/an dans la rivière.

En Espagne, Köck-Schulmeyer et al. (2011) ont estimé l'impact d'un effluent de station d'épuration sur la qualité de l'eau d'un cours d'eau. Parmi les 131 composés étudiés, 8 herbicides ont été suivis : atrazine, diuron, isoproturon, simazine, terbuthylazine, 2,4-D, mecoprop et propanil. Les auteurs ont choisi d'exprimer les flux en pourcentage et de comparer l'exhaure de station avec le cours d'eau en amont (Figure 5). Le diuron, le 2,4-D, la terbuthylazine et le mecoprop sont majoritairement issus de l'effluent, avec plus de 80 % du flux total. En revanche, l'isoproturon et le propanil sont issus à 100 % et 80 % respectivement de la lixiviation des sols et sont présents dans le cours d'eau avant la station d'épuration.

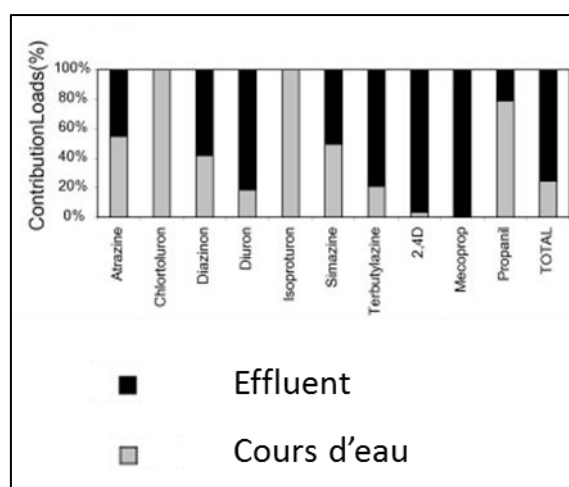


Figure 5 : Contribution relative d'un effluent de station d'épuration dans la rivière Llobregat (Espagne). Adapté de Köck-Schulmeyer et al. (2011).

Lorsque l'on s'intéresse au glyphosate et à l'AMPA, de nombreux auteurs ont démontré que les eaux résiduaires en sont une source majeure, particulièrement dans le contexte français où le recours aux OGM tolérant le glyphosate est interdit, contrairement aux pratiques nord-américaines (Van Stempvoort et al., 2014).

Blanchoud et al. (2007) ont calculé que l'export annuel de glyphosate dans le bassin de la Marne (France) est de 134 kg/an, et qu'il est exporté via les stations d'épuration et les eaux pluviales (sans distinction). Toujours en région parisienne Botta et al. (2009) ont ensuite démontré que les applications non-agricoles du glyphosate représentent le contributeur majeur au flux d'herbicide dans les cours d'eau. Deux cas de figures ont été décrits : lors des évènements pluvieux, le glyphosate passe par les réservoirs d'orage et est exporté directement vers les rivières sans passer par la station d'épuration. Lors des périodes sèches, il est retrouvé en faibles quantités dans les eaux usées brutes (quelques µg/L). Hanke et al. (2010) confirment ce constat et insistent sur le fait que l'occurrence du glyphosate dans les cours d'eau ne peut être expliquée par les seuls lessivages de sols agricoles. Selon eux, lors des évènements pluvieux, la somme des apports venus de la station d'épuration, des réservoirs d'orage et des réseaux séparatifs d'égouts contribue pour 60 % à la charge totale en glyphosate dans la rivière suisse étudiée.

Pour l'AMPA, le comportement dans les eaux résiduaires est sensiblement différent. L'AMPA est retrouvée dans les eaux pluviales, les eaux usées brutes et traitées, avec une prépondérance dans les eaux brutes. Les concentrations d'AMPA augmentent dans les effluents bruts aux heures d'activités domestiques, ce qui relie l'AMPA aux détergents. Toujours selon Botta et al. (2009), la plus grande partie de l'AMPA n'est pas éliminée par la station d'épuration et va vers le cours d'eau récepteur. Puis, des résultats similaires ont été obtenus par Poiger et al. (2016), qui ont suivi les rejets d'une station d'épuration desservant 32 000 habitants entre 2006 et 2013. En analysant 186 échantillons d'eaux résiduaires, ils ont démontré que la station avait un impact significatif (20 à 90 % de la charge totale) sur la concentration en glyphosate et en AMPA du cours d'eau récepteur dans 58 % des situations analysées.

1.4. Traitements des herbicides/biocides et SPD pour la production d'eau potable

1.4.1. Généralités sur les filières de traitements (eau de surface et eau souterraine)

Les eaux de surface et les eaux souterraines présentent des caractéristiques de composition et de pollution variables, ainsi qu'un environnement typique (sols, activités anthropiques...). Les filières de traitement de l'eau sont donc localement adaptées à chaque ressource.

Les traitements peuvent être classés en deux catégories : les procédés physiques d'élimination (rétention), et les procédés de transformation (dégradation).

De manière non exhaustive, les procédés d'élimination par rétention sont la clarification (coagulation-floculation), la filtration sur sable, l'adsorption sur charbon actif en grain ou en poudre et la filtration membranaire. Les procédés d'élimination par dégradation sont l'ozonation, la chloration, la photolyse par le rayonnement UV, et les procédés d'oxydation avancée (procédés Fenton, oxydation catalytique...) (Figure 6).

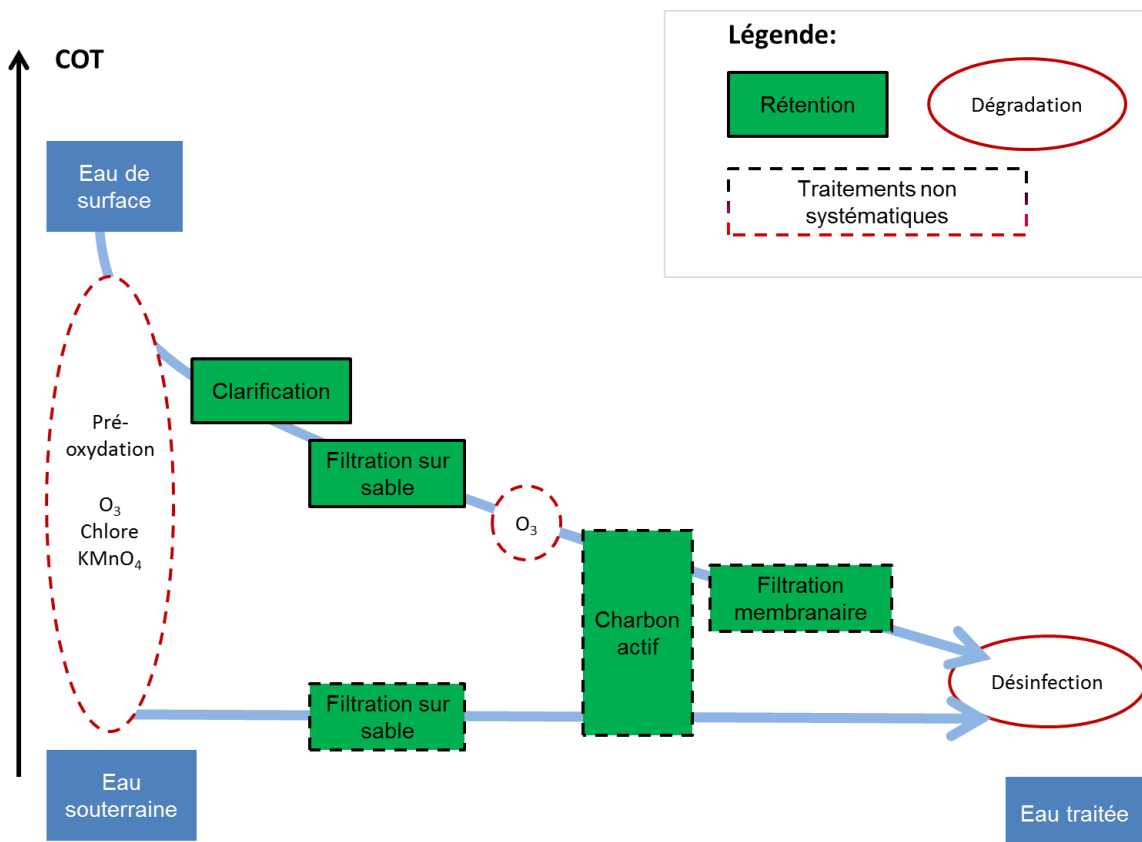


Figure 6: Procédés de traitement de l'eau typiques, en fonction de la ressource. Adaptée de Mompelat (2011). COT : carbone organique total ; O₃ : ozone ; KMnO₄ : permanganate de potassium

L'étape de pré-oxydation permet d'éliminer, dans les eaux de surface, une partie de la turbidité, de la couleur, de la matière organique ainsi que des microalgues, de l'ammonium, puis d'améliorer l'efficacité de l'étape de clarification qui suit. Lorsque la pré-oxydation est appliquée sur une eau souterraine, l'objet principal est l'élimination du fer ou du manganèse (Degrémont, 2005).

L'étape de clarification (coagulation-floculation) permet l'abattement du carbone organique total qui est présent en grande quantité dans les eaux de surface (2 à 10 mg/L Ghoochani et al., 2013; Thurman, 1985), ainsi que la diminution de la concentration en particules et matières en suspension. Cette étape élimine également les composés adsorbables sur la matière organique, dont l'AMPA et le glyphosate (Anjou Recherche, 2007; Gasperi et al., 2012).

La filtration sur sable permet de parfaire l'élimination des particules, de fixer les microorganismes nécessaires à compléter la nitrification (élimination de l'ammonium). Ce procédé n'est pas destiné à l'élimination des micropolluants (Legube, 2015). Cependant, Verstraeten et al. (2002) rapportent que la filtration sur sable peut avoir un effet positif sur l'élimination des triazines, chloroacétamides (herbicides) et de leurs sous-produits.

Puis, l'ozonation (ou inter-ozonation) des eaux ayant été filtrées sur sable est fréquemment employée sur les eaux de surface, pour l'élimination des nitrites, du fer, du manganèse, la désinfection, ainsi que la modification de la matière organique résiduelle. Ceci réduit le potentiel de formation de sous-produits de chloration (Li et al. 2017 ; Legube, 2015). Enfin, l'ozonation permet l'oxydation partielle à totale des micropolluants organiques (pesticides, résidus pharmaceutiques...), conduisant à la réduction de leur toxicité (Brunner et al., 2019).

L'adsorption sur charbon actif est un traitement dit d'affinage, permettant l'élimination des micropolluants à l'état de trace (Jönsson et al., 2013; Kovalova et al., 2013; Mailler et al., 2014), et des matières organiques réfractaires à la clarification/oxydation (Oriol et al., 2013). Le charbon actif permet également l'amélioration des qualités organoleptiques de l'eau.

La filtration membranaire en affinage, microfiltration (500 µm), ultrafiltration (200 µm) et nanofiltration (0,01 – 0,001 µm), sont des procédés utilisés en traitement des eaux douces. Il s'agit de filtrations à très bas seuil de coupure, retenant les composés organiques (Radjenović et al., 2008), minéraux, et les micro-organismes (Giorno et al., 2015). En France d'après Legube (2015), l'ultrafiltration est appliquée sur 40 à 50 % des eaux souterraines.

Enfin la désinfection des eaux traitées est obligatoire en France (JORF, 2007a), pour assurer l'innocuité de l'eau jusqu'au consommateur.

1.4.2. Performances des filières actuelles pour l'élimination des herbicides et SPD

Cette partie présente l'efficacité des traitements de potabilisation vis-à-vis des herbicides et de leurs sous-produits. Les performances d'élimination, rapportées par les chercheurs et les institutions, sont décrites à travers les traitements classiques tels que l'ozonation, l'adsorption sur charbon actif, et la clarification, mais également à travers des procédés moins répandus tels que les procédés d'oxydation avancée, souvent expérimentaux.

1.4.2.1. Clarification

La clarification n'est pas un procédé de traitement ayant pour objet l'élimination des herbicides et de leurs sous-produits. Cependant plusieurs auteurs rapportent une élimination partielle lors de l'étape de clarification. Le composé le mieux éliminé est le glyphosate, avec 46 à 98 % d'abattement selon les auteurs et les conditions. Le glyphosate forme des sels insolubles lors de l'ajout de chlorure ferrique dans les eaux (Mohsen Nourouzi et al., 2012), il est également adsorbable sur la matière organique susceptible de sédimenter lors de la clarification (Candela et al., 2010; Kjær et al., 2011a). Les chloroacétamides et les sulfonilurées sont très peu éliminés en clarification (<10 %), ce qui peut être expliqué par leurs caractéristiques hydrophiles ou leur forme ionisée dans les eaux (Meffe and de Bustamante, 2014; Stackelberg et al., 2007).

Tableau 6 : Efficacité des traitements en clarification, vis-à-vis des herbicides et leurs sous-produits.

Composé	Abattement	Référence
2,4-D	40-60 %	(Nam et al., 2014)
Chlorsulfuron		
Metsulfuron-methyl		
Chlorimuron-ethyl	< 10 %	(Wang et al., 2015)
Halosulfuron-methyl		
Triflousulfuron-methyl		
Glyphosate	89-98 %	(Silva et al., 2018)
	46-67%	(Mohsen Nourouzi et al., 2012)
Metolachlor	25-75 %	(Stackelberg et al., 2007)
Alachlore, métolachlore, acétochlore, et leurs sous-produits	< 10 %	(Hladik et al., 2005)
Atrazine	32%	
Metribuzine	41%	(Shabeer et al., 2014)
Pendimethaline	18%	

1.4.2.2. Procédés d'oxydation

Les procédés d'oxydation consistent à attaquer chimiquement ou physiquement les molécules à éliminer. Ces procédés sont particulièrement adaptés pour l'élimination des herbicides et, plus généralement, des micropolluants organiques (Mathon, 2016). Les techniques existantes sont séparées en deux catégories :

- les procédés d'oxydation « avancée », basés sur des combinaisons de techniques, incluant les procédés d'oxydation chimique en phase homogène (Fenton, peroxonation), les procédés photocatalytiques en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , Fenton/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) et hétérogène (UV/TiO_2), les procédés d'oxydation sonochimique (à base d'ultrasons), les procédés d'oxydation électrochimique (oxydation anodique directe ou indirecte) (Zaviska et al., 2009).
- les procédés d'oxydation « classiques », incluant les autres traitements oxydants, tels que l'ozonation, la chloration, la photolyse par les UV...

Le Tableau 7 présente l'efficacité des procédés d'oxydation avancée quant à l'élimination des herbicides et de leurs sous-produits. Les herbicides de tous types sont étudiés mais les seuls sous-produits étudiés sont l'AMPA, la déséthylatrazine, déséthyl-deisopropylatrazine, et la 3,4-dichloroaniline.

Les rendements d'abattement pour les procédés de peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) sur les herbicides de tous types sont élevés (70 – 100 %), sauf pour l'isoproturon (5 %) (Ormad et al., 2010). Dans les mêmes conditions, l'efficacité est moindre sur les sous-produits, avec 10 % d'élimination pour la déséthylatrazine et 45 % pour la 3,4-dichloroaniline (Ormad et al., 2010) ; seul l'AMPA est éliminé entre 85 et 97 % par la peroxonation (Jönsson et al., 2013).

Les procédés de photocatalyse en traitement de l'eau sont fréquemment basés sur l'usage d'un catalyseur à base de dioxyde de titane (TiO_2) car ce matériau est inerte, peu coûteux et compatible avec les photons solaires (Zaviska et al., 2009). Le catalyseur est photo-excité par les UV, et forme ainsi des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs, sur lesquels les molécules d'eau peuvent être réduites ou oxydées pour former des espèces radicalaires. Ce sont ensuite les espèces radicalaires qui vont oxyder les micropolluants présents dans l'eau (Hoigne and Bader, 1983; Mathon et al., 2016). Les rendements d'abattement des procédés de photocatalyse sont élevés (60 – 100 %) sur toutes les familles d'herbicides, sauf sur le métazachlore (21 %) (Solís et al., 2017).

Les procédés mêlant la catalyse sans excitation par rayonnement (TiO_2), et espèce oxydante (O_3 ou H_2O_2) présentent des rendements d'abattement moins satisfaisants, particulièrement lorsque l'ozone est utilisé avec le dioxyde de titane (10 à 40 % d'élimination) (Ormad et al., 2010).

La photolyse peut être combinée avec une espèce oxydante (UV/ O_3 ou UV H_2O_2). L'abattement est important pour des molécules telles que le diuron (70 - 99 % ; Besnault et al., 2015; Solís et al., 2016), la carbétamide (100 % ; Mansour et al., 1992), et le mécoprop (100 % ; Solís et al., 2016). L'abattement est modéré pour l'atrazine (30 - 70 % ; Besnault et al., 2015) et son sous-produit la déséthyl-deisopropylatrazine (50 % ; Sichel et al., 2011), ainsi que pour le glyphosate (30 – 80 % ; Besnault et al., 2015; Vidal et al., 2015) et l'AMPA (30 – 70 % ; Besnault et al., 2015). L'herbicide bentazone en revanche n'est que peu dégradé par le traitement UV/ H_2O_2 (9 % ; Mir et al., 2014).

Enfin, le procédé Fenton est un mode d'oxydation radicalaire consistant à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques (en général à base de Fer), pour créer des espèces radicalaires très réactives vis-à-vis des micropolluants organiques (Lin and Lo, 1997). Le procédé Fenton a été décliné sous de nombreuses formes, avec des couplages à l'électrochimie et à la photolyse. Les performances des procédés Fenton sont remarquables pour l'élimination de tous types d'herbicides (Tableau 7). Les chloroacétamides sont éliminés avec plus de 90 % d'efficacité (Fu et al., 2019; Lizama-Bahena et al., 2015; Souza et al., 2013). Le glyphosate est entièrement éliminé par le procédé photo-Fenton (Souza et al., 2013), tandis que les herbicides type-phénoxy sont moins bien traités (60 – 100 % ; Jiménez et al., 2011; MacAdam and Parsons, 2009; Sanchis et al., 2013; Seck et al., 2012). L'atrazine est éliminée par le procédé Fenton seul (90 – 100 % ; Barreiro et al., 2007; Lizama-Bahena et al., 2015), il n'est donc pas surprenant que l'atrazine et la bentazone soient aussi éliminées par le procédé électro-Fenton (> 90 % ; Barreiro et al., 2007). La simazine dans des conditions similaires n'est que peu dégradée (32 % ; Catalkaya and Kargi, 2009).

Tableau 7 : Efficacité des traitements en procédés d'oxydation avancé, vis-à-vis des herbicides et de leurs sous-produits.

Famille	Composé	Abattement (%)	Procédé d'oxydation avancée
Chloroacétamides	Acétochlore	100 ^f 91 ^p 95 - 99 ^q	O ₃ /H ₂ O ₂ Photo-Fenton UV/TiO ₂
SPD	Hydroxyacétochlore		
Chloroacétamides	Alachlore	> 99 ^s 10 ^t > 90 ^f > 90 ^f > 90 ^f > 90 ^f	O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ /TiO ₂ Fenton Electro-Fenton Peroxi-coagulation Photoperoxy-coagulation
SPD	Alachlore ESA/OXA		
SPD	Hydroxylalachlore		
SPD	Dimétachlore		
Chloroacétamides	Métazachlore	21 ^d	UV/TiO ₂
Chloroacétamides	Metolachlore	> 90 ^t 20 ^t > 99 ^j 88 ^k 95 - 99 ^q	O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ /TiO ₂ Photo-Fenton UV/TiO ₂
SPD	Metolachlore ESA/OXA		
SPD	Hydroxymétolachlore		
Triazoles	Amitrole		
Phosphonates	Glyphosate	98 - 99 ^a 30 - 70 ^c 80 ^d 100 ^l 100 ^m	O ₃ /H ₂ O ₂ UV/H ₂ O ₂ Photo-Fenton UV/TiO ₂
SPD	AMPA	85 - 97 ^a > 90 ^c 30 - 70 ^c < 30 ^c	O ₃ /H ₂ O ₂ UV/H ₂ O ₂ UV/O ₃
Phénoxy	MCPA	60 - 80 ^u > 90 ^v 100 ⁿ 100 ^o	Fenton
Phénoxy	Mecoprop	60 - 80 ^u > 90 ^v 100 ⁿ 100 ^o 100 ^x 100 ^{a'} 100 ^{a'}	Fenton UV/H ₂ O ₂ Photo-Fenton UV/TiO ₂
Phénoxy	2,4-D	60 - 80 ^u > 90 ^v 100 ⁿ 100 ^o	Fenton Photo-Fenton UV/TiO ₂

Etat de l'art - contexte

Famille	Composé	Abattement (%)	Procédé d'oxydation avancée
(Di/Tri)-azines	Atrazine	70 - 90 ^c > 90 ^c 30 - 70 ^c > 95 ^g > 90 ^f 100 ^h > 90 ^f 81 - 97 ⁱ	O ₃ /H ₂ O ₂ UV/H ₂ O ₂ UV/O ₃ Electro-oxidation (Ti/IrO ₂) Fenton Electro-Fenton Peroxi-coagulation
SPD	DEA (déséthylatrazine)	15 ^z 10 ^z 100 ^{b'}	O ₃ /TiO ₂ O ₃ /H ₂ O ₂ H ₂ O ₂ /TiO ₂
SPD	DEDIA (desethyl-deisopropylatrazine)	50 ^y	UV/H ₂ O ₂
SPD	DIA (deisopropylatrazine)		
SPD	Hydroxyatrazine		
(Di/Tri)-azines	Bentazone	9 ^{g'} 60 ^{g'} 93 ^{g'} 92 ^f	UV/H ₂ O ₂ UV/TiO ₂ H ₂ O ₂ /TiO ₂ Electro-Fenton
(Di/Tri)-azines	Chloridazone		
(Di/Tri)-azines	Simazine	10 ^z 15 ^z 32 ^{e'}	O ₃ /TiO ₂ O ₃ /H ₂ O ₂ Fenton
(Di/Tri)-azines	Propazine	15 ^z 10 ^z	O ₃ /TiO ₂ O ₃ /H ₂ O ₂
Phénylurées	Diuron	> 90 ^c 15 ^z > 90 ^c 70 - 90 ^c > 99 ^x > 90 ^w	O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ /TiO ₂ UV/H ₂ O ₂ UV/O ₃ Photocatalyse
SPD	3,4-DCA	40 ^z 45 ^z	O ₃ /TiO ₂ O ₃ /H ₂ O ₂
SPD	DCPMU		
Phénylurées	Isoproturon	15 ^z 5 ^z > 90 ^w	O ₃ /TiO ₂ O ₃ /H ₂ O ₂ Photocatalyse
Carbamates	Carbetamide	100 ^c 100 ^{c'}	UV/H ₂ O ₂ UV/TiO ₂
Benzofuranes	Ethofumesate	70 ^d	UV/TiO ₂

Notes : SPD : sous-produit de dégradation ; **a** (Jönsson et al., 2013) ; **b** (Hladik et al., 2005) ; **c** (Besnault et al., 2015) ; **d** (Vidal et al., 2015) ; **e** (Brosillon et al., 2006) ; **f** (Lizama-Bahena et al., 2015) ; **g** (Zaviska et al., 2009) ; **h** (Barreiro et al., 2007) ; **i** (Oturán et al., 2012) ; **j** (Huston and Pignatello, 1999) ; **k** (Sakkas et al., 2004) ; **l** (Souza et al., 2013) ; **m** (Echavía et al., 2009) ; **n** (Jiménez et al., 2011) ; **o** (Seck et al., 2012) ; **p** (Fu et al., 2019) ; **q** (H. Yang et al., 2015) ; **r** (Kene and Kurnik, 2004) ; **s** (Z. Liu et al., 2018) ; **t** (Liu et al., 2017) ; **u** (Sanchis et al., 2013) ; **v** (MacAdam and Parsons, 2009) ; **w** (Fenoll et al., 2013) ; **x** (Solís et al., 2016) ; **y** (Sichel et al., 2011) ; **z** (Ormad et al., 2010) ; **a'** (Martínez et al., 2016) ; **b'** (Peñuela and Barceló, 2000) ; **c'** (Mansour et al., 1992) ; **d'** (Solís et al., 2017) ; **e'** (Catalkaya and Kargi, 2009) ; **f'** (Abdessalem et al., 2008) ; **g'** (Mir et al., 2014).

Dans les procédés d'oxydation « classiques », seule l'ozonation des micropolluants est largement étudiée, car la chloration s'est montrée inefficace sur de nombreux composés (abattement < 10 %), tels que l'acétochlore, l'hydroxyacétochlore, l'alachlore, la 2,4-D, et l'atrazine (Hladik et al., 2005; Nam et al., 2014). Seuls le glyphosate et l'AMPA sont efficacement éliminés par la chloration à dose réelle du traitement de l'eau (Brosillon et al., 2006).

Le Tableau 8 présente l'efficacité des traitements d'ozonation vis-à-vis des herbicides et de leurs sous-produits (les conditions réactionnelles sont comparables). Les chloroacétamides sont fréquemment éliminés entre 50 et 70 % de la concentration initiale par l'ozonation simple. La présence de cycles aromatiques, d'amines et de doubles liaisons dans cette famille explique l'efficacité de l'ozonation (Hoigne and Bader, 1983). Un rendement d'élimination de 70 à 100 % est rapporté pour les phosphonates et les phénylurées, parmi lesquelles on retrouve le glyphosate, le diuron, l'isoproturon et leurs sous-produits.

Parmi les composés sensibles à l'ozonation, l'on retrouve la carbétamide (60 -80 % d'élimination), les diazines bentazone (>92 % d'élimination) et chloridazone (85 -93 % d'élimination), la MCPA (86 - 88 % d'élimination) (Boucherie et al., 2010). L'éthofumésate (26 - 65 % d'élimination), le mécoprop (60 – 71 % d'élimination), la 2,4-D (20 – 21 % d'élimination) (Boucherie et al., 2010; Margot et al., 2013). Les triazines présentent de moins bons abattements pour l'ozonation simple : l'atrazine est éliminée entre 15 et 50 %, la propazine entre 0 et 50 %, et la simazine à 65 %. Les sous-produits de l'atrazine sont également peu éliminés par l'ozonation simple, avec 0 – 55 % d'abattement pour la DEA et la DEDIA, 6 – 20 % pour la DIA et 19 – 27 % pour l'hydroxyatrazine (Boucherie et al., 2010; Ormad et al., 2010, 2008).

Tableau 8 : Efficacité des traitements en procédés d'ozonation, vis-à-vis des herbicides et de leurs sous-produits

Famille	Composé	Abattement (%)
Chloroacétamides	Acétochlore	50 - 71 ^a 61 ^b
SPD	Hydroxyacétochlore	69 ^b
Chloroacétamides	Alachlore	34 - 88 ^a 63 ^b 70 ^c
SPD	Alachlore ESA/OXA	79 ^h
SPD	Hydroxylalachlore	70 ^b
SPD	Dimétachlore	50 - 73 ^a
Chloroacétamides	Métazachlore	46 - 85 ^a
Chloroacétamides	Metolachlore	50 - 63 ^a 60 ^b 70 ^c
SPD	Metolachlore ESA/OXA	79 ^h
SPD	Hydroxymétolachlore	67 ^b
Triazoles	Amitrole	> 91 ^a
Phosphonates	Glyphosate	> 91 ^a > 99 ^e
SPD	AMPA	> 88 ^a > 99 ^e
Phénoxy	MCPA	86 - 88 ^a
Phénoxy	Mecoprop	> 67 ^a 60 - 71 ^f
Phénoxy	2,4-D	20 - 21 ^g

Famille	Composé	Abattement (%)
Triazines	Atrazine	19 - 38 ^a ; 15 - 28 ^c ; 50 ^d
SPD	DEA (déséthylatrazine)	0 ^a 55 ^c
SPD	DEDIA (desethyl deisopropylatrazine)	0 ^a 55 ^c
SPD	DIA (deisopropylatrazine)	06 - 20 ^a
SPD	Hydroxyatrazine	19 - 27 ^a
Diazines	Bentazone	> 92 ^a
Diazines	Chloridazone	85 - 93 ^a
Triazines	Simazine	65 ^c
Triazines	Propazine	0 - 30 ^a 50 ^c
Phénylurées	Diuron	> 96 ^a ; 25 - 35 ⁱ ; 73 ^f ; 75 ^c
SPD	3,4-DCA	85 ^c
SPD	DCPMU	> 77 ^a
Phénylurées	Isoproturon	> 96 ^a
Carbamates	Carbetamide	69 - 80 ^a
Benzofuranes	Ethofumesate	26 - 65 ^a

Notes : SPD : sous-produit de dégradation ; **a** (Boucherie et al., 2010); **b** (Hladik et al., 2005); **c** (Ormad et al., 2008); **d** (Ormad et al., 2010); **e** (Jönsson et al., 2013); **f** (Margot et al., 2013); **g** (Chu et al., 2004); **h** (Verstraeten et al., 2002).

1.4.2.3. Adsorption sur charbon actif

L'adsorption sur charbon actif est un traitement qui permet la rétention des composés organiques sur le filtre de charbon. Deux types de charbon peuvent être utilisés : le charbon en grain avec des caractéristiques comparables au sable (filtration sur sable), une taille de 0,6 à 0,8 mm et une densité de 0,35 à 0,50 ; ou en poudre, avec une taille nettement plus faible, comprise entre 6 et 50 µm, qui est utilisé sous forme de suspension (Legube, 2015). L'adsorption sur charbon actif est désormais présente sur la plupart des unités de production d'eau potable.

Le Tableau 9 présente l'efficacité des traitements en adsorption sur charbon actif, indistinctement des matériaux utilisés et de leur qualité.

Tableau 9 : Efficacité des traitements en adsorption sur charbon actif, vis-à-vis des herbicides et de leurs sous-produits

Famille	Composé	Abattement (%)	Famille	Composé	Abattement (%)
Chloroacétamides	Acétochlore	37 - 60 ^b	(Di/Tri)-azines	Atrazine	70 - 90 ^c 100 ^d
SPD	Hydroxyacétochlore	-	SPD	DEA (déséthylatrazine)	40 ^l
Chloroacétamides	Alachlore	45 - 97 ^e 75 ^l	SPD	DEDIA (desethyl-deisopropylatrazine)	-
SPD	Alachlore ESA	24 - 37 ^b	SPD	DIA (deisopropylatrazine)	-
SPD	Alachlore OXA	35 - 41 ^b	SPD	Hydroxyatrazine	80 - 90 ^m
SPD	Hydroxyalachlore	-	Diazines	Bentazone	82 ^h
SPD	Dimétachlore	-	Diazines	Chloridazone	-
Chloroacétamides	Métazachlore	97 ^h	Triazines	Simazine	70 - 90 ^c 55 ^l
SPD	Métazachlore ESA/OXA	-	Triazines	Propazine	55 ^l
Chloroacétamides	Metolachlore	100 ^a 30 - 85 ^f	Phénylurées	Diuron	> 90 ^c 61 - 97 ^e
SPD	Metolachlore ESA	31 - 41 ^b	SPD	3,4-DCA	70 ^l
SPD	Metolachlore OXA	27 - 45 ^b	SPD	DCPMU	-
SPD	Hydroxymétolachlore	-	Phénylurées	Isoproturon	< 30 ^c 38 - 92 ^e
Triazoles	Amitrole	20 - 25 ⁿ 13 - 37 ^o	Benzofuranes	Ethofumesate	-
Phosphonates	Glyphosate	0 - 22 ^b	Phénoxy	MCPA	45 - 72 ^k
SPD	AMPA	0 - 31 ^b	Phénoxy	Mecoprop	80 ^l
Carbamates	Carbetamide	-	Phénoxy	2,4-D	63 ^l

Notes : SPD : sous-produit de dégradation ; **a** (Stackelberg et al., 2007); **b** (Jönsson et al., 2013); **c** (Besnault et al., 2015); **d** (Shabeer et al., 2014); **e** (Vanraes et al., 2017); **f** (Ma et al., 2018); **g** (Gustafson et al., 2003); **h** (Pérez et al., 2017); **i** (Bonvin et al., 2016); **j** (Taktak et al., 2015); **k** (Gimeno et al., 2003); **l** (Ormad et al., 2008); **m** (Roche and De Traversay, 2002); **n** (Moreno-Castilla et al., 2011); **o** (López-Ramón et al., 2007).

D'après Jönsson et al. (2013), le glyphosate et l'AMPA sont peu adsorbés sur le charbon actif, avec des abattements maximums de 22 et 31 % respectivement. Ce constat porte peu à conséquences, car le glyphosate et l'AMPA sont efficacement éliminés en clarification et en ozonation qui adviennent avant le traitement d'adsorption, mais ils sont aussi éliminés par la chloration (en désinfection), prenant place après la filtration sur charbon actif (voir Figure 6 pour la filière typique de traitement).

Dans le cas des chloroacétamides, les performances du charbon actif sont très variables (24 à 100 % d'abattement), en fonction de la molécule, du temps contact et de la quantité de charbon utilisée par m³ d'eau à traiter. Cependant, l'abattement des herbicides (alachlore, acétochlore, métazachlore, métolachlore) est sensiblement meilleur que celui des sous-produits (formes ESA et OXA).

Les herbicides de la famille des azines présentent des abattements compris entre 55 et 100 %. L'herbicide simazine est éliminé selon les études entre 55 et 90 % par le charbon actif (Besnault et al., 2015; Ormad et al., 2008), la bentazone 82 %, l'atrazine de 70 à 100 %, la propazine 55 %.

Le diuron ainsi que son sous-produit la 3,4-DCA sont efficacement éliminés par le charbon actif (60-97 %), tandis que l'isoproturon ayant des fonctions similaires n'est que peu adsorbé sur charbon (Besnault et al., 2015; Vanraes et al., 2017).

Le nombre d'études prenant en compte l'adsorption des sous-produits de tous types est très limité, expliquant en partie les mauvaises performances d'élimination par le manque d'expérience. C'est d'ailleurs le constat général de cette partie 1.4.2, si les procédés de traitement des herbicides sont maîtrisés et efficaces, le traitement des sous-produits est, quant à lui, à la fois mal connu et peu performant à quelques exceptions près.

1.5. Etat des lieux des connaissances sur l'impact sanitaire des herbicides/biocides et SPD

L'impact des herbicides est un problème mondial, l'exposition humaine peut être environnementale ou professionnelle et avoir lieu par ingestion, inhalation ou contact dermique (Woźniak et al., 2018).

1.5.1. Occurrence dans les eaux potables

Malgré les nombreux traitements existants et leur efficacité, les herbicides et leurs sous-produits sont retrouvés dans la plupart des eaux de consommation humaine dans les pays où ils sont surveillés.

Le Tableau 10 présente une image non exhaustive des concentrations en herbicides et sous-produits dans les eaux potables à l'échelle mondiale. Certains pays comme les USA proposent régulièrement des bilans de la qualité de l'eau potable vis-à-vis des micropolluants organiques par famille, mais ce n'est pas une pratique répandue. C'est pourquoi ce sont principalement des recherches scientifiques ponctuelles qui sont citées par la suite.

Les molécules les plus fréquemment retrouvées sont l'alachlore (67-90 % des eaux analysées), l'atrazine (0-100 %) et ses sous-produits (58-100 %), la simazine (2-100%), le métolachlore (35-100 %) et ses sous-produits (0-92 %), avec des grandes différences en fonction du contexte de la ressource et du traitement.

Les herbicides et leurs sous-produits sont quantifiés dans les eaux potables dans une gamme de concentrations allant du nanogramme par litre jusqu'à plusieurs microgrammes par litre dans de rares cas (atrazine-USA ; EPA, 2006).

Tableau 10 : Occurrence des herbicides et sous-produits dans les eaux potables de par le monde

Molécule	Lieu	Nombre d'échantillons	% détection	Concentration moyenne (µg/L)
2,4-D	Pays- Bas	nd	nd	0,11 ^a
Acétochlore	Croatie	252	32	0,12 ^b
	USA	129	96	0,41 ^c
Alachlore	USA	129	90	0,04 ^c
		12	67 83	0,001 ^d 0,002 ^d
Alachlore ESA	USA	12	17	C _{max} = 0,74 ^d
			17	C _{max} = 0,62 ^d
Alachlore OXA	USA	12	75	0,04 ^d
			92	0,06 ^d

Etat de l'art - contexte

Molécule	Lieu	Nombre d'échantillons	% détection	Concentration moyenne (µg/L)
Atrazine	USA	25	0	0,15 ^e
		129	100	3,97 ^c
		12	100	0,08 ^d
		12	100	0,78 ^d
		20	91	0,03 ^f
	Afrique du Sud	36	61	0 - 0,18 ^g
	Croatie	252	84	0,005 - 0,07 ^b
Bentazone	Chine	nd	nd	C _{max} = 0,04 ^h
	Brésil	10	10	C _{max} = 0,09 ⁱ
Cyanazine	USA	48	48	0,02 ^j
		Pays- Bas	nd	nd
Desethyl Atrazine	USA	10	0	<LQ ⁱ
		48	4	0,03 ^j
Désisopropyl atrazine	USA	129	92	0,33 ^c
		12	50	0,004 ^d
Diuron	USA	12	17	nd ^d
		12	92	0,019 ^d
Glyphosate	USA	12	100	0,78 ^d
		12	58	0,008 ^d
Isoproturon	USA	12	100	0,14 ^d
		Pays- Bas	nd	nd
Linuron	USA	10	10	C _{max} = 0,1 ⁱ
		48	33	0,20 ^j
Métolachlore	USA	nd	nd	0,46 ^a
		Pays- Bas	nd	nd
Métolachlore ESA	USA	nd	nd	C _{max} = 0,02 ^h
		Chine	nd	nd
Métolachlore OXA	USA	20	17	0,006 ^f
		25	0	0,09 ^e
Simazine	USA	129	100	1,73 ^c
		12	100	0,01 ^d
Terbuthylazine	USA	12	100	0,16 ^d
		20	35	0,02 ^f
Terbuthylazine	USA	252	54	0,004 - 0,02 ^b
		Chine	nd	nd
Terbuthylazine	USA	12	67	0,14 ^d
		34	92	0,59 ^d
Terbuthylazine	USA	12	92	<LQ ^k
		12	92	0,05 ^d
Terbuthylazine	USA	12	92	0,11 ^d
		12	100	0,006 ^d
Terbuthylazine	USA	12	100	0,039 ^d
		Chine	nd	nd
Terbuthylazine	USA	48	2	<LQ ^j
		Afrique du Sud	36	89
Terbuthylazine	USA	252	46	0,004 - 0,02 ^b

Note: **a** (Schriks et al., 2010); **b** (Fingler et al., 2017) ; **c** (EPA, 2006) ; **d** (Hladik et al., 2008) ; **e** (Glassmeyer et al., 2017) ; **f** (Snyder, 2008) ; **g** (Odendaal et al., 2015) ; **h** (Xu et al., 2018) ; **i** (Caldas et al., 2013) ; **j** (Caldas et al., 2019) ; **k** (Cheng et al., 2010). **nd** : non défini ou non communiqué par les auteurs.

Concernant la France, l'ANSES a publié une étude d'occurrence des sous-produits de pesticides les plus fréquemment quantifiés dans l'eau potable en 2014-2015 (ANSES, 2019). Les dix composés à l'origine de dépassements de la norme sanitaire (0,1 µg/L) sont tous issus d'herbicides (Tableau 11). Ce sont également les composés les plus fréquemment détectés, à savoir les sous-produits de l'atrazine, du métolachlore, du métazachlore, de l'acétochlore, du glyphosate, et du terbuméton.

Tableau 11 : Occurrence des métabolites de pesticides quantifiés dans les EDCH en 2014-2015, données SISE-Eaux. Adapté de ANSES (2019).

Métabolite	Nombre d'analyses	Nombre de quantifications	Fréquence de quantification	Nombre de dépassements de 0,1 µg.L ⁻¹	Fréquence de dépassement de 0,1 µg.L ⁻¹	Cmax en µg.L ⁻¹
Deséthyl-atrazine (DEA)	19 985	5 194	25,99 %	889	4,45 %	1,000
Deséthyl-déisopropyl-atrazine (DEDIA)	10 542	959	9,10 %	435	4,13 %	2,400
Métolachlore ESA	1 228	387	31,51 %	243	19,79 %	3,600
2,6 dichlorobenzamide	12 739	691	5,42 %	108	0,85 %	1,100
Deséthyl-terbuméton	13 237	438	3,31 %	41	0,31 %	0,600
Métolachlore OXA	1 225	54	4,41 %	22	1,80 %	1,500
Deséthyl-terbuthylazine	17 081	447	2,62 %	19	0,11 %	0,227
Alachlore ESA	1 202	62	5,16 %	19	1,58 %	0,930
AMPA	14 779	84	0,57 %	14	0,09 %	0,620
Métazachlore ESA	1 174	20	1,70 %	14	1,19 %	0,240
2-hydroxy-atrazine	14 323	1 120	7,82 %	13	0,09 %	0,520
Desméthylnorflurazon	7 604	53	0,70 %	10	0,13 %	0,430
Déisopropyl-atrazine (DIA)	19 533	671	3,44 %	9	0,05 %	0,140
Hydroxy simazine	9 883	10	0,10 %	3	0,03 %	0,250
Acétochlore ESA	438	5	1,14 %	3	0,68 %	0,479
Acétochlore OXA	437	1	0,23 %	1	0,23 %	0,130
Alachlore OXA	1 203	1	0,08 %	1	0,08 %	0,320
Hydroxy-terbuthylazine	10 379	306	2,95 %	0	-	0,079
Deséthyl-2-hydroxy-atrazine	4 903	36	0,73 %	0	-	0,069
1-(3,4-dichlorophényl)-3-méthylurée	10 841	11	0,10 %	0	-	0,067
Métazachlore OXA	1 173	3	0,26 %	0	-	0,055
Deséthyl-2-hydroxy-terbuthylazine	3 697	3	0,08 %	0	-	0,027
Sulfoxyde d'aldicarbe	5 024	3	0,06 %	0	-	0,013
Aldicarbe sulfoné	5 748	2	0,03 %	0	-	0,032
1-(3,4-dichlorophényl)-urée	10 610	1	0,01 %	0	-	0,078
Desméthylisoproturon	9 842	1	0,01 %	0	-	0,031
Sulfate d'endosulfan	9 265	1	0,01 %	0	-	0,024
DDD-2,4'	8 702	1	0,01 %	0	-	0,010

1.5.2. Données d'exposition et de toxicité des herbicides/biocides et SPD sur l'eau destinée à la consommation humaine

Cette partie va permettre au lecteur d'obtenir une vue globale du cadre législatif autour des herbicides et des sous-produits en France, que ce soit dans l'environnement, comme dans l'eau potable ; puis de lui présenter les valeurs d'expositions tolérées dans l'eau, et enfin un tour d'horizon des études épidémiologiques décrivant les risques liés à l'exposition aux herbicides.

- **Cadre réglementaire**

Le cadre réglementaire français s'inscrit dans La Directive Cadre sur l'Eau (2000/60/CE) de l'Union Européenne. Elle coordonne la législation du domaine de l'eau pour toute la communauté, en fixant des objectifs et de modes de gouvernance communs. Les masses d'eaux sont gérées par bassins hydrographiques, chacun disposant d'objectifs planifiés de préservation et de restauration des eaux (superficielles et souterraines) sur des critères écologiques, et chimiques. La DCE prévoit également une consultation régulière du public dans le but de rendre transparente la politique de l'eau.

La DCE a été mise à jour plusieurs fois depuis son édicition. Les principales révisions ont été apportées par la Directive 2008/105/CE, puis par la Directive 2013/39/UE, qui spécifient : une liste de 33 substances prioritaires à surveiller dans les eaux, révisable tous les 4 ans ; l'établissement de NQE (normes de qualité environnementale) à ne pas dépasser de manière à protéger la santé humaine et l'environnement ; la proposition de substances soumises à révision pour leur possible identification comme substance prioritaire ou prioritaire dangereuse.

Au niveau national, les objectifs de protection des ressources et des populations initiés par le droit européen sont complétés par plusieurs lois dont la première fut édictée en 1964. La loi dite « sur l'eau » (64-1245, 196) a créé les agences de bassin versants, les périmètres de protection autour des nouveaux captages, ainsi qu'une taxation des activités polluantes pour financer les politiques de protection de l'eau. Puis la loi du 3 janvier 1992 (92-3, 1992) a généralisé la protection autour de tous les captages, ainsi que la mise en place des SDAGE.

Plusieurs autres lois ont suivi au cours des années 2000 dont l'intérêt était principalement de traduire la DCE en droit français (LEMA -2006-1772, 2006 ; arrêté du 12 janvier 2010 relatif aux

méthodes et critères de délimitation des masses d'eaux ; arrêté du 8 juillet 2010 relatif à la surveillance des substances prioritaires de la DCE).

Citons notamment l'arrêté du 25 janvier 2010, qui établit la liste des polluants à prendre en compte dans l'évaluation de l'état chimique des eaux et leurs NQE.

D'un point de vue sanitaire, la directive eau potable (98/83/CE) mise à jour par la directive 2015/1787/UE, fixant les objectifs de qualité d'eau de consommation humaine a été transposée en droit français par décret (2001-1220, 2001) puis codifiée en 2003 dans le Code de la Santé Publique, aux articles R.1321-1 à R.1321-66.

Ce texte est complété par des arrêtés dont le plus récent et important est l'arrêté du 11 janvier 2007 qui précise les concentrations maximales admissibles dans l'eau potable pour de nombreux paramètres microbiologiques et chimiques, dont les polluants organiques (pesticides, sous-produits, pharmaceutiques...) : 0,1 µg/L par substance, et un total de 0,5 µg/L toutes substances confondues. Quant aux eaux brutes à potabiliser, la limite de qualité par substance et pour la somme des pesticides sont respectivement 2 µg/L et 5 µg/L.

- **Valeurs d'exposition**

Afin d'évaluer le risque sanitaire induit par les herbicides et sous-produits quantifiés dans l'eau traitée, l'ANSES établit les valeurs toxicologiques de référence (VTR) et les valeurs sanitaires maximales (V_{max}).

Les VTR sont des indices toxicologiques qui sont comparés à l'exposition, pour qualifier ou quantifier un risque vis-à-vis de la santé humaine. Les VTR sont élaborées à partir des données d'action toxicologique des substances en question (la plupart du temps à partir d'expérimentations sur des animaux). Les VTR sont utilisées pour fixer les seuils réglementaires d'exposition par divers modes, tels que l'alimentation, l'eau de boisson, l'air...

Les V_{max} correspondent à un maxima admissible ; le dépassement induit un retrait des produits de consommation concernés. Dans le cas de l'eau potable, l'Agence Régionale de Santé informe la population et fait distribuer des bouteilles d'eau minérale aux populations concernées.

Les VTR des principaux herbicides et sous-produits sont présentés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Valeurs toxicologiques de référence et valeurs sanitaires maximales admissibles dans les eaux de consommation humaine pour les composés les plus fréquemment retrouvés dans les eaux potables.

Composé	VTR (mg/kg p.c./j)	V _{max} (µg/L)	Référence
SMOC	0,00358	10	(ANSES, 2017)
MTZ	0,08	240	(ANSES, 2016)
MTZ ESA	0,08	240	
GLY et AMPA (somme)	0,3	900	(ANSES, 2007)
DIU	0,007	21	
ALA ESA	0,0157	50	(ANSES, 2014a)
ALA OXA	0,0157	50	
MESA	0,17	510	
MOXA	0,17	510	
Atrazine déséthyl	0,02	60	(ANSES, 2014b)
Atrazine déisopropyl	0,02	60	
Atrazine	0,02	60	
Hydroxyatrazine	0,04	120	

Très récemment en avril 2019, l'ANSES a émis un avis concernant la pertinence des métabolites de pesticides dans l'eau potable (ANSES, 2019). La pertinence des composés a été évaluée sur des critères d'occurrence, de génotoxicité, reprotoxicité, de potentiel de perturbation endocrinienne et de cancérogenèse, ainsi que sur le devenir dans la filière de potabilisation.

Huit molécules ont été évaluées : l'alachlore ESA, l'alachlore OXA, le métolachlore ESA, le métolachlore OXA, l'acétochlore ESA, l'acétochlore OXA, le métazachlore ESA et le métazachlore OXA.

Parmi ces composés seuls 3 ont été jugés « pertinents pour les eaux de consommation humaine », l'alachlore OXA, le métolachlore OXA, et le métolachlore ESA.

1.6. Synthèse des objectifs de la thèse

Les nombreuses études scientifiques sur l'occurrence des herbicides et de leurs sous-produits ont démontré l'ampleur de la contamination de l'ordre du microgramme par litre dans les rivières, dans les eaux de nappes et les eaux résiduaires. L'eau potable n'est pas exempte de pollution, avec des concentrations en herbicides et sous-produits généralement de l'ordre de la dizaine de nanogrammes par litre. L'état des connaissances permet l'identification des sources de ces pollutions, mais leurs contributions respectives sont mal quantifiées et dépendent en grande partie du contexte. Les procédés d'élimination des herbicides et de leurs sous-produits existent mais ne permettent pas de traiter la totalité des pollutions, à quelques rares exceptions près. De plus, des variations locales et saisonnières de qualité des ressources entraînent des modifications altérant l'efficacité des traitements, conduisant *in fine* à la pollution de l'eau de consommation humaine. Certaines études ont néanmoins démontré que l'ajout de traitements tertiaires aux filières de traitements des eaux (potable et résiduaires) augmente sensiblement les rendements d'élimination. La dangerosité chronique des herbicides et de leurs sous-produits vis-à-vis de l'humain est peu explorée, leur impact sanitaire inconnu.

Compte-tenu de ce contexte et de ces problématiques, aucune réponse formelle ne peut être avancée à la problématique des herbicides et de leurs sous-produits dans les différents compartiments de l'environnement et de l'eau potable. Des recherches complémentaires sont nécessaires pour l'évaluation de la contamination et en discriminer les origines ; pour étudier son évolution spatio-temporelle et les raisons de ces variations ; puis pour proposer des améliorations des procédés de traitement.

Ce travail de thèse doit répondre aux enjeux environnementaux et sanitaires décrits, en étudiant les aspects suivants dans le bassin versant pilote de la Vilaine. :

- Tout d'abord en cartographiant les activités susceptibles d'entraîner une pollution par les herbicides et sous-produits. Cette cartographie sera par la suite utile à la proposition d'actions sur les sources de pollution.
- Puis en évaluant la contamination du bassin versant en herbicides et sous-produits, durant plusieurs périodes hydroclimatiques caractéristiques des influences connues, et en étudiant les variations spatiales dans le bassin versant, à partir des concentrations de polluants rencontrées et de l'occupation du sol dans chaque sous-bassin. Cette partie permet d'identifier les conditions spatio-temporelles d'export, pour mieux prévoir les périodes à risque.

- Dans un troisième temps, ce travail va déterminer les conditions favorables à la présence d'herbicides et de sous-produits dans les eaux de surface, dans le but de comprendre les causes et les sources de la pollution.
- Dans un quatrième temps, le suivi des eaux résiduaires brutes et traitées d'une station d'épuration pilote permet d'évaluer la contribution de ces installations dans le flux d'AMPA d'un cours d'eau, ainsi que les origines de ce composé lors de différentes périodes hydrologiques.
- Enfin cette étude aborde la traitabilité d'un sous-produit d'herbicide (le MESA) par l'ozone. Ceci doit mener à l'amélioration des connaissances sur le traitement d'une molécule réfractaire aux procédés classiques et *in fine* de réduire l'exposition des populations par le vecteur « eau potable ».

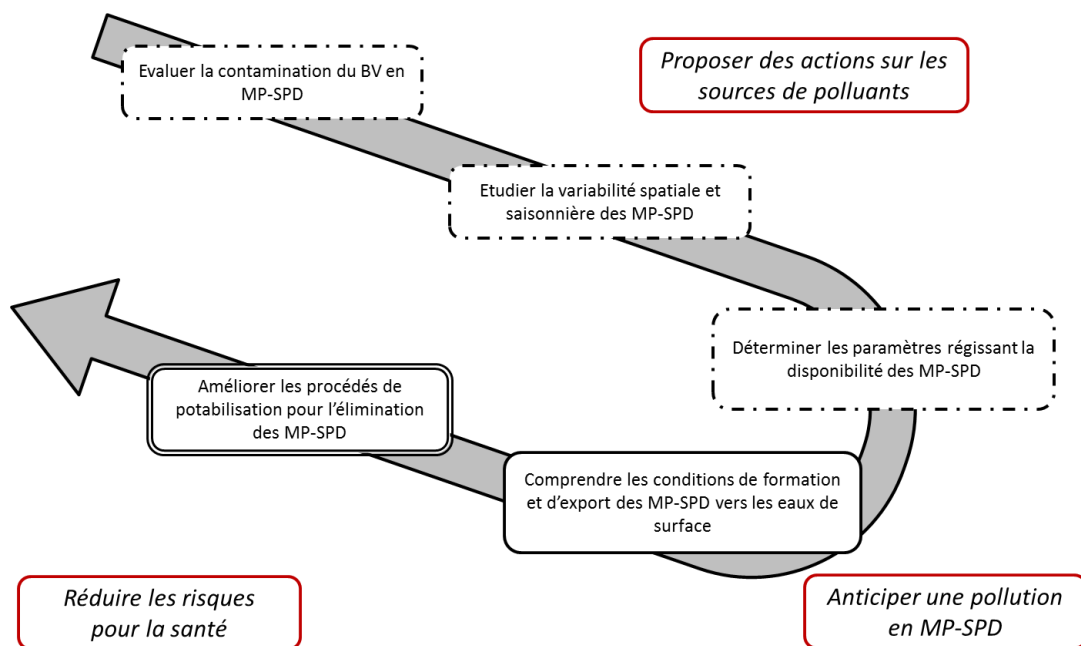


Figure 7 : Objectifs de la thèse

Ces étapes permettent d'identifier les situations, zones et conditions menant à un risque de pollution pour la ressource en eau à l'échelle du bassin versant de la Vilaine. Cette étude doit apporter une contribution à l'amélioration de la gestion des ressources en eau, dans l'optique de protéger les sites de production d'eau potable, et ainsi réduire les risques pour la santé des consommateurs.

Matériel

Et

Méthodes

2. Matériel et méthodes

2.1. Méthodologie générale

La Figure 8 présente la méthodologie appliquée afin de répondre aux objectifs de la thèse. La méthodologie est divisée en trois étapes distinctes :

- Etude bibliographique sur le territoire étudié, la qualité de ses cours d'eaux, les herbicides/sous-produits d'intérêt, et leur comportement dans l'environnement et les filières de traitement de l'eau.
- Acquisition des données expérimentales de qualité de l'eau à partir de campagnes de prélèvements, des données hydroclimatiques, des données de dégradation des herbicides ou sous-produits ; suivie d'une cartographie permettant d'établir l'occupation des sols correspondante au bassin versant de la Vilaine, et de localiser les zones d'influences (urbaines, agricoles...). La cartographie permet de transcrire les caractéristiques du bassin versant pour les utiliser dans l'exploitation des résultats
- Exploitation statistique des données en vue d'identifier la variabilité spatio-temporelle et l'origine de sous-produits d'herbicides, ainsi que leur impact sur la ressource en eau et ses traitements.

Tout au long de ce travail, deux axes de recherches distincts peuvent être proposés :

- Le premier axe consiste à rechercher les herbicides et leurs sous-produits présents dans les eaux naturelles (de surface et souterraines) du bassin versant de la Vilaine, à identifier leur origine en évaluant l'importance des flux de polluants, puis en les corrélant avec les paramètres de la qualité de l'eau. Ce premier axe consiste également à étudier les variations spatio-temporelles de qualité de l'eau dans le bassin versant au cours des évènements hydroclimatiques.
- Le second axe a pour objet d'évaluer la traitabilité d'un sous-produit d'herbicide à la fois omniprésent dans la ressource et réfractaire aux traitements classiques de potabilisation.

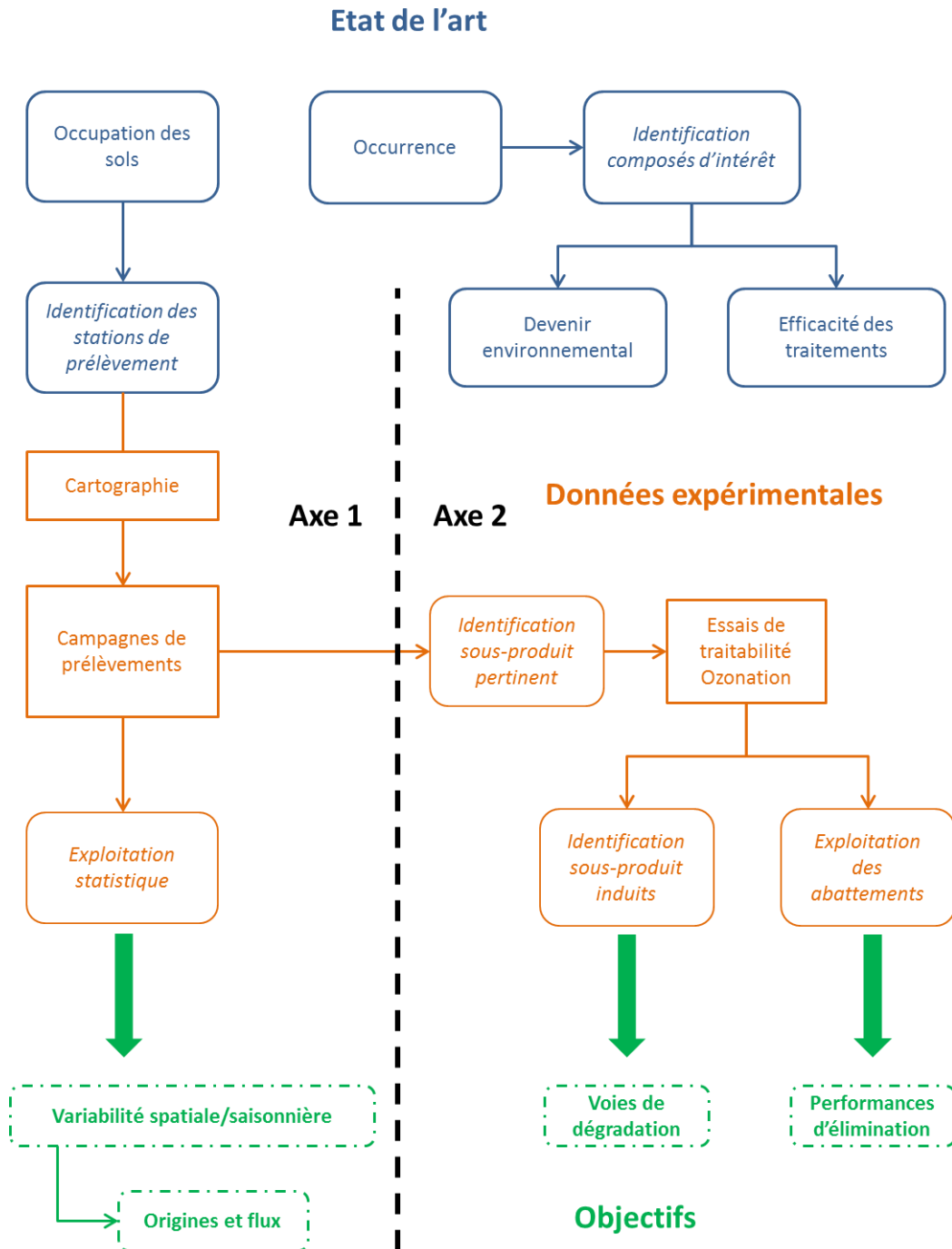


Figure 8 : Méthodologie générale

2.2. Expérimentations à l'échelle du bassin versant

Cette partie décrit la méthodologie appliquée lors de la sélection des composés d'intérêt, le choix des stations échantillonnées, incluant les usines de traitement des eaux et leurs filières.

2.2.1. Sélection des herbicides d'intérêt et de leurs sous-produits sur le bassin versant de la Vilaine

La sélection des herbicides d'intérêt et de leurs sous-produits a été effectuée grâce à quatre critères : (i) les données d'occurrence publiées par les institutions publiques et les chercheurs, (ii) leur tendance à créer des sous-produits stables et présents dans la ressource en eau, (iii) leur toxicité/écotoxicité, leur impact sanitaire via des études épidémiologiques et (iv) la possibilité d'analyser les molécules choisies dans les matrices idoines – ou faisabilité analytique, en premier lieu en passant en revue l'offre analytique existante, puis par une recherche bibliographique en vue d'adaptation d'une méthode publiée.

- **Occurrence**

Pour estimer l'occurrence des herbicides et de leurs sous-produits, plusieurs études ont été prises en compte, tout d'abord au niveau national, puis à l'échelle régionale et enfin au niveau du bassin versant de la Vilaine (ANNEXE III). Les documents étudiés pour effectuer une première sélection de données sont basés sur la surveillance réglementaire et la recherche.

Tout d'abord, dans le contexte de potabilisation d'une ressource de surface, les substances fréquemment détectées dans l'eau potable ont été recherchées. Un rapport annuel du Ministère en charge de la Santé dresse la liste des composés à l'origine du déclassement d'eau potable. En 2014, plus de la moitié des eaux potables non conformes (dépassement du seuil réglementaire dans les eaux de consommation humaine de 0,1 µg/L/substance) l'étaient à cause de la déséthylatrazine (50,4 %), puis du métolachlore ESA (10,9 %), du métolachlore (8,7 %), de la bentazone (5,2 %), de l'alachlore ESA (4,8 %), du métolachlore OXA (4,5 %) et de l'AMPA (3,8 %).

A l'échelle nationale, Botta et Dulio (2014) ont étudié 50 000 échantillons d'eaux de surface continentales et recherché uniquement les molécules non prises en charge (ou rarement) par la surveillance institutionnelle. Pour les herbicides, cette étude a abouti à la mise en avant de deux sous-produits du métolachlore : les formes ESA et OXA, présents respectivement dans 77,3 et 71,5 %

Matériel et méthodes

des eaux. Dans une moindre mesure, l'acétochlore (substance active) est quantifiée dans 20,5 % des échantillons.

A l'échelle régionale, Bardon et al. (2017) ont analysé les données issues de la base Osur Web, concernant les cours d'eau bretons (les données sont issues des réseaux de surveillance de l'Agence de l'eau Loire-Bretagne). Les herbicides représentent environ 60 % des substances quantifiées en 2014. Parmi elles sont systématiquement quantifiés l'AMPA (59,9 %), l'hydroxyatrazine (48,6 %), glyphosate (40,2 %), métolachlore (32,1 %), l'atrazine déséthyl (27,8 %), l'isoproturon (27,7 %), et le diuron (25,6 %). Les concentrations moyennes sont comprises entre 0,03 pour les sous-produits de l'atrazine et 0,24 µg/L pour l'AMPA. La DREAL Bretagne confirme ce constat avec son bilan de l'eau 2013-2014 qui rapporte la détection de l'AMPA dans 57 % des échantillons, glyphosate (19 %), isoproturon (13 %) et diuron (10 %) (Dreal Bretagne, 2014).

Les travaux sur le bassin versant de la Vilaine de Piel (2013) ainsi que la surveillance interne de l'entreprise SAUR permettent finalement d'obtenir une information précise et régulière de la contamination. L'AMPA est omniprésent dans le bassin versant de la Vilaine, avec les plus grandes concentrations mesurées (concentration moyenne de 0,61 µg/L dans les travaux de Piel, 2013). Les sous-produits de chloroacétamides sont également présents dans tous les échantillons prélevés mensuellement lors de l'année 2015, et ce entre 0,03 et 0,28 µg/L, avec une prépondérance des formes ESA. L'atrazine et ses résidus sont fréquemment détectés mais à de faibles concentrations ($\leq 0,02$ µg/L).

L'atrazine et ses sous-produits de dégradation ont déjà été massivement étudiés par le passé (Metcalf et al., 2019 ; Mosquin et al., 2016 ; Prato and Woo, 2008 ; Shipitalo and Owens, 2003 ; Stone and Gilliom, 2012). L'atrazine est prohibée depuis 2003 en France, ce qui en sus des faibles concentrations relevées pour elle et ses sous-produits dans le bassin versant de la Vilaine, en fait un objet d'étude de peu d'intérêt. L'atrazine, la déséthylatrazine, l'hydroxyatrazine et la déisopropyl atrazine sont exclues de cette étude.

- **Création de sous-produits stables**

A partir de la première information sur l'occurrence des herbicides, le champ de recherche de sous-produits se limite aux molécules mères (herbicides) occurrentes.

Tout d'abord, parmi les sous-produits du diuron, la DCPU (N-(3,4 dichlorophényl)-urée), la DCPMU (N-(3,4 dichlorophényl)-N-(méthyl)-urée), et la 3,4-DCA (3,4-dichloroaniline)) non suivis par la

Matériel et méthodes

surveillance institutionnelle sont décrits comme persistants dans l'environnement et régulièrement trouvés dans les eaux de surface (Reemtsma et al., 2013 ; Stork et al., 2008 ; Moncada, 1998 ; Stuart et al., 2012). Toujours dans la famille des phénylurées, le principal sous-produit dans l'environnement de l'isoproturon est le desméthylisoproturon (EFSA, 2016 ; PPDB, 2019). En 2015 ce métabolite a été détecté dans 1,5 % des 1 232 analyses selon l'Observatoire de l'eau en Bretagne, ce qui induit son exclusion de l'étude présente.

Le mécoprop de la famille des aryloxyacide a pour principal sous-produit le 2-méthyl-4-chlorophénol (PPDB MECOPROP, 2018). Ce sous-produit est d'ailleurs commun à la famille chimique, incluant aussi le 2,4 MCPA. Mais le devenir environnemental du 2-méthyl-4-chlorophénol n'est pas connu. Seule sa photolyse et son hydrolyse ont été étudiées et jugées négligeables (Mottier et al., 2013). Cette molécule n'est pas suivie par les divers programmes de surveillance couvrant le bassin versant de la Vilaine.

Les herbicides de la famille des chloroacétamides (métolachlore, alachlore, métazachlore...) sont connus pour leur dégradation rapide et leur tendance à créer des sous-produits abondants et stables, notamment les formes ESA (acide éthane sulfonique) et OXA (acide oxanilique) (Bayless et al., 2005 ; Rose et al., 2018 ; Capel et al., 2008). Les temps de demi vie de ces composés dans les sols (lorsqu'ils sont connus) varient entre 50 et 70 jours et sont stables dans l'eau (Rose et al., 2018).

Le devenir environnemental du glyphosate est quant à lui très bien connu. Sa dégradation rapide dans les sols (< 10 jours) mène à la création massive de l'AMPA (Al-Rajab and Schiavon, 2010 ; Borggaard and Gimsing, 2008 ; Mamy et al., 2016), un sous-produit assez stable dans les sols (25 < demi-vie < 121 jours ; Bento et al., 2016 ; Bergström et al., 2011 ; Simonsen et al., 2008 ; Zhang et al., 2015) et modérément stable dans l'eau d'après les modélisations de Desmet et al. 2016 (demi-vie = 52 jours).

Le principal sous-produit de la sulcotrione d'après Mamy et al. (2005) est le CMBA (2-chloro-4-méthyl sulfonyle benzoïque acide). Il s'agit d'un composé modérément persistant, de demi vie comprise entre 46 et 71 jours dans le sol (Mamy et al., 2005).

- **Toxicité**

Avant même de chercher les informations relatives à la toxicité de chaque molécule, une étude des législations existantes, françaises et internationales, a été effectuée (chapitre 1.5.2).

Matériel et méthodes

La littérature scientifique propose de nombreuses études toxicologiques et parfois épidémiologiques sur les herbicides. Le vecteur « eau » dans l'absorption des contaminants est peu abordé. Les études toxicologiques incluant les sous-produits sont rares et le plus souvent, elles concernent des cellules animales et non humaines ; à ce jour il n'y a pas d'étude épidémiologique concernant les sous-produits d'herbicides retenus jusqu'ici.

Schinasi et Leon (2014), dans une revue de 44 études épidémiologiques, avancent le rôle du glyphosate dans la survenue de lymphomes chez des personnes professionnellement exposées. D'autres auteurs se sont intéressés aux effets *in utero* du glyphosate, et constatent divers effets tératogènes suite à une exposition passive via l'air (Rull, 2006), ainsi que des anomalies congénitales et des troubles neurologiques chez les enfants d'agriculteurs (Garry et al., 2002). L'exposition à une eau contaminée a été étudiée au Sri Lanka par Jayasumana et al. (2014), sur une population de 400k habitants. Ces auteurs ont démontré le rôle complexant du glyphosate avec des éléments métalliques, conduisant à la destruction des tissus rénaux (maladie endémique dans la région étudiée).

Plusieurs auteurs ont exploré l'effet du métolachlore sur les populations, notamment chez les agriculteurs qui y sont exposés de par leur profession. Andreotti et al. (2010) puis Silver et al. (2015), ont démontré le lien entre cancer du côlon, du foie, obésité et l'usage du métolachlore dans la même cohorte d'environ 70k agriculteurs. Certains auteurs ont également noté une diminution du poids de naissance des enfants exposés *in utero* au métolachlore (Boyd et al., 2010). Concernant l'exposition par l'eau James and Hall (2015), ont démontré une augmentation du risque de développer la maladie de Parkinson chez les populations exposées au métolachlore et à l'alachlore. Ce dernier composé est également cité comme cause de leucémies chez l'enfant (Lee et al., 2005).

- **Faisabilité analytique**

La littérature internationale démontre qu'il est possible d'analyser tous les composés cités jusque-là dans la matrice eau. Cependant pour des raisons pratiques et économiques, il est préférable de réaliser un maximum d'analyse dans le laboratoire d'accueil.

Le diuron, l'isoproturon, la bentazone, le métolachlore, l'alachlore, le métazachlore, le glyphosate et l'AMPA sont analysés en routine en laboratoire d'accueil, selon plusieurs méthodes (voir 2.2.4.3). Cependant aucun sous-produit de ces molécules n'est analysé par le laboratoire, un développement analytique est donc nécessaire. L'offre analytique disponible en France permet d'analyser les sous-produits de chloroacétamides et du diuron avec plusieurs méthodes, ce qui induit un surcoût de

Matériel et méthodes

transport et d'analyse. Par ailleurs, il est plus difficile de connaître et maîtriser les incertitudes de mesures dans un laboratoire extérieur.

Dans l'objectif d'analyser les chloroacétamides et les phénylurées en une seule méthode, le laboratoire d'accueil a développé une méthode par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem, sur la base des travaux de Amalric et al. (2013). En revanche, cette méthode ne fait pas l'objet d'évaluation de performances mais des essais inter-laboratoires satisfaisants sont réalisés à intervalles réguliers.

Le glyphosate et l'AMPA sont analysés par chromatographie liquide couplée à une détection par fluorimétrie (LC-Fluo), selon une méthode éprouvée (NF ISO 21 458 ; Le Bot et al., 2002). Il est également possible d'analyser glyphosate et AMPA par LC-MS/MS selon la méthode NF ISO 16308 (AFNOR, 2014).

En résumé, au regard des critères d'occurrence comme de formation dans l'environnement, l'AMPA et les sous-produits du métolachlore sont les molécules les plus préoccupantes. D'un point de vue toxicologique, les informations sont trop éparses vis-à-vis des sous-produits pour justifier d'une sélection. D'un point de vue analytique (et donc économique), il est possible d'élargir facilement la sélection à plusieurs composés de la famille des chloroacétamides sans surcoût ; cependant il est toujours impossible d'analyser le glyphosate et l'AMPA avec les autres familles de micropolluants en une seule analyse (l'ajout d'un groupement fluorescent est nécessaire).

La liste finale des herbicides et sous-produits retenus (Figure 9) sont donc l'alachlore (ALA), le métazachlore (MTZ), le métolachlore (SMOC – total des énantiomères) et leurs sous-produits de dégradation (formes ESA et OXA), le glyphosate et l'acide aminométhylphosphonique (AMPA), le diuron et ses sous-produits la DCPMU, DCPU, 3,4-DCA.

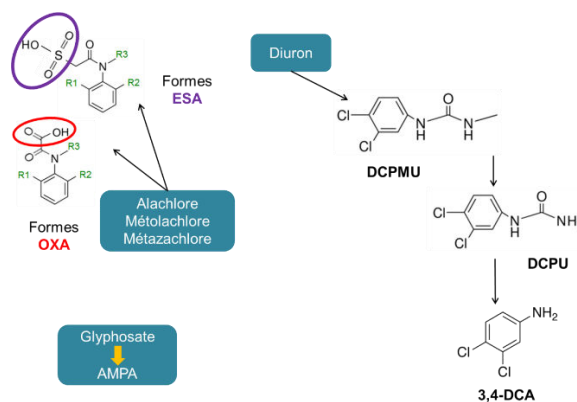


Figure 9 : Herbicides et leurs sous-produits retenus pour l'étude

2.2.2. Description générale des sites d'étude

Le terrain expérimental de cette étude est le bassin versant de la Vilaine. Ce bassin à dominante agricole présente une métropole importante avec la ville de Rennes ($\approx 440\,000$ habitants ; Rennes métropole, 2015), et plusieurs villes moyennes ($< 20\,000$ habitants) avec Redon, Vitré et Châteaubriant.

Une usine de potabilisation d'une capacité nominale de $100\,000\text{ m}^3/\text{jour}$ se situe à l'embouchure du fleuve. La ressource en eau est influencée par tous les territoires et activités en amont. Une usine de potabilisation d'eau de nappe alluviale de moindre importance ($3\,600\text{ m}^3/\text{j}$) est implantée en aval de la métropole rennaise.

Les sites naturels étudiés sont détaillés dans le chapitre suivant 2.2.2.1. Le bassin versant de la Vilaine

2.2.2.1. Le bassin versant de la Vilaine

- **Généralités**

La Vilaine est un fleuve de l'ouest de la France, dont le bassin versant se situe principalement en Bretagne. Elle prend sa source en Mayenne sur la commune de Juvigné et effectue un trajet d'environ 220 km jusqu'à l'océan Atlantique (Piel, 2013) (Figure 10). L'embouchure du fleuve est artificiellement fixée au barrage d'Arzal, faisant office de retenue d'eau pour l'usine de potabilisation (Férel) située à 2 km en amont. Le bassin versant de la Vilaine chevauche six départements (Mayenne, Ille et Vilaine, Côtes d'Armor, Morbihan, Loire Atlantique, Maine et Loire) pour une surface d'environ $10\,500\text{ km}^2$. Ce bassin est découpé en 106 zones hydrographiques, représentant 22 sous-bassins versants continentaux, et un bassin estuarien en aval du barrage d'Arzal (Atlas Sandre, 2018).

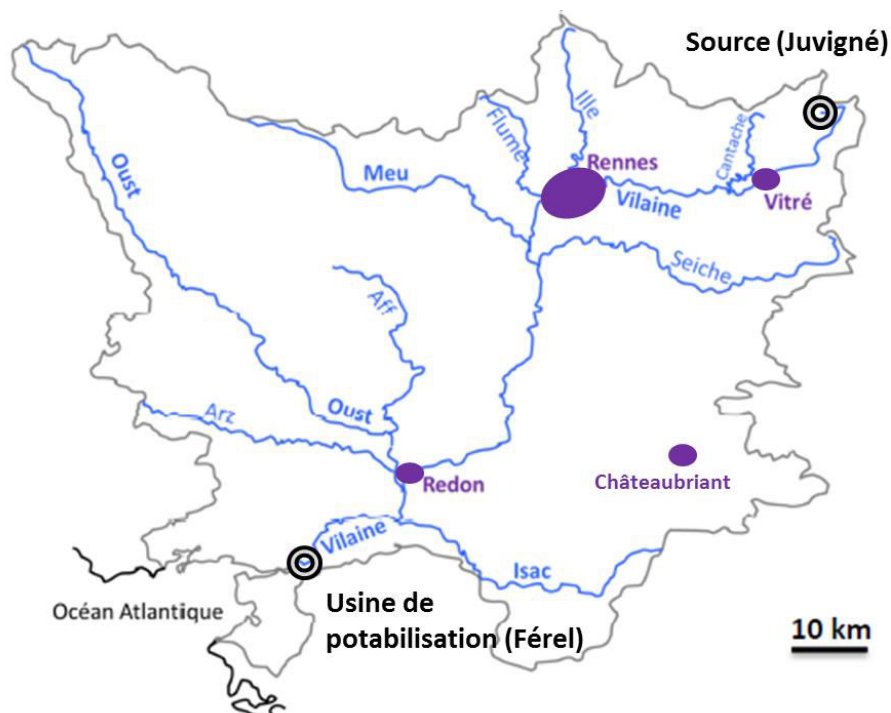


Figure 10 : Bassin versant de la Vilaine

Les principaux affluents en termes de débits (Q) par ordre décroissant sont l’Oust, la Seiche, le Meu, l’Isac, l’Ille (Banque hydro, Tableau 13).

Tableau 13 : Débits moyens et maximum annuels des principaux cours d’eaux du bassin versant de la Vilaine. Source Banque hydro (2018).

Cours d’eau	2016		2017	
	Débit (Q) en m ³ /s			
	Q moyen annuel	Q maximum	Q moyen annuel	Q maximum
Vilaine (confluence Oust)	44,3	229,0	18,3	142,0
Oust	28,8	174,0	10,7	103,0
Seiche	4,0	30,1	1,42	14,6
Meu	2,4	32,8	1,08	20,0
Isac	0,5	6,7	0,1	1,9
Ille	0,5	9,4	0,3	5,0
Flûme	0,4	8,5	0,3	5,3

De la source (Juvigné) à Châteaubourg (à l’est de Rennes), la pente moyenne du bassin versant de la Vilaine est de 0,2 % (Figure 11), puis la pente diminue jusqu’à 0,04 % à Guipry (à mi-chemin entre Rennes et Redon) pour être pratiquement nulle de Redon à l’estuaire (SAGE Vilaine, 2015). Le bassin

Matériel et méthodes

versant de l'Oust amont présente les pentes les plus fortes (7 % en moyenne) car l'Oust prend sa source dans le massif armoricain (Eau et Rivières de Bretagne, 2018).

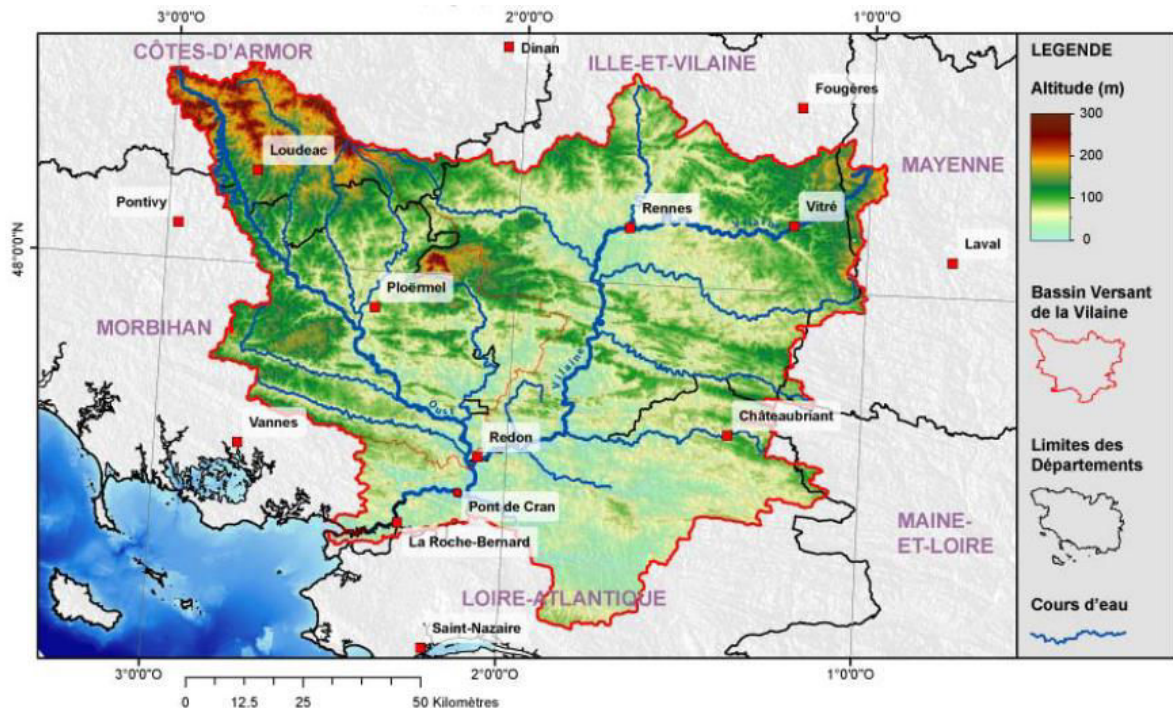


Figure 11 : Carte topographique du bassin versant de la Vilaine. Adaptée de Menier et Traini (2009)

L'étude géologique du bassin versant de la Vilaine montre que le sol est majoritairement constitué de roches d'origine sédimentaire (schistes et grès), et plutonique avec des granites (Figure 12) (BRGM, 2011). Les sous-bassins de l'Oust, du Meu et de la Seiche sont majoritairement constitués de schistes et de grès imperméables, favorisant les écoulements de surface (Eau et Rivières de Bretagne, 2018). Dans une moindre mesure, le sous-bassin de la Vilaine partage ce type de sous-sols imperméables. En conséquence de ce contexte géologique, les nappes souterraines régulent peu le débit des cours d'eau, qui sont donc contrôlés principalement par les précipitations.

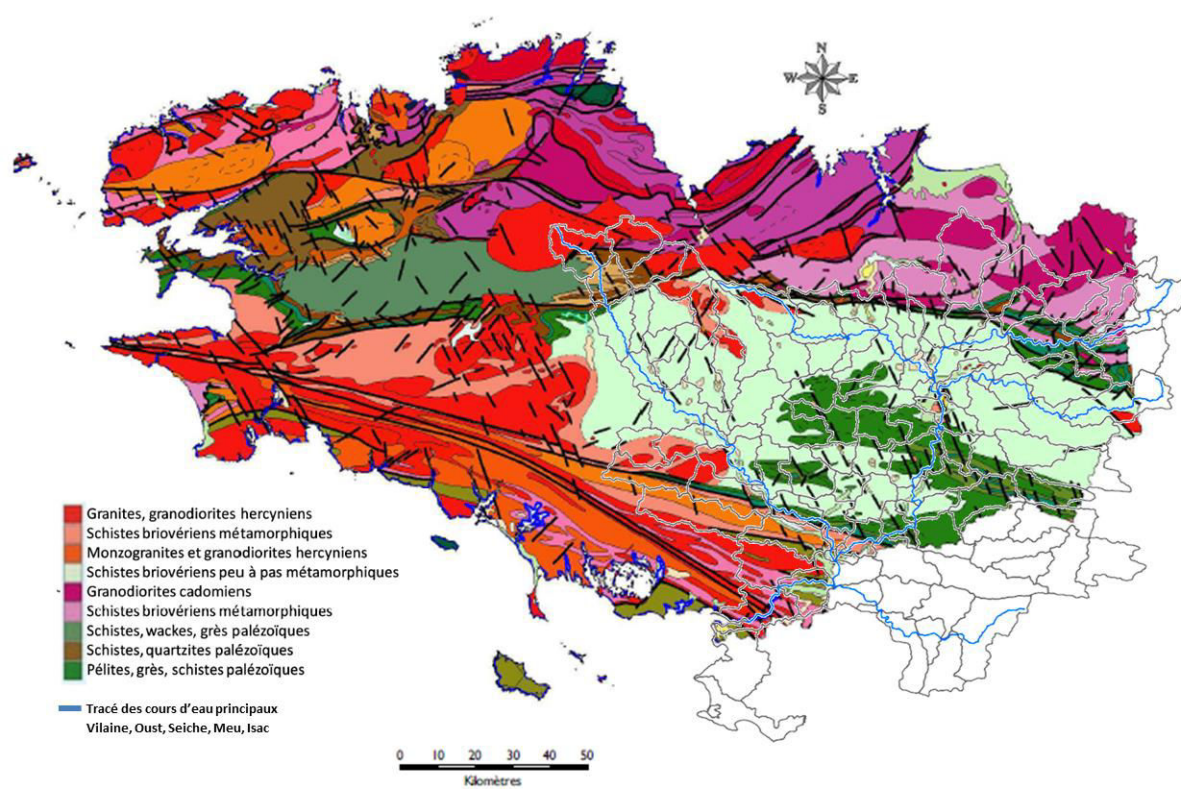


Figure 12 : Géologie de la Bretagne, avec surimposition des cours d'eau du bassin versant de la Vilaine. Adaptée de BRGM (2011)

L'implantation des eaux souterraines est représentée Figure 13. Trois masses d'eaux majeures sont recensées sur le bassin versant de la Vilaine : la première au sud-ouest de Rennes, la seconde est la nappe alluviale de la Vilaine, et enfin la troisième est la nappe alluviale de l'Oust.

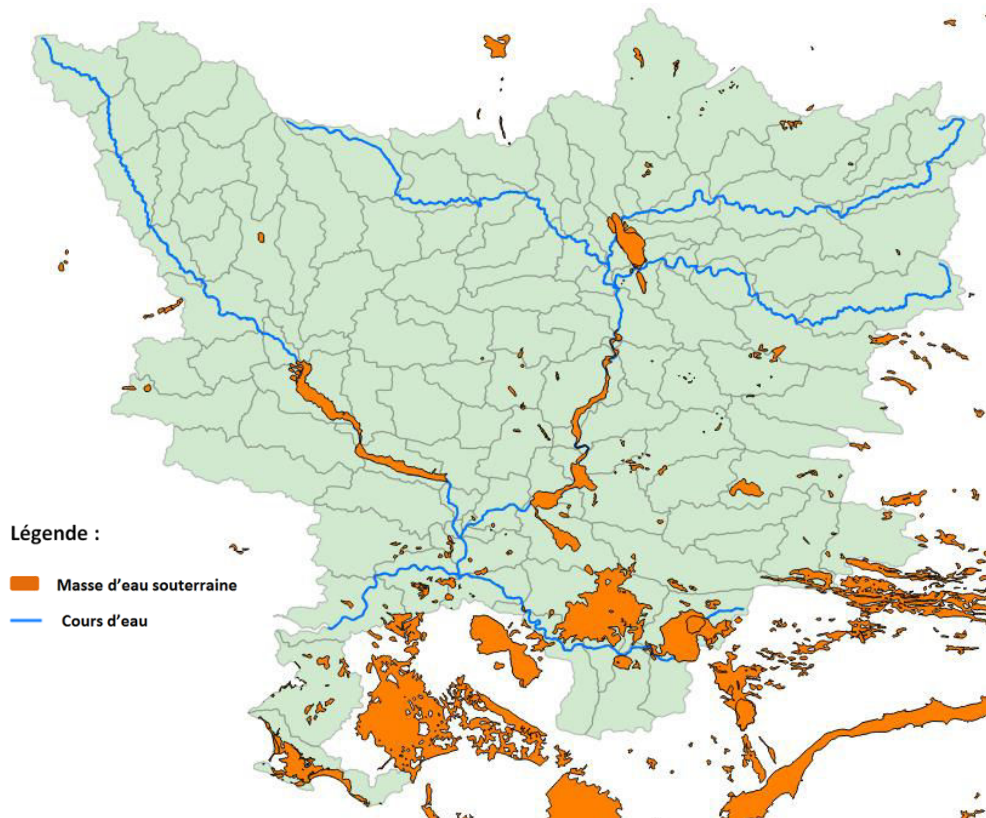


Figure 13 : Répartition des masses d'eaux souterraines dans le bassin versant de la Vilaine

- **Occupation des sols**

D'après le Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SAGE, 2015), la population du bassin versant de la Vilaine représente 1,26 million d'habitants (hab.), principalement concentrés dans l'agglomération rennaise ($\approx 440\,000$ hab. ; Rennes métropole, 2015). En dehors du bassin rennais, la densité de population est inférieure à 100 habitants/km² (Figure 14), à l'exception des petites villes telles Redon ($\approx 9\,000$ hab.), Vitré ($\approx 18\,000$ hab.) et Châteaubriant ($\approx 12\,000$ hab.). La Vilaine traverse Vitré, Rennes, puis Redon. L'Oust traverse les villes de Loudéac ($\approx 10\,000$ hab.) puis Redon.

Trois stations d'épuration majeures ont été identifiées parmi les 410 que compte le bassin versant. La plus importante est la station d'épuration de la Beaurade à Rennes dont la capacité représente 360 000 équivalents habitants. A l'extrême aval du bassin versant de la Vilaine (zone estuarienne), la station de Guérande (175 000 équivalents habitants) rejette directement ses eaux traitées dans l'océan Atlantique et n'affecte pas la qualité des eaux de la Vilaine. Enfin la station de Loudéac (178 000 équivalents habitants) située dans la zone amont du sous-bassin de l'Oust traite les rejets d'un abattoir industriel (les effluents industriels représentent plus de 90% des eaux usées traitées par

Matériel et méthodes

la station, une autre station de 9 000 équivalents habitants traite les effluents domestiques de la commune). L'impact attendu sur le cours d'eau récepteur (Oust) est différent de celui attendu après la station de la Beaurande recevant majoritairement des effluents domestiques. Les autres stations du bassin versant sont des petites unités de traitement de capacité inférieure à 60 000 équivalents habitants (Atlas Sandre, 2018).

Les zones urbanisées de l'agglomération rennaise présentent la plus grande densité de voies ferrées du bassin versant (440 km de voies). Notons que ces voies suivent le tracé de la Vilaine de Vitry à Redon, augmentant ainsi le risque d'export des herbicides utilisés pour le désherbage (principalement le glyphosate) vers les eaux de surface (Torstensson et al., 2005).

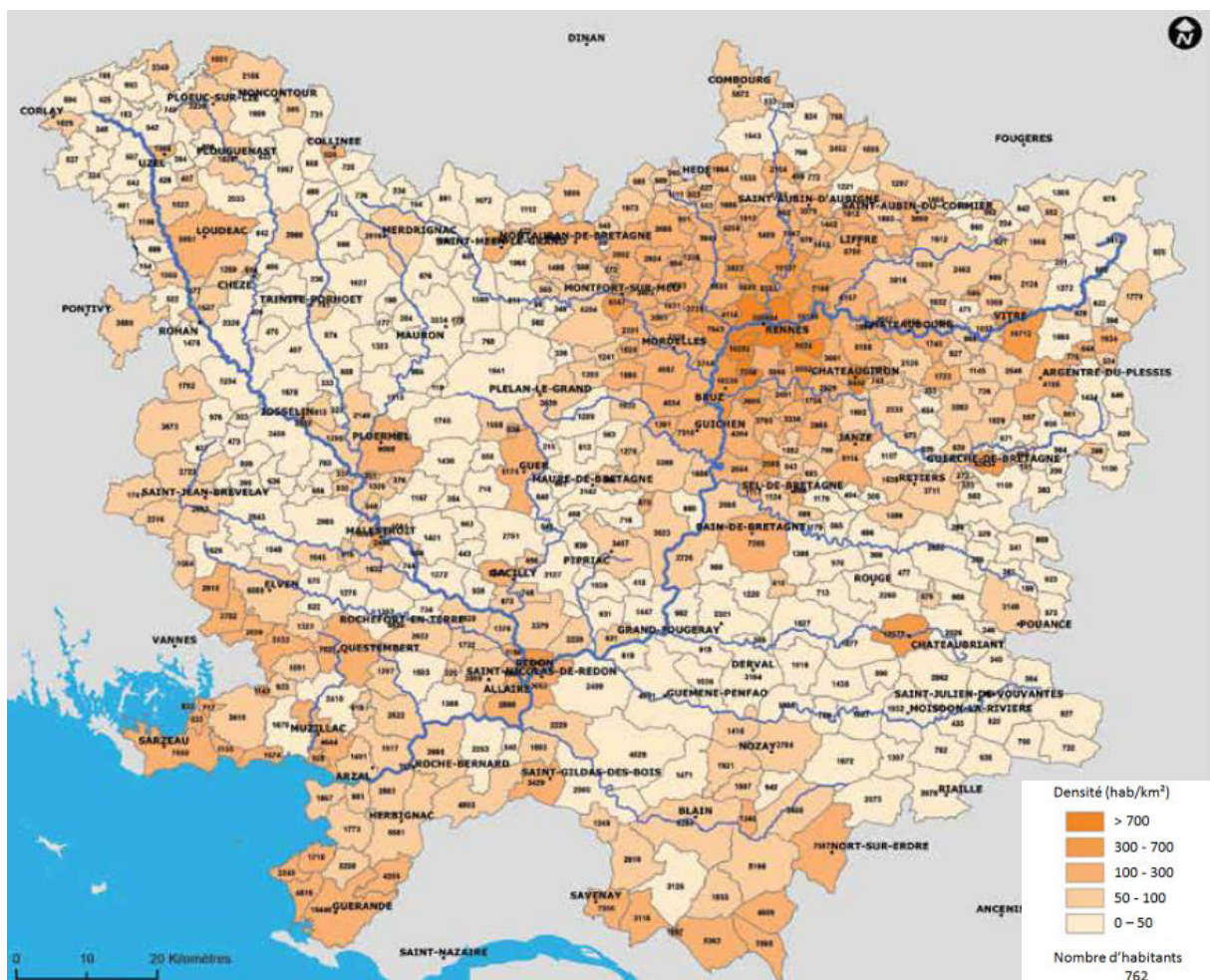


Figure 14 : Répartition de la population dans le bassin versant de la Vilaine. Adaptée de SAGE (2015)

La Bretagne a été la première région agricole de France jusqu'en 2016. Depuis elle a cédé la place à la région Nouvelle Aquitaine en terme de production agricole (Lucas et al. 2014 ; Agreste Draaf, 2016). En Bretagne, 62,1 % des sols sont occupés par des activités agricoles, tandis que 12,5 % des sols sont

Matériel et méthodes

artificialisés (surfaces bâties, revêtues ou stabilisés) (Lucas et al., 2014). Les espaces restants sont des forêts (19,9 %), sols nus naturels (0,6 %), landes (3,5 %) et zones humides (1,3 %). L'élevage est l'activité principale avec 79,6 % des 32 246 exploitations agricoles en 2013. Ceci implique une culture fourragère importante pour nourrir les animaux (Agreste Draaf, 2016). La culture légumière n'est cependant pas négligeable car elle utilise 47 000 ha sur la Bretagne, soit 1,7 % du territoire, principalement localisés sur le littoral au nord de Brest et de Rennes, soit en grande partie en dehors du bassin versant de la Vilaine (Agreste Draaf, 2016).

Les usages du sol dans le bassin versant de la Vilaine sont comparables à la présentation régionale. La surface agricole dédiée représente 64,4 % de la surface du bassin versant, alors que la surface urbanisée n'en représente que 6,5 %. Les pâturages représentent 26,48 % des 10 500 km², la culture céréalière 34,93 % (les données issues de ce travail seront présentées et discutées dans la partie résultat).

Les indicateurs utilisés pour établir la cartographie de l'occupation des sols sont présentés dans le Tableau 14. Parmi eux le nombre de stations d'épuration, leur localisation et leur capacité épuratoire, les surfaces cultivées, les surfaces imperméabilisées, les surfaces agricoles (hors cultures), et la longueur de voies ferrées.

Tableau 14 : Indicateurs utilisés pour la construction des cartographies

Indicateur	Détail	Unité	Echelle d'origine	Sources
Stations d'épuration	Nombre, capacité des stations d'épuration	Nombre de stations/EH*	1: 5 000	SANDRE database (service d'administration nationale des données et référentiels sur l'eau) 2015.
Cultures par type et densité	Surface de cultures recevant des herbicides	km ²	1: 5 000	RPG – registre parcellaire graphique (agricole) 2014
Zones imperméabilisées	Zones bâties, zones industrielles, routes	km ²	1: 100 000	Corine Land Cover database 2012
Terres arables	Surfaces dédiées à l'agriculture	km ²	1: 100 000	Corine Land Cover database 2012
Voies ferrées actives	Longueur de voies ferrées en activité	km	1: 5 000	SNCF et Geoportail database 2017

EH* = Equivalent habitant, défini par la demande biologique en oxygène à 5 jours de l'eau résiduaire. En France 1 EH = 60 g d'oxygène par jour.

Les cartes et données d'occupation des sols sont présentées en tant que résultat dans la partie 3.1.

- **Qualité de l'eau et conditions hydroclimatiques**

D'après le SAGE Vilaine (2015), l'état des masses d'eau sur l'ensemble du bassin versant de la Vilaine est jugé de qualité moyenne à mauvaise à partir d'indicateurs biologiques, physico-chimiques et de qualité hydromorphologique (SAGE Vilaine, 2015). Ces indicateurs sont :

- biologiques : l'indice biologique diatomées, l'indice biologique global normalisé, l'indice poisson en rivières,
- physico-chimiques : le bilan en oxygène, les nutriments (azote (N) et phosphore (P)), la température, salinité, le pH, 41 polluants synthétiques dont herbicides (atrazine, alachlore, diuron, isoproturon, trifluraline, simazine) et 4 métaux sous toutes leurs formes (Cadmium, Mercure, Plomb, Nickel).
- (de) qualité hydromorphologique : le régime hydrologique, la continuité écologique et les conditions morphologiques du cours d'eau.

Quant aux herbicides, les concentrations mesurées par le réseau CORPEP sur le Meu et la Seiche entre 2009 et 2015 sont présentées en (ANNEXE II) (CORPEP, 2018). L'AMPA est le composé le plus fréquemment quantifié (86 % des échantillons avec une limite de quantification égale à 0,05 µg/L puis 0,02 µg/L. Il atteint des concentrations maximums au printemps/été (2,52 µg/L). Les périodes hivernales sont moins propices à la présence d'AMPA dans l'eau (< 0,3 µg/L), sa concentration moyenne est de 1,66 µg/L. Son composé parent, le glyphosate, est, quant à lui, retrouvé moins fréquemment (53,1 % des mesures) et à des concentrations moyennes moindres (0,18 µg/L). Il ne semble pas suivre un modèle particulier dans ces deux rivières car il est présent par intermittence à toutes les saisons.

Le diuron est systématiquement retrouvé dans la Seiche à des concentrations toujours inférieures à 0,30 µg/L, avec 97 % des valeurs mesurées supérieures à la limite de quantification (0,02 µg/L) pour une moyenne de 0,06 µg/L. La présence du diuron dans la Seiche est plus fréquente et plus importante que dans le Meu qui compte seulement 85 % des valeurs mesurées supérieures à la limite de quantification, avec une moyenne de 0,03 µg/L. La DCPU (sous-produit du diuron) n'est que très rarement retrouvée (6 mesures au total sur 6 ans, dans le Meu et la Seiche) (CORPEP, 2018).

Les trois herbicides de la famille des chloroacétamides (alachlore, métazachlore et métolachlore) sont ponctuellement quantifiés. Dans le Meu, l'alachlore a été analysé à 0,4 µg/L et le métazachlore à 0,04 µg/L et 0,71 µg/L. 85 % des mesures de métolachlore sont supérieures à la limite de quantification (0,02 µg/L puis 0,005 µg/L) avec une moyenne de 0,04 µg/L. Dans la Seiche, l'alachlore a été analysée une seule fois à 0,25 µg/L. 8 % des mesures de métazachlore et 20 % pour le

Matériel et méthodes

métolachlore sont supérieures à limite de quantification (0,02 µg/L puis 0,005 µg/L) avec une moyenne pour chacun d'entre eux à 0,05 µg/L. L'alachlore étant interdit depuis 2008 (Légifrance, 2007), ce constat est donc cohérent. Le métazachlore et le métolachlore sont rapidement dégradés dans les sols et ne sont lixiviés qu'avec les précipitations après leurs périodes d'utilisation (printemps/été).

D'autre part la surveillance institutionnelle (Agence de l'eau et DREAL) entre 2009 et 2016 permet de suivre la qualité de l'eau de la Vilaine deux stations : Guichen en aval de Rennes (proche de la station EN8), et de Cran (station EN13) soit à environ 20 km de l'estuaire.

La problématique des sous-produits d'herbicides étant une préoccupation récente, certains composés n'ont pas été recherchés ou seulement récemment. Sur la station de Guichen, les composés non analysés sont le MESA, le MOXA, l'alachlore et ses sous-produits, le métazachlore et ses sous-produits, les sous-produits du diuron. Sur la station de Cran, seuls les sous-produits du diuron ne sont pas analysés ; pour le métolachlore, le MESA, le MOXA, l'alachlore et ses sous-produits, le métazachlore et ses sous-produits, les mesures débutent en 2015 (Figure 15).

Concernant la partie nord du bassin versant, l'AMPA et le glyphosate y sont fréquemment détectés (96 et 84 % de fréquence de détection), avec respectivement des concentrations moyennes de 0,92 et 0,08 µg/L de 2009 à 2016. Les concentrations maximales en AMPA sont atteintes entre mai et novembre avec un maximum le 8 juin 2011 (6,24 µg/L). Le glyphosate atteint sa concentration maximum (0,39 µg/L) au mois de décembre 2011, fait étonnant, car ce fut le mois le plus pluvieux et froid de l'année 2011. Le diuron est également fréquemment détecté dans cette partie du bassin versant, avec 76 % de fréquence de détection. Cependant, ce composé est présent en faibles quantités, avec une concentration moyenne de 0,06 µg/L et un maximum de 0,21 µg/L en août 2009. Le métolachlore est également analysé sur cette station, mais non représenté sur la Figure 15 car il n'a été détecté que 6 fois entre 2009 et 2016, avec une concentration maximale de 0,05 µg/L.

Au sud du bassin versant, près de l'estuaire, la contamination en AMPA est moins importante qu'au nord, avec une fréquence de détection de 78 % et une concentration moyenne de 0,25 µg/L. Les concentrations maximales sont mesurées plus tard dans l'année, d'août à décembre. Le glyphosate et le diuron représentent des pollutions encore plus faibles qu'au nord du bassin, avec respectivement 14 et 19% de fréquence de détection, pour des concentrations moyennes de 0,05 et 0,02 µg/L.

Le constat est très différent pour les sous-produits de chloroacétamides qui ont été détectés dans la majorité des échantillons prélevés à la station de Cran : MESA 100 % de fréquence de détection,

Matériel et méthodes

MOXA 100 %, alachlore ESA 94 %, et métazachlore ESA 54 %. Leurs concentrations moyennes respectives sont de 0,31 µg/L ; 0,08 µg/L ; 0,05 µg/L et 0,12 µg/L pour le métazachlore ESA. Les concentrations maximums ont été atteintes durant l'hiver 2015-2016 pour le MESA, le MOXA, et le métazachlore ESA. Le peu de données disponibles ne permet pas d'étude approfondie mais il semble que l'hiver soit la période la plus propice à la présence des sous-produits de chloroacétamides dans l'eau de surface, car les concentrations sont à la hausse au début de l'hiver 2016-2017.

Matériel et méthodes

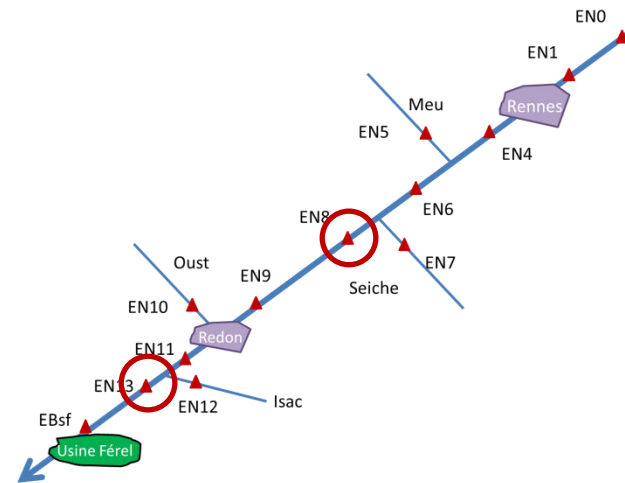
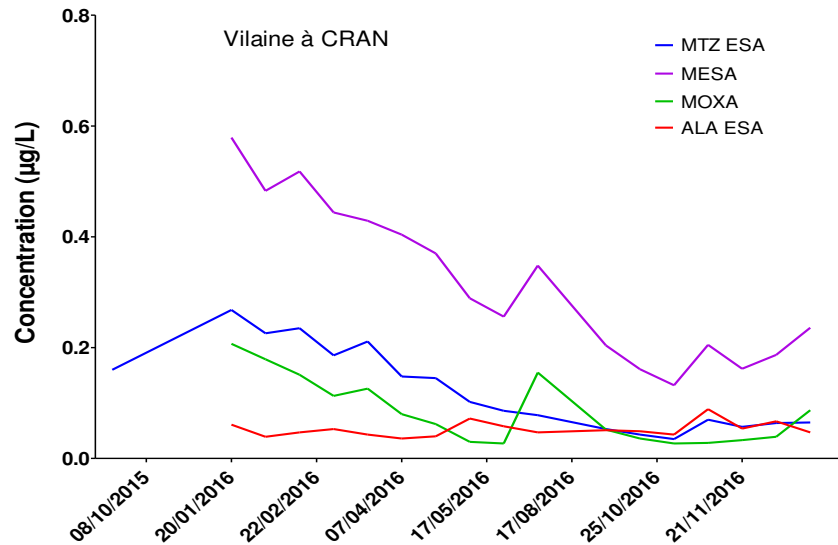
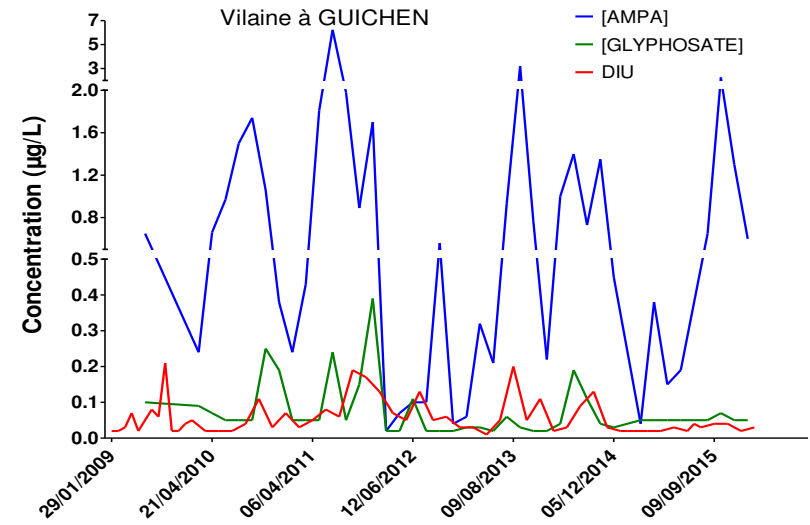
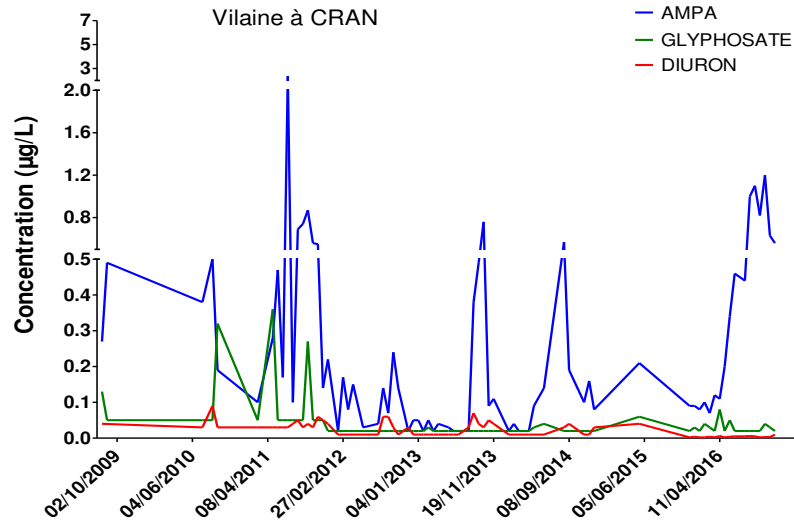


Figure 15 : Historique de l'évolution de la concentration en herbicides et sous-produits dans la Vilaine à Guichen (aval de Rennes) et à Cran (proche de l'estuaire). Données de surveillance Agence de l'eau et DREAL – source OsurWeb.

Matériel et méthodes

La Figure 16 présente une synthèse historique mensuelle des débits de la Vilaine et précipitations relevées dans le bassin versant (les données complètes sont également présentées en ANNEXE I). Le débit a été mesuré aux stations de Guichen en aval de Rennes (proche de la station EN8), et de Cran (Station EN13) soit à environ 20 km de l'estuaire. Les stations météorologiques fournissant les cumuls de précipitations sont proches des stations de mesure du débit : Rennes-St Jacques (nord BV) et Arzal (sud BV).

Les années 2012 et 2014 sont les plus pluvieuses avec respectivement pour le nord et le sud du bassin versant 785/1003 mm pluie/an (pic octobre-décembre) et 748/926 mm pluie/an avec un pic en janvier-février. Les années les plus sèches sont 2010 et 2011 avec respectivement pour le nord et le sud du bassin versant 549/791 mm pluie/an (pic octobre) et 517/719 mm pluie/an avec un pic en décembre.

La période de hautes eaux s'étage de novembre à février, avec une répartition inégale des précipitations sur les quatre mois concernés en fonction des années. Certains mois d'hiver tels que janvier 2010 (27/57 mm), décembre 2016 (15/30 mm), février 2012 (13/23 mm) reçoivent les précipitations similaires à un mois d'été alors que le cumul mensuel de pluie peut dépasser 188 mm en janvier 2016.

Les étiages de la Vilaine prennent place entre juillet et octobre avec de grandes disparités. Pour 2009, 2011, 2015 et 2016, l'étiage est à son maximum durant tout l'été, jusqu'à octobre compris ; les débits augmentent de nouveau avec les pluies automnales et la diminution du rayonnement solaire. Pour 2010, 2012 et 2013, les débits augmentent dès le mois de septembre. 2014 est un cas particulier, car après un mois d'août pluvieux (92/137 mm de pluie) qui amorce une remontée des débits, le mois de septembre n'a reçu presque aucune précipitation (3/3 mm de pluie) et renforce l'étiage.

Matériel et méthodes

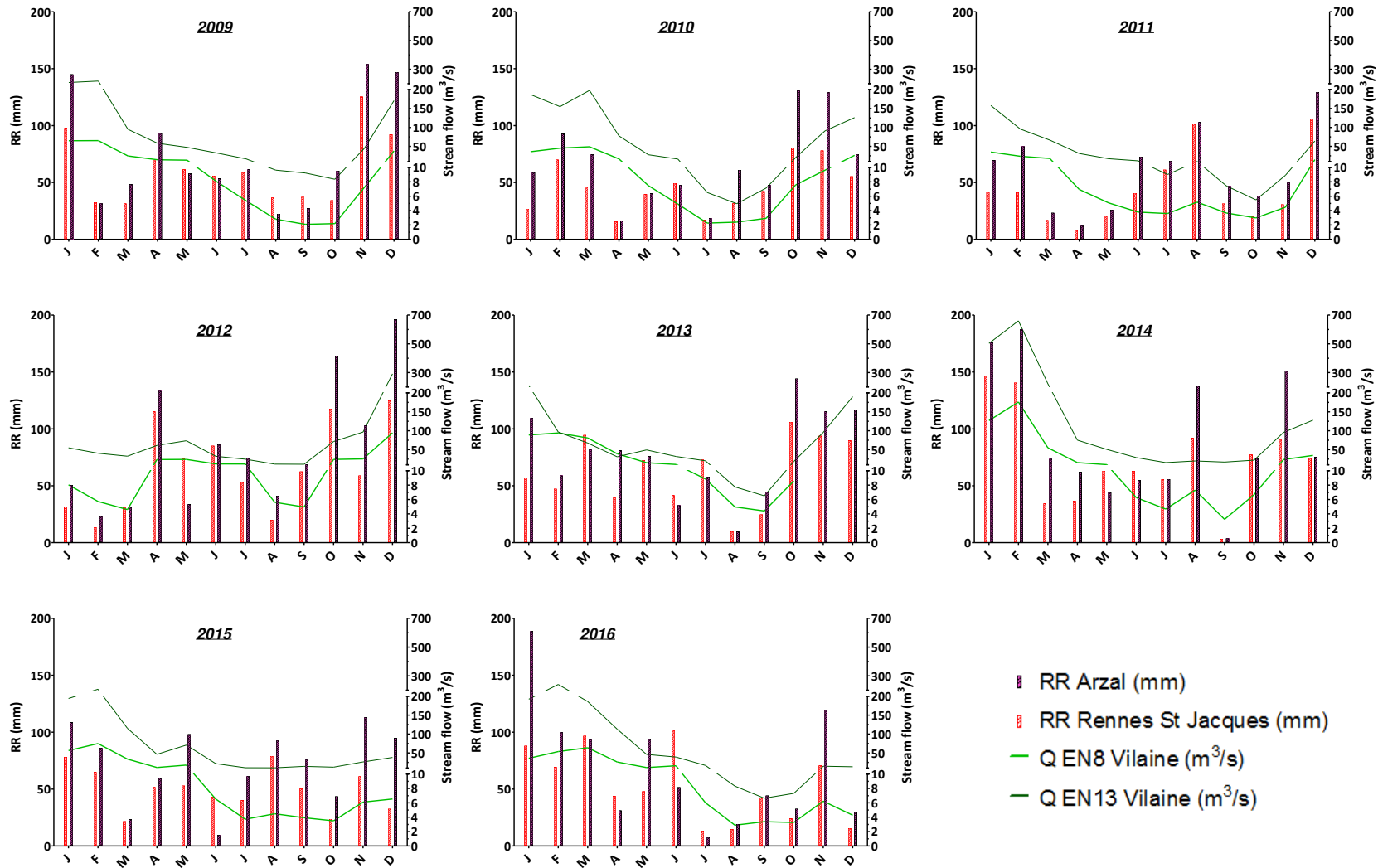


Figure 16 : Historique des débits de la Vilaine à Guichen (EN8 en aval de Rennes) et à Cran (EN13 proche de l'estuaire), et précipitations mensuelles (RR) de 2009 à 2016.

Matériel et méthodes

Les paramètres physico-chimiques de la Vilaine sont aussi suivis par les Agences de l'Eau et DREAL, ce qui permet d'effectuer une description statistique de 2009 à 2016 pour les deux stations de Cran et Guichen (Tableau 13 Tableau 15). La station au nord du bassin versant est caractérisée par une teneur moyenne en nitrates plus faible qu'au sud du bassin (14,9 contre 24,9 mg-N/L), une concentration en orthophosphates, azote kjeldhal et pH supérieurs. Le phosphore total et l'ammonium sont comparables, avec cependant des maxima supérieurs à la station de Guichen.

Tableau 15 : Statistiques descriptives des paramètres physicochimiques de l'eau mesurés aux stations de Cran et Guichen de 2009 à 2016.

GUICHEN	NO3	PO4	PT	NH4	NK	pH
MIN	0,9	0,0	0,1	0,0	0,5	7,1
MOY	14,9	0,2	0,1	0,1	1,2	7,7
MED	12,8	0,2	0,1	0,1	1,1	7,7
MAX	35,1	0,6	0,3	0,7	2,6	8,9

CRAN	NO3	PO4	PT	NH4	NK	pH
MIN	1,6	0,0	0,0	0,0	0,5	6,1
MOY	23,0	0,1	0,1	0,1	1,0	7,6
MED	24,9	0,1	0,1	0,1	0,9	7,5
MAX	47,4	0,3	0,3	0,2	2,1	9,3

- **Sélection des stations de prélèvements "eaux naturelles"**

Les stations de prélèvement ont été choisies pour caractériser à la fois l'occupation des sols et l'impact des affluents sur le fleuve principal (la Vilaine). Lors de travaux de recherche sur ce même bassin versant, Piel (2013) a caractérisé l'occupation des sols et les influences exercées sur 31 stations de mesures.

Seule une partie des stations précédemment identifiées ont été réutilisées et complétées par de nouvelles stations, afin de répondre aux objectifs de ce travail sans recommencer le travail d'état des lieux complet déjà réalisé lors des travaux de Piel (2013). Ces stations ont été choisies pour leur proximité d'une station de mesure du débit des rivières. L'Oust est le principal affluent de la Vilaine (voir 2.2.2.1. Le bassin versant de la Vilaine). A ce titre il est mis en exergue sur les représentations cartographiques de ce travail.

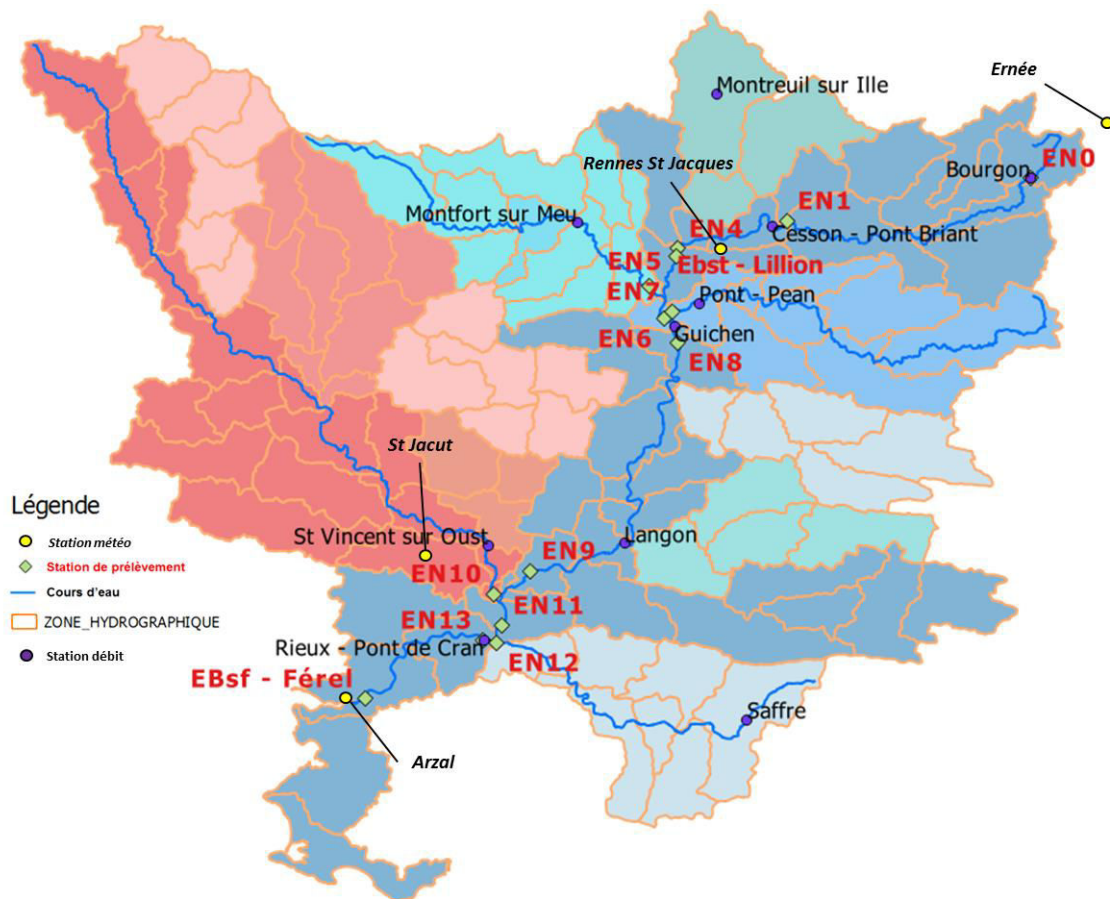


Figure 17 : Implantation des stations de débit, des stations météo, et stations de prélèvements dans le bassin versant de la Vilaine. En rouge et dégradés de rouge le bassin versant de l'Oust et de ses affluents, en bleu et dégradés de bleu, le bassin versant de la Vilaine et de ses affluents (hors Oust).

Matériel et méthodes

Les stations de prélèvements sont présentées dans le Tableau 16 et sur la Figure 17. Le choix de ces stations doit permettre de décrire les diverses influences exercées sur les cours d'eau.

Le point EN0 représente la source de la Vilaine, implantée dans un territoire rural à forte dominante agricole. Les points EN1 et EN4 en amont et aval de Rennes permettent de décrire l'impact de la métropole sur la qualité de l'eau de la Vilaine. La station EN5 représente le bilan du sous-bassin versant du Meu, la station EN6 celui de la confluence Vilaine/Meu, la station EN7, le bilan du sous-bassin versant de la Seiche et la station EN8 celui de la confluence Vilaine/Seiche. Les stations EN9, EN10 et EN11 permettent d'évaluer l'impact d'un territoire à dominante agricole sur la Vilaine et l'Oust (respectivement EN9 et EN10), puis de faire le bilan de leur confluence et de la ville de Redon (EN11).

Les points EN12 (Isac) et EN13 (Vilaine) permettent d'évaluer la qualité de l'eau à l'aval du sous-bassin de l'Isac, puis après confluence avec la Vilaine. Les stations EBSf et ETSf permettent de mesurer la qualité de l'eau brute et traitée de l'usine de potabilisation de Férel, située dans un territoire à dominante agricole peu prononcée. Les points EBst et ETst permettent de mesurer la qualité de l'eau brute et traitée de l'usine de potabilisation de Lillion, qui utilise l'eau de la nappe alluviale de la Vilaine (peu profonde). Cette ressource est contiguë à l'agglomération rennais et permet d'évaluer l'impact des rejets de la métropole sur une eau souterraine peu profonde.

Matériel et méthodes

Tableau 16 : Stations de prélèvements des eaux naturelles et potables dans le bassin versant de la Vilaine (EN_i) et en entrée et sortie de la station de potabilisation de Férel et de Lillion (EB_i et ET_i),. Adapté de Piel (2013)

Station	Site	Justification	Coordonnées GPS site prélèvement		Mode de prélèvement
			O	N	
EN0	Juvigné	Source, influence agricole	01°03'30''	48°11'12''	Pont
EN1	Acigné	Impact urbain - Amont Rennes	01°32'06''	48°07'51''	Pont
EN4	Apigné	Impact urbain - aval station d'épuration Rennes	01°44'51''	48°05'40''	Pont
4x EBSt	Lillion	3 captages eau souterraine, 1 mélange en entrée d'usine d'eau potable	01°44'54''	48°05'7''	Robinet
ETSt		Sortie usine eau potable			
EN5	Bury	Impact agricole - Bilan Meu	01°48'18''	48°02'07''	Pont
EN6	Pont-Réan	Bilan confluence Meu-Vilaine	01°46'31''	48°00'10''	Pont
EN7	Bruz	Impacts Agricoles et industriels - Bilan du bassin de la Seiche	01°45'31''	48°00'45''	Pont
EN8	Laillé	Bilan confluence Seiche -Vilaine	01°44'55''	47°58'19''	Pont
EN9	Grand-pas	Impact urbain - Amont de Redon -Amont station d'épuration	02°02'07''	47°40'20''	Pont
EN10	Aucfer	Amont station d'épuration Redon - Bilan confluence Arz - Oust	02°06'30''	47°38'31''	Berge
EN11	Rieux	Bilan aval Redon	02°05'28''	47°36'01''	Pont
EN12	Théhillac	Impact agricole - Bilan Isac	02°06'05''	47°34'39''	Pont
EN13	Cran	Bilan confluence Isac - Vilaine	02°07'41''	47°34'51''	Pont
EBSf	Usine de Férel	Eau brute	02°21'33''	47°30'13''	Robinet
ETSf		Eau de mise en distribution			

Note : EN – eau naturelle ; EBSf – eau brute de surface destinée à potabilisation ; ETSf – eau de surface traitée, mise en distribution ; EBst – eau brute souterraine destinée à potabilisation ; ETst – eau souterraine traitée, mise en distribution

2.2.2.2. La station d'épuration de Betton

La station d'épuration de la commune de Betton se situe dans l'aire urbaine de Rennes métropole, au nord du bassin versant de la Vilaine (Figure 18). Cette station reçoit les effluents des communes de Betton, Chevaigné, La Chapelle-Des-Fougeretz, Montgermont, et Saint-Grégoire. Les eaux traitées

sont rejetées dans l'Ille, une rivière canalisée dont la confluence avec la Vilaine se situe à dix kilomètres en aval de la station d'épuration.

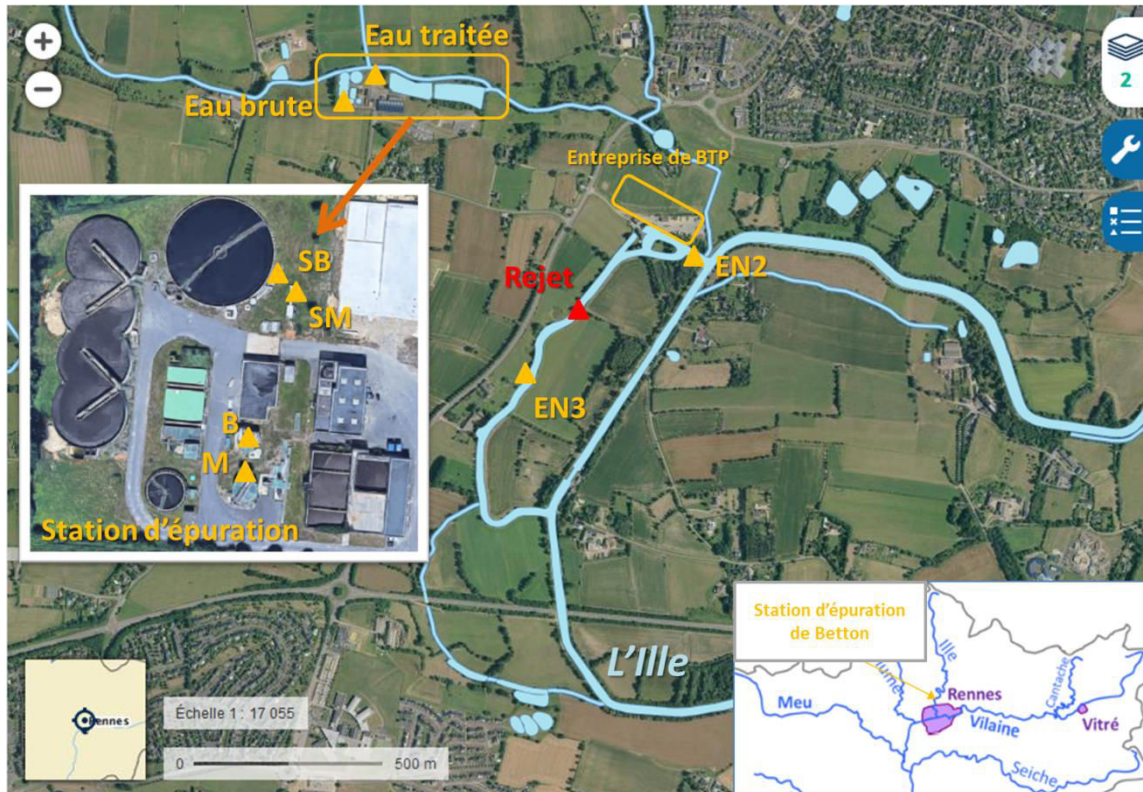


Figure 18 : Tracé de la rivière Ille, localisation de la station d'épuration de Betton, du point de rejet dans l'Ille et des points de prélèvement d'eaux usées brutes, traitées, et des eaux douces en amont/aval du rejet de la station d'épuration.

La station d'épuration de Betton dispose de deux filières de traitement (Figure 19). La première est une filière biologique équipée d'un bassin d'aération de $4\,500\text{ m}^3$ et d'un clarificateur de 602 m^2 . La seconde est une filière membranaire équipée d'un bassin d'aération de $2\,000\text{ m}^3$, suivi d'une filtration sur plaques. Comparée aux technologies classiques, le traitement des eaux usées par filtration sur plaques immergées permet des rendements épuratoires plus poussés sur les matières en suspension et la bactériologie, et ce avec des installations compactes (SAUR, 2018). Les membranes utilisées sont des membranes à plaques Kubota de pores $0,45\text{ }\mu\text{m}$ et d'une surface de $0,8\text{ m}^2$ spécifiquement conçues pour les eaux usées.

Une étape de dégrillage (dégrilleurs escaliers 3 mm de maille) en amont des deux filières de traitement permet d'éliminer les matières volumineuses et les déchets. L'eau à traiter est prioritairement dirigée vers la filière membranaire, dans la limite de $110\text{ m}^3/\text{h}$ afin que le bassin

Matériel et méthodes

d'aération soit toujours complètement rempli et reçoive un débit traversier constant. Le reste des eaux est dirigé vers la filière biologique dans la limite de $330 \text{ m}^3/\text{h}$. La filière membranaire est alimentée en continu car les plaques de filtration sont sensibles aux changements brutaux de quantité et de qualité d'eau à filtrer. En cas de forte augmentation de la charge entrante, les membranes colmatent, ce qui nécessite un arrêt complet (de plusieurs heures) de la filière pour lavage.

La station d'épuration de Betton dispose d'une capacité d'épuration de 40 000 équivalents habitants (EH), soit $2\,400 \text{ kg DBO}_5/\text{jour}$. Lorsque la charge entrante dépasse la capacité maximale de la station d'épuration, soit $440 \text{ m}^3/\text{h}$, les eaux usées brutes en surplus sont directement dirigées vers la lagune de la station d'épuration, puis au milieu naturel.

Les volumes traités par la station d'épuration étaient de $1\,634\,713 \text{ m}^3$ à $1\,512\,220 \text{ m}^3$ entre 2016 et 2017. La charge entrante en DBO_5 pour l'année 2016 était de 1806 kg/jour et 1147 kg/jour en 2017, soit 30 105 EH en 2016 (75 % de la capacité nominale) et 19 120 EH en 2017 (48 % de la capacité nominale). La station d'épuration a produit 489 tonnes de boues (matières sèches) en 2016 et 486 tonnes en 2017.

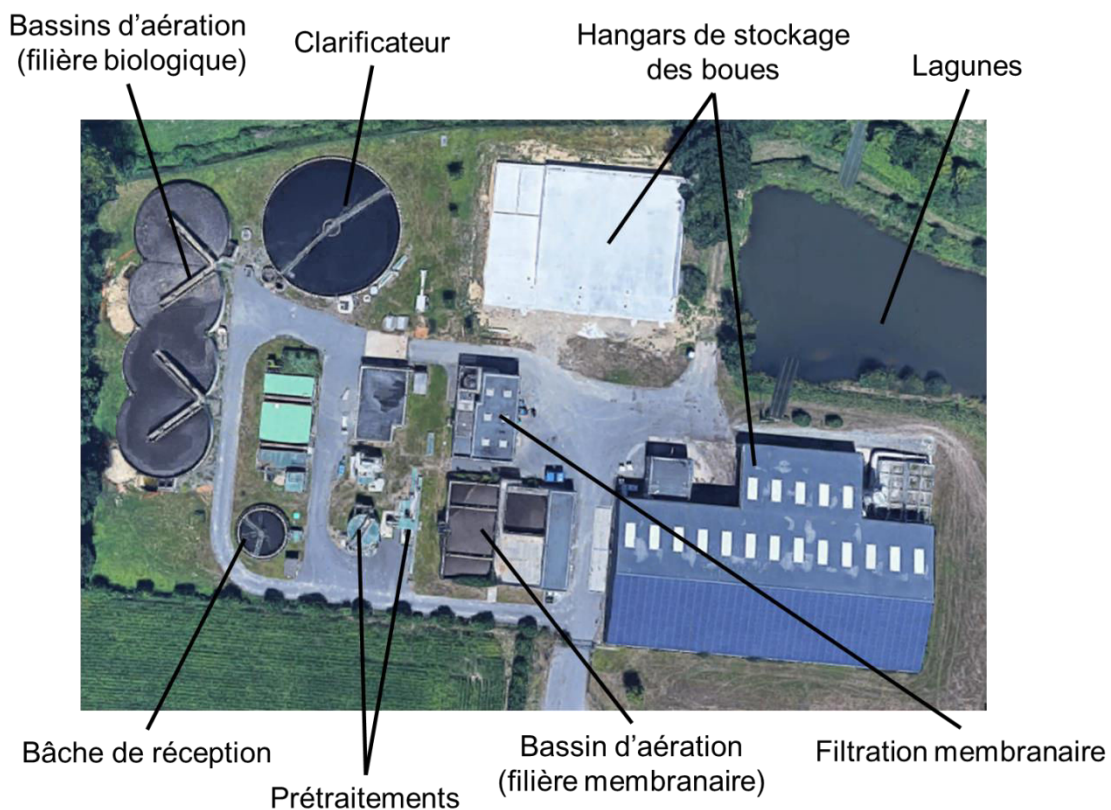


Figure 19 : Station d'épuration de Betton

- **Le réseau de collecte des eaux usées**

Le réseau relié à la station d'épuration est séparatif, c'est-à-dire que les eaux de pluies sont récoltées dans un réseau différent des eaux usées. En revanche, le diagnostic réalisé par l'exploitant sur les eaux parasites (eaux pluviales s'infiltrant dans le réseau) estime un apport à 28 % du volume total reçu (SAUR, 2016).

La Figure 20 présente les villes et activités reliées à la station d'épuration de Betton. Le réseau représente 12 237 branchements et 191 km linéaires de conduites en séparatif. Les communes raccordées à la station d'épuration sont situées au nord de Rennes, il s'agit de Betton ($\approx 11\ 000$ hab.), Chevaigné ($\approx 2\ 000$ hab.), La Chapelle-Des-Fougeretz ($\approx 4\ 800$ hab.), Montgermont ($\approx 3\ 300$ hab.) et Saint-Grégoire ($\approx 9\ 400$ hab.). Le calcul du débit en entrée de la station (débit entrant) est effectué selon la méthode validée par l'agence de l'eau Loire-Bretagne (AELB, 2018) :

$$\text{Débit entrant (m}^3/\text{j)} = \text{nombre de clients} * 2,5 * 0,150 \text{ (m}^3/\text{j)} + \text{débit industries (m}^3/\text{j)}$$

Avec :

Nombre de clients : nombre de branchements raccordés à l'assainissement collectif sur le système de collecte de la station d'épuration de Betton.

2,5 : densité de population estimée par branchements d'après l'INSEE.

0,15 m³/j : volume de rejet estimé par habitant d'après l'Agence de l'Eau.

Débit industries : débit maximum autorisé par l'autorisation ou la convention de rejet de l'industriel.

Plusieurs industriels sont raccordés à la station d'épuration de Betton, parmi eux Keroler, une biscuiterie autorisée à rejeter 15 m³/jour, AMEC SPIE, une entreprise de travaux publics disposant d'une aire de lavage de véhicules autorisée à rejeter 5 m³/jour, un garage automobile Renault autorisé à rejeter 5 m³/jour d'effluents contenant des hydrocarbures et des graisses, un dépôt de bus et une aire de lavage de la compagnie de transport Keolis, ayant en charge les transports publics de l'agglomération rennaise. Enfin le centre hospitalier de Saint Grégoire est raccordé au réseau de la station d'épuration et dispose d'une autorisation de rejet de 100 m³/jour. Tous ces sites sont intéressants malgré leurs faibles rejets autorisés, car ils sont potentiellement source de détergents phosphonates et d'AMPA. Sur la commune de Betton, les rejets industriels représentent 1,1 % du total autorisé, pour Montgermont 2,2 %, et enfin 9,4 % des rejets sur la commune de St Grégoire.

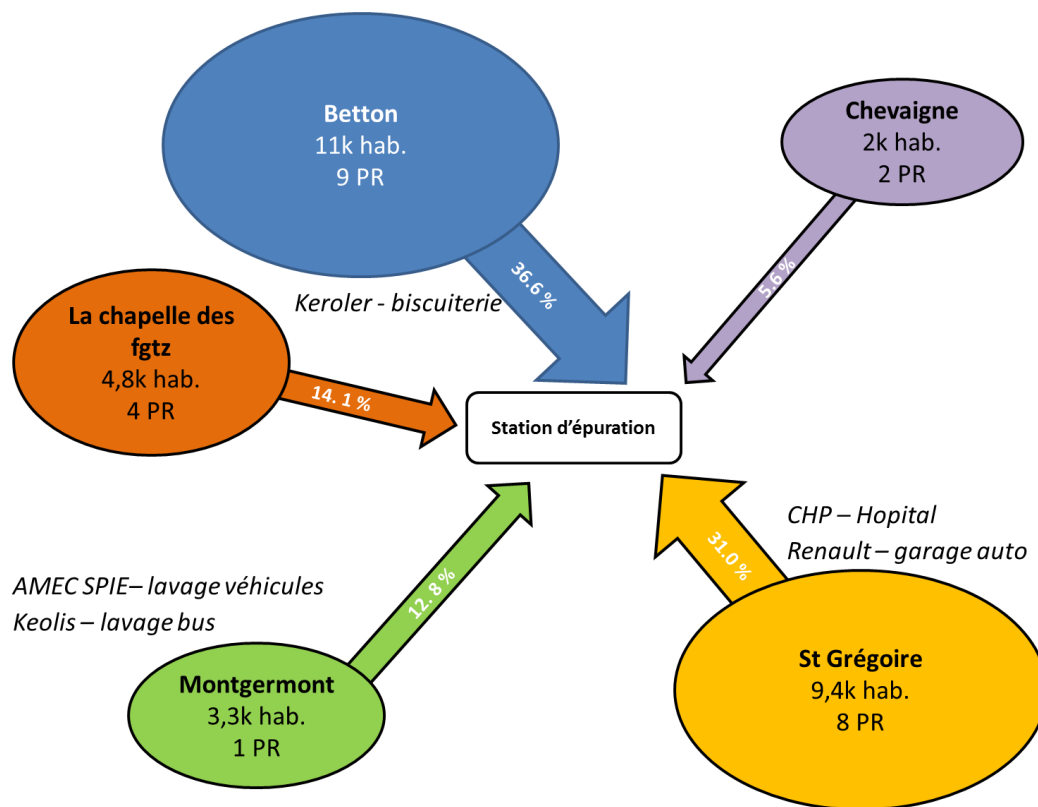


Figure 20 : Synoptique des villes par importance de rejet, et activités industrielles raccordés à la station d'épuration de Betton. PR : Poste de relèvement ; le nombre de postes de relèvement traduit de la quantité d'eau à transporter, et dans une moindre mesure l'étendue du réseau et la déclivité du sol (la région étudiée est assimilable à une plaine).

- **La filière de traitement**

La filière membranaire est équipée d'un second dégrillage par tamis rotatif (2 mm) pour éliminer les déchets ayant passé le premier dégrillage en entrée de station, pour réduire les risques de colmatage des membranes. Cette étape est suivie de prétraitements, consistant en un dessablage et dégraissage des eaux brutes pour en retirer les matières gênant la digestion biologique et la clarification, ou encore les objets pouvant endommager les appareils de pompage notamment. Puis l'étape d'alternance d'anoxie et d'aération permet la nitrification/dénitrification des eaux (élimination de l'ammoniaque et des nitrates). Après alternance anoxie/aération, les eaux sont filtrées sur plaques membranaires (0,45 µm), avant rejet dans le milieu naturel (Figure 21). Les membranes sont lavées deux fois par an (en moyenne) à l'eau industrielle (eau résiduaire traitée). Les eaux de lavage sont renvoyées en tête de station (bâche de réception).

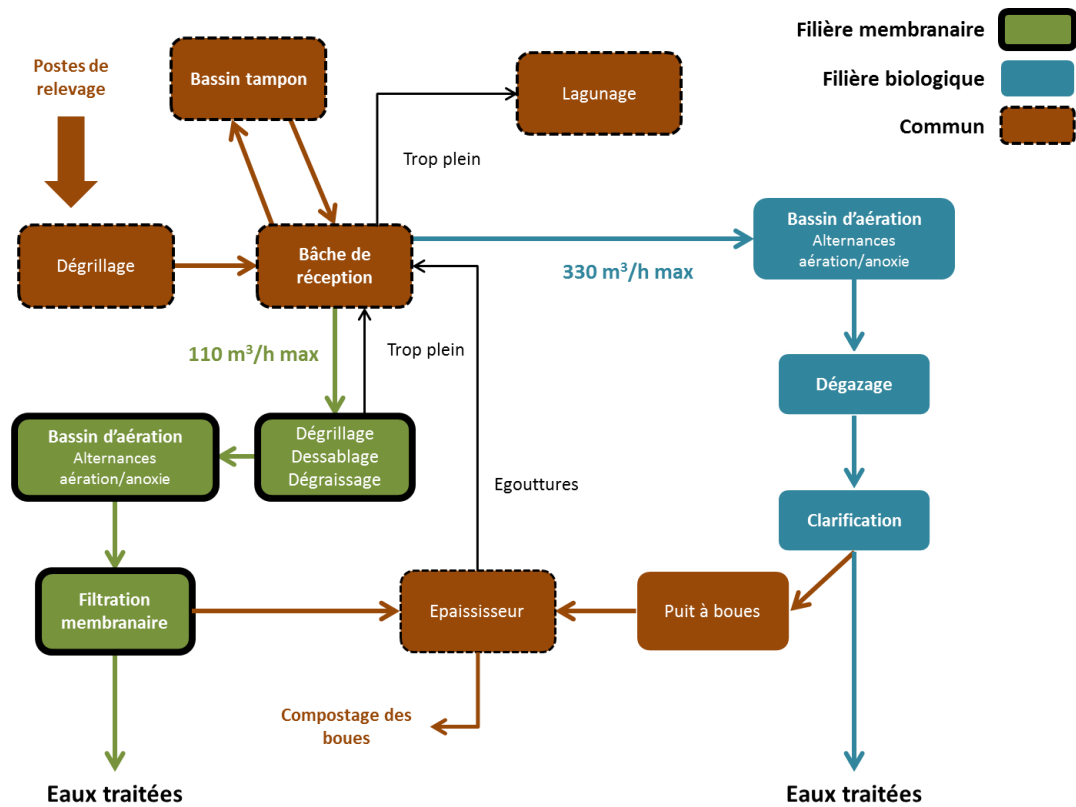


Figure 21 : Synoptique des filières de traitement de la station d'épuration

Dans la filière biologique, les eaux dégrillées (3 mm) sont directement dirigées vers le bassin d'aération depuis la bête de réception (Figure 21). Le bassin d'aération permet la nitrification/dénitrification et la déphosphatation par digestion biologique (alternance d'anoxie et d'aérobie). Puis les eaux sont dégazées afin de permettre la sédimentation des matières en suspension dans le clarificateur, avant rejet dans le milieu naturel. Les boues du clarificateur sont épaissies (concentrées) avant d'être extraites pour compostage. Les eaux clarifiées sont rejetées dans le milieu naturel.

Dans le cas de la filière membranaire, les eaux issues du bassin d'aération sont directement filtrées. Le perméat est rejeté au milieu naturel tandis que les boues sont épaissies et compostées.

- **Le milieu récepteur**

Les eaux traitées de la station d'épuration sont rejetées dans un bras de l'Ille. L'Ille, du fait de son débit faible ($Q_{\text{moyen}} < 1 \text{ m}^3/\text{s}$) et sa morphologie (rivière canalisée au débit régulé), est un affluent mineur de la Vilaine. Ce cours d'eau prend sa source dans la commune de Lanrignan (35). Il est long

Matériel et méthodes

de 47 km et est relié à la Rance au nord pour former le canal d'Ille et Rance reliant Rennes à St Malo. Le canal de 84 km est aménagé pour la navigation, il présente de nombreuses écluses (48) entre Rennes et St Malo. Au sud, l'Ille se jette dans la Vilaine à Rennes (Figure 18).

- **Sélection des stations de prélèvements « eaux usées »**

Les points EN2 et EN3 sont respectivement situés en amont et en aval du rejet de la station d'épuration de Betton et permettent de mesurer son impact sur le cours d'eau récepteur (Ille). Le bras de l'Ille dans lequel s'effectue le rejet se trouve au nord de Rennes. Les prélèvements dans le milieu naturel ont été effectués respectivement à 300 m en amont (EN2) du rejet sur un pont, et à 200 m en aval (EN3) sur une berge du cours d'eau.

Le Tableau 17 présente les stations de prélèvements échantillonnées pour l'étude du glyphosate et de l'AMPA dans les eaux résiduaires. Le suivi des eaux brutes et traitées est effectué sur les 2 filières puis les eaux en amont et en aval du rejet sont échantillonnées pour estimer l'impact de la station d'épuration sur le cours d'eau.

Tableau 17 : Stations de prélèvement des eaux naturelles (EN_i) et eaux résiduaires (B/M/SB/SM) pour l'étude de l'AMPA et du glyphosate.

Station	Site	Justification	Coordonnées GPS site prélèvement		Mode de prélèvement
			O	N	
EN2	Ille - Betton	Amont station d'épuration Betton	01°39'45''	48°10'16''	Pont
B / M SB / SM	Station d'épuration Betton	entrée station d'épuration : filière biologique (B) et membranaire (M) sortie station d'épuration : filière biologique (SB) et membranaire (SM)	01°40'30,2''	48°10'32,2''	Préleveur automatique
EN3	Ille - Betton	Aval station d'épuration Betton	01°40'8''	48°10'6''	Berge

Note : B/M – eau usée brute de la filière biologique (B) ou membranaire (M) ; SB/SM – eau usée traitée de la filière biologique ou membranaire

2.2.2.3. Les usines de production d'eau potable de Lillion et de Férel

- **Lillion**

L'usine de potabilisation de Lillion est située au sud-ouest de Rennes, dans la zone des étangs d'Apigné, au-dessus de la nappe alluviale de la Vilaine. Cette installation, construite entre 1964 et 1979, pompe l'eau souterraine de nappe alluviale via trois puits (sur quatre puits existants, le premier puits n'étant plus actif depuis 2015), avec une capacité de production de 3 600 m³/jour.

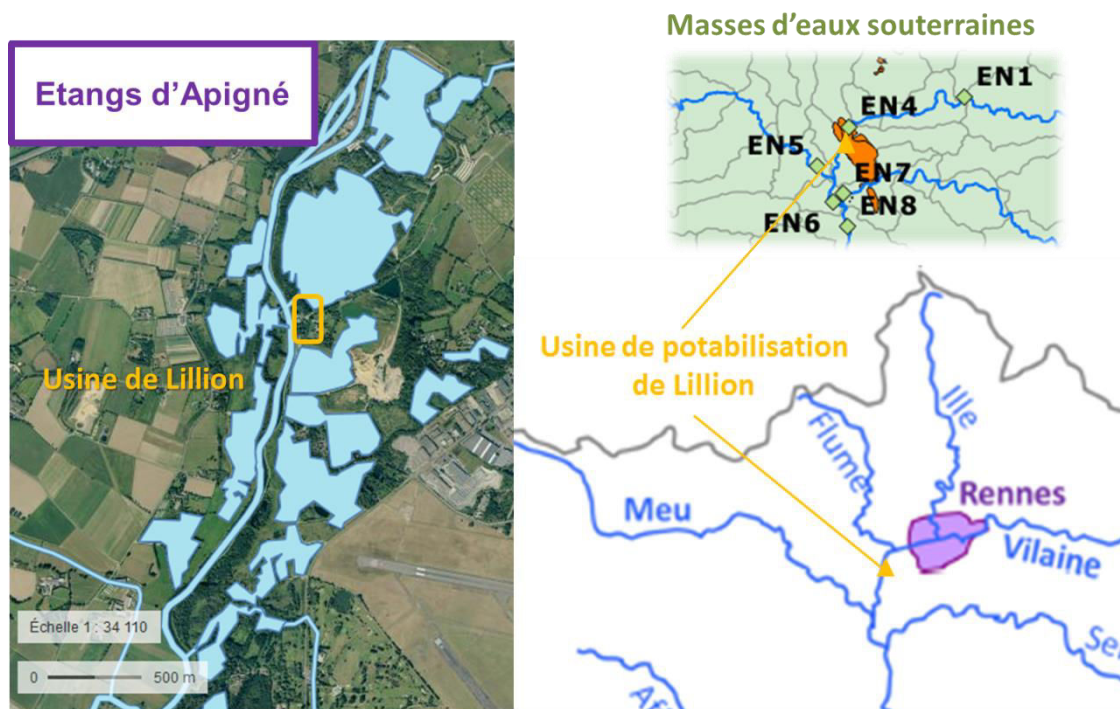


Figure 22 : Localisation de l'usine de potabilisation de Lillion, au-dessus de la nappe alluviale de la Vilaine.

L'usine de Lillion utilise les eaux de nappe alluviale de la Vilaine pour les potabiliser. Une nappe alluviale est une nappe libre peu profonde, circulant dans l'aquifère des rivières. Le niveau d'une nappe alluviale est fortement lié au niveau de la rivière correspondante. Lorsque la rivière est en crue, le niveau de nappe s'élève, lorsque la rivière est en étiage, la nappe alimente le débit de la rivière (SIGES Seine-Normandie, 2018). La zone d'interface nappe / rivière permet l'atténuation des contaminations en matières en suspension, ammonium, fer, manganèse (Vernoux et al., 2010), mais aussi de certains herbicides et produits pharmaceutiques (Huntscha et al., 2013). L'eau, ayant ainsi percolé à travers les alluvions constituant l'aquifère, présente une qualité nettement supérieure à l'eau de la rivière. Elle est donc une ressource de choix pour la potabilisation. La ressource exploitée

Matériel et méthodes

à l'usine de Lillion présente un intérêt pour l'étude des contaminations urbaines dans l'eau souterraine.

La filière de traitement de l'usine de potabilisation de Lillion est présentée en Figure 23.

Les eaux brutes en entrée de station passent en premier lieu dans le bassin d'aération afin de précipiter le fer et le manganèse, puis la filtration sur sable permet de nitrifier les eaux et de filtrer les précipités ferromagnésiens. La succession de deux filtres à sable consécutifs permet de filtrer aussi la totalité des précipités ferromagnésiens. La filtration sur charbon actif en grain permet ensuite d'adsorber la matière organique et les micropolluants (pharmaceutiques, pesticides...). Enfin l'ajout de réactif chloré permet la désinfection de l'eau.

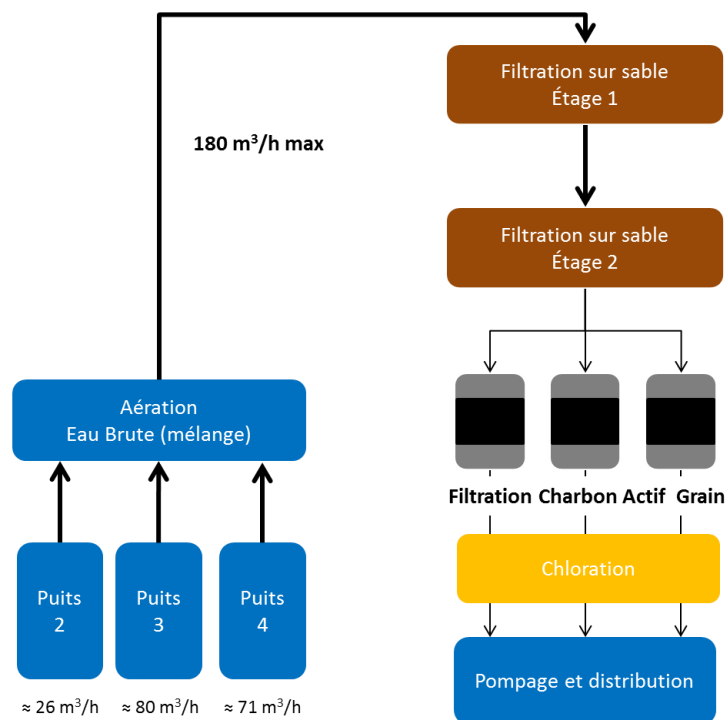


Figure 23 : Filière de traitement de l'usine de Lillion

L'eau produite est dirigée vers le réseau de distribution d'eau potable via le château d'eau de Mordelles après rechloration. En 2017, l'usine a produit 987 740 m³ d'eau potable (d'après l'exploitant Collectivité Eau du Bassin Rennais) qui a été distribuée sur les communes de Chavagne (≈3 700 hab.), Cintré (≈2 200 hab.), La Chapelle-Thourault (≈2 100 hab.), l'Hermitage (≈4 100 hab.), Mordelles (≈7 200 hab.), Talensac (≈2 500 hab.), Bréal-sous-Montfort (≈5 700 hab.), Goven (≈4 400 hab.).

- **Férel**

L'usine des eaux de Férel est située à l'extrême aval du bassin versant, à l'embouchure du fleuve sur la commune de Férel (56, Morbihan). Il s'agit de la plus importante installation de production d'eau potable sur le bassin versant de la Vilaine, avec une capacité nominale/maximale de 100 000 m³/jour. L'eau brute est pompée en amont du barrage d'Arzal dans la Vilaine.

La filière de traitement de l'usine de potabilisation de Férel est présentée en Figure 24.

Les eaux brutes en entrée de station sont en premier lieu reminéralisées et mises à l'équilibre calcocarbonique par ajout de chaux et de gaz carbonique. Cette étape permet également d'ajuster le pH pour assurer une clarification efficace. L'étape de clarification permet l'élimination d'une partie de la matière organique, des matières en suspension et de certains micropolluants tels que le glyphosate et l'AMPA. Une clarification consiste en plusieurs étapes, d'abord la coagulation, la floculation puis la décantation. L'ajout de chlorure ferrique en clarification permet la coagulation des matières en suspension, puis la floculation c'est-à-dire l'agrégation en grosses particules. Cependant, le chlorure ferrique consomme des ions hydrogénocarbonate (HCO₃⁻), induisant une baisse de TAC et du pH qu'il faudra compenser par une reminéralisation (Degrémont, 2005). Ensuite la décantation des floccs a lieu grâce à l'ajout d'un polymère et permet d'extraire les eaux claires se situant en haut de la colonne d'eau. Une inter-reminéralisation a lieu par ajout de gaz carbonique (CO₂) puis de chaux (Ca(OH)₂).

Les eaux clarifiées et reminéralisées sont ensuite filtrées sur sable, ce qui permet d'éliminer les particules n'ayant pas été extraites lors de la clarification. L'ozonation permet à la fois de dégrader la matière organique naturelle, les micropolluants (pharmaceutiques, pesticides...), de nombreuses espèces minérales (nitrites, cyanures, Fer et Manganèse réduits...), mais aussi d'assurer une désinfection partielle (Legube, 2015). La filtration sur charbon actif est un traitement d'affinage permettant l'élimination des matières organiques réfractaires et organoleptiques, ainsi que les micropolluants. Une reminéralisation finale permet de mettre les eaux à l'équilibre calcocarbonique, c'est-à-dire ni corrosive, ni entartrante. Enfin l'ajout de réactif chloré permet la désinfection de l'eau

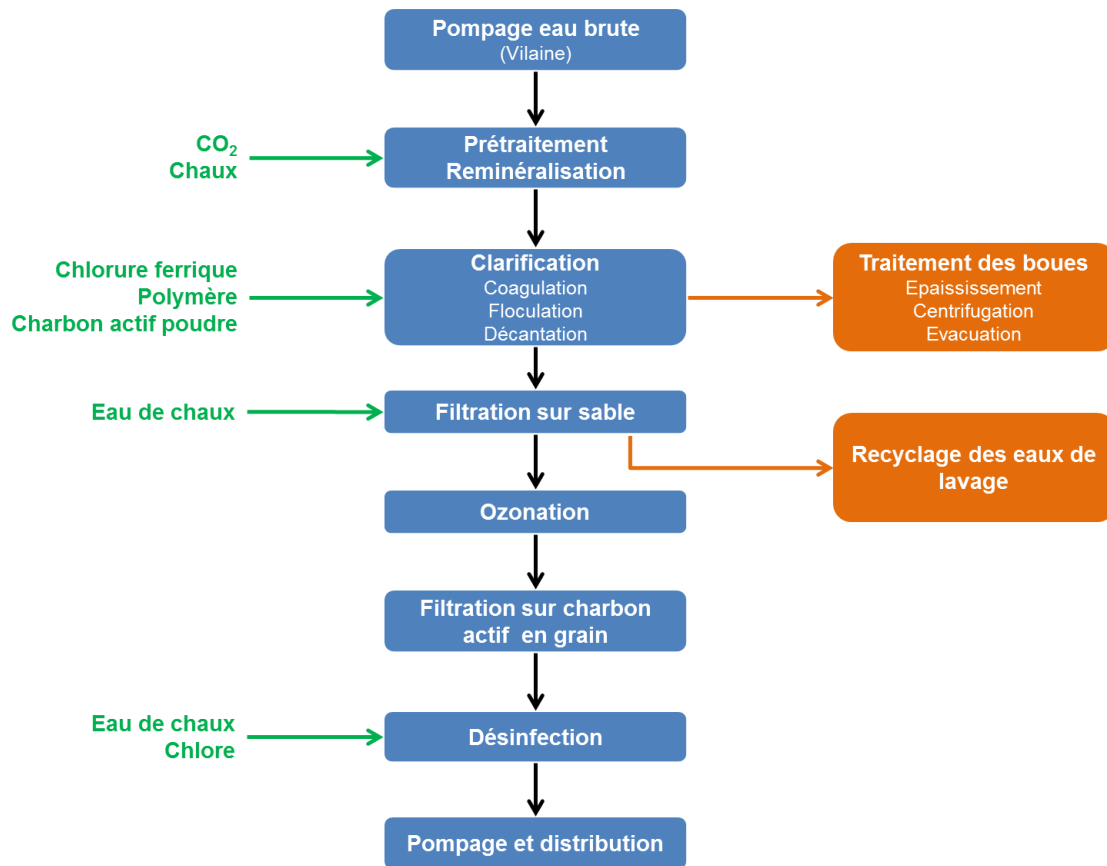


Figure 24 : Synoptique de la filière de traitement de l'usine de Férel. Adapté de Piel (2013)

Le réseau de distribution de l'eau potable dépendant de Férel comprend la région de Vannes, Redon, La Baule, Saint Nazaire et Rennes en été (sécurisation de l'alimentation en eau potable au nord du bassin versant). Il est long d'environ 235 km et dessert environ 1 million d'habitants (EPTB Vilaine, 2019; SAUR, 2015).

- **Sélection des stations de prélèvements « eaux potables »**

Le prélèvement des eaux traitées ou potables est effectué au robinet de sortie de chaque usine, après chloration (ETsf et ETst).

2.2.3. Campagnes de prélèvement

Les expérimentations menées sur le bassin versant de la Vilaine, les conditions hydroclimatiques et le matériel utilisé, sont détaillés dans cette partie.

2.2.3.1. Conditions hydroclimatiques des campagnes

- **Campagnes « Eaux naturelles »**

Six campagnes de prélèvements « eaux naturelles » (C1 à C6) ont été réalisées sur le bassin versant de la Vilaine et en entrée et sortie des stations de potabilisation de Férel et de Lillion entre 2016 et 2018, chacune selon des conditions hydroclimatiques spécifiques. Ces campagnes ont également été programmées pour coïncider avec les périodes connues d'épandages d'herbicides (Tableau 18 et Figure 25).

Tableau 18 : Récapitulatif des campagnes « eaux naturelles », où sont échantillonnées les eaux de rivières, les eaux de souterraines et les eaux potables créées à partir de ces ressources

Campagne	Pluviométrie (mm) (24 h/1 semaine)	Justification	Niveau de nappe*	Dates prélèvements	Echantillons analysés		
					Eau de surface	Eau souterraine	Eau traitée
C1	0 / 0,4	Repérage - Etiage	moyen	27-28/07/16	13	4	2
C2	0 / 1	Etiage prolongé	bas	28-29/09/16	13	4	2
C3	3,6 / 30,7	Lixiviation hivernale	haut	17-18/01/17	13	4	2
C4	7,3 / 37	Lixiviation usage massif d'herbicides	bas	04-05/05/17	12	4	2
C5	2,4 / 22,6	Lixiviation automne	moyen	29-30/11/17	12	4	2
C6	0,2 / 4,8	Fin crue	haut	29-30/01/18	5	0	1

*source : [Ades EauFrance](#) ; niveaux piézométriques

Les campagnes C1 (27-28 juillet 2016) et C2 (28-29 septembre 2016) ont été réalisées en période d'étiage. La campagne C1 a été une campagne de repérage des stations de prélèvements, permettant aussi de vérifier la faisabilité du planning de prélèvements et d'analyses. Les campagnes en temps de pluie (> 10 mm/24 h) ont été réalisées comme suit :

- La campagne C3 (17-18 janvier 2017) a permis d'observer les phénomènes de lixiviations des stocks d'herbicides et de leurs sous-produits dans le sol.
- La campagne C4 (4-5 mai 2017) a permis d'observer la lixiviation d'herbicides et de leurs sous-produits durant la période d'usage principale des herbicides.

Matériel et méthodes

- La campagne C5 (29-30 novembre 2017) a permis d'observer la lixiviation d'herbicides et de leurs sous-produits au début de l'hiver, après la fin de la période d'usage des herbicides.
- La campagne C6 (29-30 janvier 2018), campagne en période de fin de crue hivernale.

Le détail des conditions hydroclimatiques caractéristiques des 6 campagnes est présenté en Figure 25, les débits (Q, source Banque hydro, 2018) des principaux cours d'eau et la pluviométrie (précipitations RR, source MétéoFrance 2018) y sont représentés. L'implantation des stations météorologiques ne permettant pas de couvrir l'ensemble du bassin versant de la Vilaine (voir Figure 17 pour les stations météo), les données pluviométriques présentées sont issues, au nord, de la station de Rennes St Jacques, et au sud, de la station d'Arzal. Les campagnes C1 à C5 ont été réalisées sur les 19 stations de prélèvements (voir Tableau 16), et pendant deux journées consécutives.

La campagne C6 a été réalisée sur seulement 6 stations de prélèvements. Initialement non programmée, cette campagne a permis d'étudier la crue hivernale des cours d'eau, et l'impact sur la lixiviation des stocks d'herbicides et de leurs sous-produits. Les stations échantillonnées lors de cette campagne ont été choisies pour leur emplacement et les phénomènes qu'elles permettent d'étudier : les six stations suivies sont EN1 et EN4 (amont et aval de Rennes, impact urbain), EN9 (la Vilaine avant confluence avec l'Oust) et EN10 (l'Oust, affluent principal de la Vilaine), EBSf et ETsf (eau brute et eau traitée de l'usine de potabilisation de Férel).

Les niveaux de la nappe alluviale indiquent que les seules périodes où la nappe alluviale peut influencer la rivière sont C3 et C6.

Matériel et méthodes

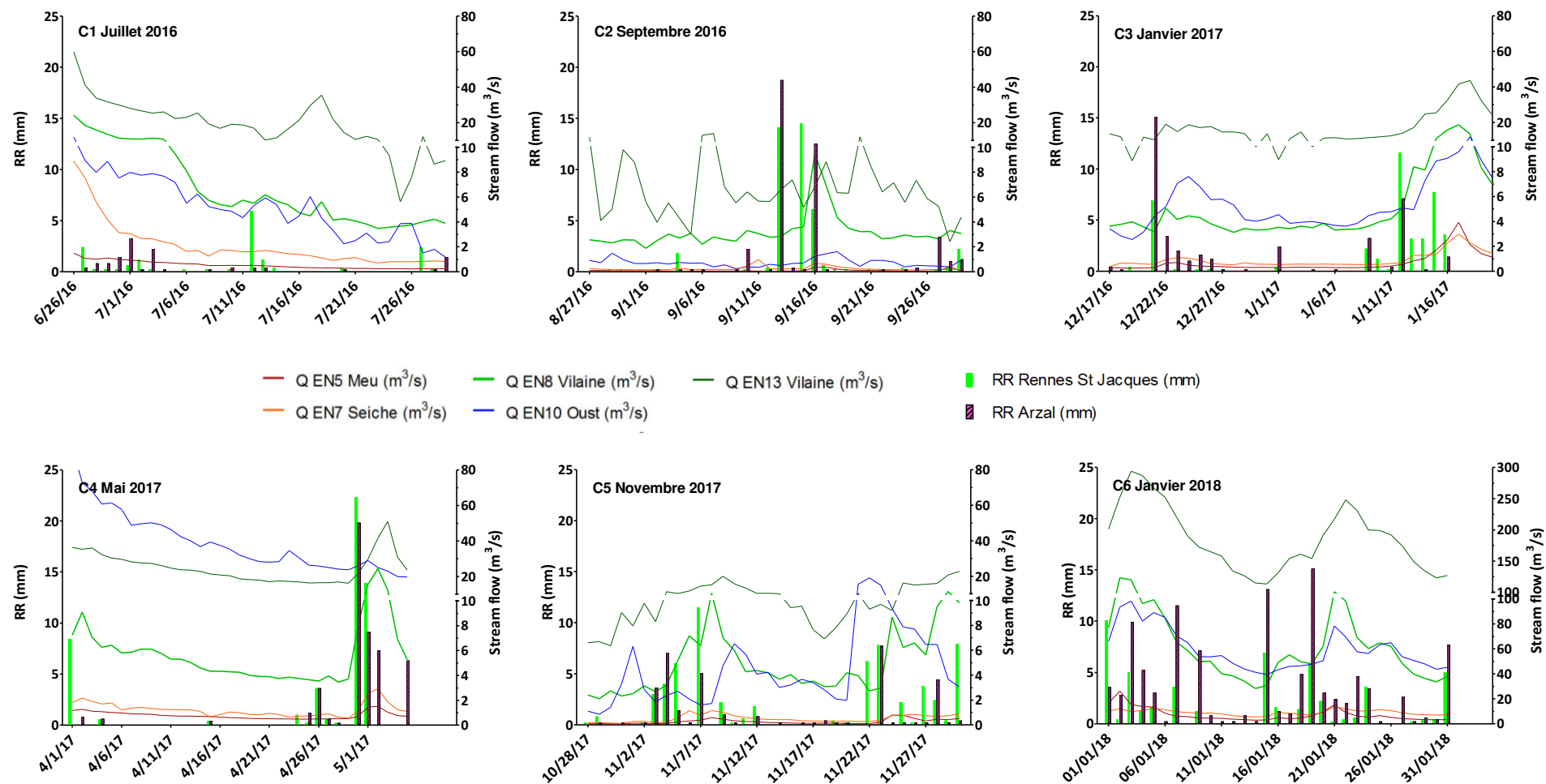


Figure 25 : Conditions hydroclimatiques pour les 6 campagnes de prélèvements d'eaux naturelles. Les débits (Q) des cours d'eau représentés sont ceux du Meu (EN5), de la Seiche (EN7), de la Vilaine en aval de Rennes (EN8), de l'Oust (EN10), de la Vilaine au pont de Cran (EN13). Les précipitations (RR) sont représentées pour la station de Rennes St Jacques (au nord du bassin) et d'Arzal (au sud du bassin)

- **Campagnes « Eaux usées »**

Quatre campagnes de prélèvements « eaux usées » (U1 à U4) ont été réalisées à la station d'épuration de Betton entre 2016 et 2018 en conditions hydroclimatiques particulières. Ces campagnes ont également été programmées pour coïncider avec les périodes connues d'épandage du glyphosate (printemps/été). Les campagnes U1 à U4 comprennent 18 mesures, dont 8 sur les eaux brutes de la station d'épuration, 8 sur les eaux traitées et 2 sur le cours d'eau récepteur (EN2 amont et EN3 aval).

Les prélèvements des eaux usées, asservis au débit, sont effectués pendant 24 h. Ces prélèvements ont pour objet de caractériser les charges entrantes et sortantes d'AMPA, sous-produit du glyphosate.

Tableau 19 : Récapitulatif des campagnes « eaux usées »

Campagne	Pluviométrie (mm)		Dates de prélèvement	Echantillons analysés		
	24 h/1 semaine	Justification		Eau de surface	Eau usée brute	Eau usée traitée
U1	0 / 3,4	Etiage	03-05/10/16	2	8	8
U2	0 / 6,8	Etiage prolongé population min.	31/07-02/08/17	2	8	8
U3	13,5 / 34,6	Sans usage de glyphosate	11-13/12/17	2	8	8
U4	31,2 / 46,3	Lixiviation période d'usage de glyphosate	04-06/06/18	2	8	8

Les campagnes U1 (du 3 au 5 octobre 2016) et U2 (du 31 juillet au 2 août 2017) ont été réalisées en période d'étiage (Figure 26). Ces périodes chaudes et ensoleillées correspondent aux usages maximum du glyphosate dans le désherbage des voiries et jardins (Guillermou et al., 2009 ; SAGE Layon Aubance Louets, 2017). L'étude menée lors de ces périodes permet donc d'évaluer l'importance du désherbage urbain dans les eaux de la station d'épuration. Les deux campagnes peuvent également être différenciées par la période des congés scolaires d'été (U2 en août 2017), l'hypothèse est faite que cette période induit une baisse de la population avec les départs en congés des résidents. En effet, la métropole de Rennes compte 439k habitants dont 67k étudiants INSEE, 2015). La conséquence attendue est un débit traversier diminué, lié à la réduction de population et, d'autre part, à une diminution de la lixiviation des sols du fait de la période sèche estivale.

La campagne U3 (du 11 au 13 décembre 2017) a été réalisée dans le but d'observer une période exempte de désherbage au glyphosate. D'un point de vue météorologique, la période échantillonnée

Matériel et méthodes

est pluvieuse (41,6 mm de pluie du 6 au 13 décembre), froide (6,4 °C en moyenne du 6 au 13 décembre) et peu ensoleillée (698 min d'ensoleillement du 6 au 13 décembre). Dans ces conditions, un désherbage est improbable ; ainsi le glyphosate et l'AMPA sont rapidement mobilisés et exportés dans les milieux urbains (Grandcoin et al., 2017 ; Tang et al., 2015). En conséquence, seule la contribution des phosphonates à la charge d'AMPA est attendue durant cette période.

La campagne U4 (du 4 au 6 juin 2018) a été réalisée en période pluvieuse (51,8 mm du 31 mai au 6 juin), coïncidant avec la période d'usage du glyphosate en désherbage (printemps/été), afin d'observer la contribution du désherbage aux flux d'AMPA dans la station d'épuration. Cette campagne U4 (du 4 au 6 juin 2018) diffère des campagnes U1 et U2 par ses conditions hydroclimatiques : l'Ille n'est pas encore en étiage et la lixiviation des sols est importante.

Le débit (Q ; source Banque hydro, 2018) de l'Ille (cours d'eau récepteur) est représenté sur la Figure 26, ainsi que les précipitations (RR) mesurées à la station météorologique la plus proche (Rennes St Jacques).

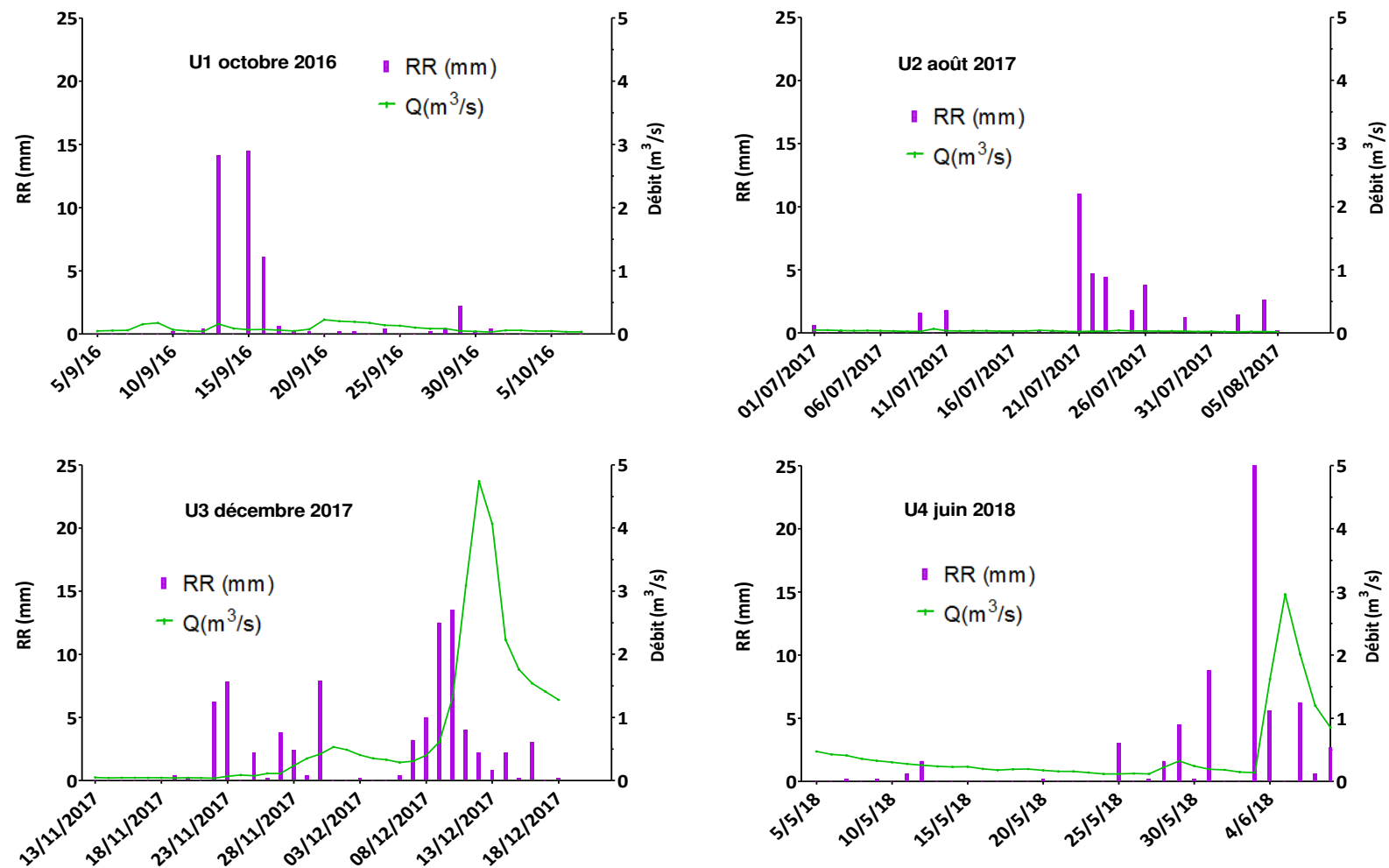


Figure 26 : Conditions hydroclimatiques pour les 4 campagnes de prélèvements d’eaux usées : débit (Q) du cours d’eau récepteur (l’Ille) et, précipitations (RR) de la station Rennes St Jacques, la plus proche de la station d’épuration de Betton

2.2.3.2 Méthodes de prélèvement

- **Campagnes « Eaux naturelles » et « Eaux potables »**

Les prélèvements ont été réalisés selon les normes FD T90-523-1 et NF EN ISO 5667-3 (AFNOR, 2008 ; ISO, 2018). Les prélèvements depuis un pont s'effectuent dans une zone homogène, au milieu du cours d'eau en amont du pont, pour éviter une contamination par les éléments du pont. Le prélèvement est réalisé à l'aide d'un seau attaché à une chaîne d'acier puis à une corde afin que seule la chaîne soit en contact avec l'eau. Le seau est rincé trois fois avec l'eau à échantillonner avant prélèvement. Les prélèvements depuis une berge sont réalisés à l'aide d'une perche dans une zone homogène à 2 m du bord ou d'obstacles ou de zones mortes. La perche utilisée est équipée d'une pince ou d'un collier, afin de maintenir un flacon en polyéthylène (PE) 1L, sans réactif, également rincé trois fois avant échantillonnage. Ce flacon sert à prélever l'eau à répartir dans les flacons idoines (Figure 27). Les flacons ne contenant pas de réactif sont aussi rincés trois fois avec l'eau à échantillonner.



Figure 27 : Matériel de prélèvement, de mesures et pour le transport des échantillons

Matériel et méthodes

Les échantillons ainsi prélevés sont transportés dans des glacières contenant des pains de glace. Les échantillons sont déposés au laboratoire, en chambre froide à $3^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ en moins de 8 h (ISO, 2018).

- **Campagnes « Eaux usées »**

Le prélèvement des eaux usées s'effectue en utilisant des préleveurs automatiques Hach-Bühler 4011 (Figure 28). Ces préleveurs sont réfrigérés et calorifugés, ils sont programmables et possèdent une seule prise d'eau et 4 flacons récepteurs. Les prélèvements en entrée et en sortie de la station d'épuration sont asservis au débit. La fréquence de prélèvement a été déterminée empiriquement afin d'échantillonner les eaux brutes et traitées durant 24 h. Le préleveur disposant de 4 flacons de 10 L, il est donc nécessaire d'échantillonner les eaux en 4 périodes de 6 heures. Un prélèvement de 100 mL est réalisé à chaque fois que la filière reçoit (en entrée) et émet (en sortie) 7 m^3 d'eaux usées. Chaque flacon récepteur de 10 litres reçoit le prélèvement d'eaux usées durant 6 heures. Les flacons récepteurs désignés F1, F2, F3 et F4 et sont homogénéisés, avant de réaliser les prélèvements destinés à l'analyse au laboratoire.

Lorsque la fréquence de prélèvement est inadaptée, c'est-à-dire que le flacon récepteur déborde ou qu'il est insuffisamment rempli pour effectuer les analyses, la campagne de prélèvement est annulée, puis la régulation du prélèvement est modifiée en conséquence.



Figure 28 : Préleveur d'eau automatique fixe Bühler 4011 (Hach, 2018).

Dans une station d'épuration, l'eau à traiter séjourne dans les différents bassins durant une période variable (appelée le temps de séjour hydraulique), dépendant de la quantité d'eau entrante et des

traitements effectués. Afin d’analyser la même eau en entrée et en sortie de la station, le temps de séjour hydraulique est estimé, puis le prélèvement de l’eau traitée est décalé d’autant après le prélèvement d’eau brute. La Figure 29 introduit le principe du temps de séjour hydraulique. A T=0, la première prise d’eau est effectuée pour le prélèvement d’eau brute. T+6 correspond à la fin de remplissage du premier flacon (F1 entrée), T+12 à celle du second flacon (F2 entrée) ainsi de suite jusque T+24 pour le quatrième (F4 entrée). A titre d’exemple pour la Figure 29, le temps de séjour est fixé à 36 h. Le prélèvement en sortie est donc effectué dans le premier flacon (F1 sortie) à T+36 et arrêté à T+42 (F4 sortie).

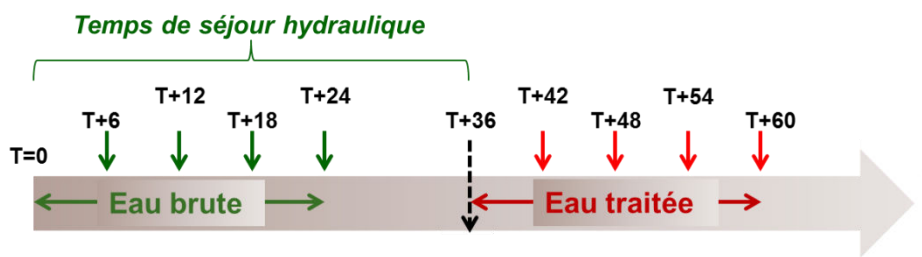


Figure 29 : Prélèvement des eaux résiduaires brutes et traitées et temps de séjour hydraulique (heure)

Le temps de séjour est estimé à partir du débit traversier (volume entrant dans la filière) le jour du prélèvement et du volume du bassin d’aération (filière biologique ou membranaire). L’approximation est faite d’assimiler le bassin de la station d’épuration à un réacteur à flux piston parfait. C’est-à-dire que tout élément de fluide avec ses particules subit une translation dans le bassin sans mélange important avec les éléments de fluide connexes (Degrémont, 2005). Ceci permet de réaliser une évaluation simple du temps de séjour et d’appliquer la formule de calcul du temps de séjour hydraulique dans le cas d’un flux piston parfait (Degrémont, 2005) :

$$\text{Temps de séjour (h)} = \frac{24 * V_{\text{filière}} (m^3)}{Q_{\text{entrant}} (m^3/j)}$$

Avec :

24 : permet de convertir l’unité en heures

$V_{\text{bassin}} (m^3)$: volume du bassin d’aération où est envoyée l’eau usée brute. 4 500 m^3 pour la filière biologique et 2 000 m^3 pour la filière membranaire

$Q_{\text{entrant}} (m^3/j)$: débit traversier (ou volume entrant par jour) d’eaux usées brutes entrant dans la filière, mesuré par les débitmètres de la station d’épuration

Matériel et méthodes

Cette formule permet d'estimer les temps de séjour de l'eau à partir des volumes entrants et du volume de chaque bassin, lors des quatre périodes échantillonnées (Tableau 20).

Lors des 4 campagnes de prélèvement d'eaux usées, le temps de séjour de l'eau dans la filière biologique varie de 14,0 h en décembre (campagne U3), mois pendant lequel les volumes entrants sont au maximum (volume total 7 695 m³/j) à 56,3 h en août (campagne U2) lorsque les volumes entrant sont à leur minimum (1 920 m³/j) (Tableau 20). Dans la filière membranaire, les eaux restent plus longtemps dans le bassin d'aération (SAUR, 2018), et par conséquent, les temps de séjour sont plus longs. Le temps de séjour de l'eau dans la filière membranaire varie de 27,0 h en juin (campagne U4), mois pendant lequel les volumes entrants dans cette filière sont au maximum (1 709 m³/j) à 45,6 h en août (campagne U2) lorsque les volumes entrants sont à leur minimum (1 052 m³/j).

Tableau 20 : Débit traversier le jour du prélèvement et temps de séjour calculé pour chaque bassin et campagne

	Filière biologique		Filière membranaire	
	Q (m ³ /j)	Temps de séjour (h)	Q (m ³ /j)	Temps de séjour (h)
U1 octobre 2016	2 519	42,9	1 064	45,1
U2 août 2017	1 920	56,3	1 052	45,6
U3 décembre 2017	7 695	14,0	1 709	28,1
U4 juin 2018	4 088	26,4	1 775	27,0

Le temps de séjour calculé est une estimation car, en situation réelle, il peut être modifié par l'apport imprévu d'eaux de pluie parasites. Les campagnes ont été déclenchées après des périodes pluvieuses (Figure 26) mais jamais pendant afin d'éviter les situations de by-pass de la station d'épuration (les eaux usées brutes en surplus sont dirigées directement vers la lagune), la dilution des eaux usées (28 % d'eaux parasites sur le réseau) et le trop plein des flacons de prélèvement.

Afin de comparer les caractéristiques des eaux usées en réduisant la possibilité d'un changement de comportement des usagers menant à des différences dans leurs eaux résiduaires, les campagnes ont toutes été réalisées sur un même modèle. A savoir, un début de prélèvement le lundi à 4h du matin en entrée de station, le prélèvement en entrée durant 24h, et étant réparti dans quatre flacons (6h/flacon). Le prélèvement des eaux traitées est donc effectué en décalage des eaux brutes, ce en fonction du temps de séjour calculé de l'eau dans la station.

Matériel et méthodes

Concernant les performances d'élimination de l'AMPA de chacune des filières (biologique/membranaire), un calcul de l'abattement est effectué à partir des concentrations en entrée et en sortie de filière selon la formule :

$$\text{Abattement (\%)} = 100 - (100 * [\text{AMPA}]_{\text{entrée}} / [\text{AMPA}]_{\text{sortie}})$$

Rappelons que l'incertitude de mesure sur l'AMPA dans les eaux usées est de 16 % (déterminée par l'écart aux ajouts dosés, voir 2.2.4.3). Par la suite, pour répercuter l'incertitude sur l'abattement, le calcul suivant est appliqué :

$$\begin{aligned} \text{Abattement (max) (\%)} = \\ 100 - 100 * ([\text{AMPA}]_{\text{sortie}} - 0,16 * [\text{AMPA}]_{\text{sortie}}) / ([\text{AMPA}]_{\text{entrée}} + 0,16 * [\text{AMPA}]_{\text{entrée}}) \end{aligned}$$

Et :

$$\begin{aligned} \text{Abattement (min) (\%)} = \\ 100 - 100 * ([\text{AMPA}]_{\text{sortie}} + 0,16 * [\text{AMPA}]_{\text{sortie}}) / ([\text{AMPA}]_{\text{entrée}} - 0,16 * [\text{AMPA}]_{\text{entrée}}) \end{aligned}$$

L'étude des flux d'AMPA entrants et sortants de la station d'épuration de Betton permet d'estimer quantitativement l'importance d'un rejet d'eaux résiduaires dans une rivière. Les flux d'AMPA sortants de la station d'épuration sont calculés à partir du volume d'eaux traitées et de la concentration mesurée. Le volume sortant de la station d'épuration n'est mesuré qu'une fois par jour pour chaque filière, en conséquence le calcul de flux ne peut pas s'appliquer pour chaque période de 6h mesurée. Le flux moyen journalier est calculé à partir des concentrations des 4 flacons selon la formule :

$$(V_{\text{rejet}}/4) \times ([\text{AMPA}]_{\text{flacon1}} + [\text{AMPA}]_{\text{flacon2}} + [\text{AMPA}]_{\text{flacon3}} + [\text{AMPA}]_{\text{flacon4}}) = \text{flux moyen journalier (g/jour)}$$

2.2.3.3. Mesures *in situ*

- **Campagnes « Eaux naturelles » et « Eaux potables »**

Lors des campagnes « eaux naturelles » (incluant les deux eaux de consommation humaine de Férel et Lillion), les mesures *in situ* ont été réalisées avec la sonde multiparamètres EXO2 (YSI) en même temps que le prélèvement selon la norme FD T 90-523-1 (AFNOR, 2008). Les paramètres mesurés *in situ* sont présentés dans le Tableau 21. Le pH, la température, la conductivité, la concentration en

Matériel et méthodes

oxygène dissous sont des paramètres mesurés *in situ* dans les eaux naturelles et potables. Grâce à la sonde EXO2, la turbidité et la fluorescence de la matière organique dissoute (fDOM) sont aussi mesurées *in situ*.

Avant chaque campagne de prélèvements, la sonde pH est étalonnée à l'aide de solutions étalons de pH 4 et 7 (Hach). La sonde conductivité est étalonnée grâce à des solutions étalons à 500 et 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La calibration de l'oxymètre est effectuée à l'aide d'une eau saturée (aérée par une pompe d'aquarium). La calibration du turbidimètre est réalisée à partir d'une solution étalon de formazine concentrée à 4 000 NTU (Hach®, TURB4000). Enfin la calibration du fluorimètre mesurant la fluorescence de la matière organique dissoute (fDOM) est réalisée à l'eau du robinet (exempte de MO) et au sulfate de quinine 300 $\mu\text{g}/\text{L}$.

Les résultats sont enregistrés dans une unité autonome reliée à la sonde par un câble électrique et stockés sous forme de fichier texte, puis exportés sous format .XLS (2003) grâce au logiciel KOR EXO fourni avec la sonde.

Les paramètres mesurés *in situ* sont présentés dans le Tableau 21. Le pH, la température, la conductivité, la concentration en oxygène dissous sont des paramètres fréquemment mesurés *in situ* dans les eaux de surface. Grâce à la sonde EXO2, la turbidité et la fluorescence de la matière organique dissoute (fDOM) sont aussi mesurées *in situ*.

Tableau 21: Paramètres mesurés dans les eaux naturelles et potables *in situ*

Paramètre	Unités	Méthode	Norme
pH	Unité pH	Electrochimie	NF T 90-008
Température	°C		
Turbidité	NFU	Néphélogéométrie	NF EN ISO 7027
Conductivité	$\mu\text{S}/\text{cm}$	Potentiométrie	NF EN 27888
Concentration en oxygène dissous	mg/L	Méthode optique – durée de luminescence	ISO 5814
Taux de saturation en oxygène	%		
Teneur en matières organiques dissoutes (fDOM)	RFU	Fluorimétrie	NA

NA : Non Applicable

A noter que la fluorescence de la matière organique dissoute (fDOM) traduit le caractère aromatique de la matière organique présente dans l'eau sous forme soluble. C'est une manière de caractériser l'origine de la matière organique et sa réactivité (Aschermann et al., 2018; Huber et al., 2011). La matière organique fluorescente n'est pas de composition uniforme, les composants retrouvés sont :

Matériel et méthodes

- les substances humiques, qui sont des sous-produits des végétaux dégradés dans le sol et les eaux par les micro-organismes (Stedmon et al., 2003; Elkins and Nelson, 2001; Patel-Sorrentino et al., 2004).
- des aminoacides faisant partie de la famille des protéines et des peptides, tels que la tyrosine, le tryptophane et la phénylalanine (Hudson et al., 2007).

La sonde EXO2 permet de mesurer la réponse de la matière organique « humique-like » (réponse similaire aux substances humiques) dans les eaux douces. La longueur d'onde d'excitation est 365 ± 5 nm et la longueur d'onde d'émission est de 480 ± 40 nm.

Les mesures sont effectuées directement dans le cours d'eau depuis un pont pour 13 stations de prélèvements, ou depuis une berge pour 6 stations (Tableau 16). Les mesures, en entrée et en sortie des stations de potabilisation (Férel et Lillion), sont réalisées au robinet des usines de traitement de l'eau, dans un seau rincé trois fois avec l'eau à analyser.

- **Campagnes « Eaux usées »**

Lors de campagnes « eaux usées », le prélèvement final, destiné à l'analyse, est réalisé au plus tard 24 h après le prélèvement par l'automate. Les mesures *in situ* sont réalisées en même temps que le prélèvement selon la norme FD T 90-523-2 (AFNOR, 2008). La sonde multiparamètres de terrain (HACH HQ) est étalonnée au laboratoire avant chaque campagne de prélèvements. L'étalonnage de la conductivité est effectué à l'aide d'une solution de KCl à 0,01 M soit $1413 \mu\text{S}/\text{cm}$ (à $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Un contrôle journalier est ensuite effectué avec une solution de KCl à $500 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Le pH-mètre est étalonné une fois par semaine au moyen de de solutions tampons de pH 7,00 ; 4,01 puis 10,01. La sonde fournit un résumé de l'étalonnage, qui doit répondre aux spécifications suivantes : pente comprise entre -57 et -62 mV/pH ; asymétrie comprise entre -30 et + 30 mV. Le thermocouple mesurant la température, inclus dans l'électrode pH ne peut être calibré mais est étalonné tous les 6 mois à $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

La sonde LDO (Luminescent Dissolved Oxygen) de mesure de l'oxygène dissous par méthode optique est étalonnée avant chaque campagne de prélèvements dans une eau saturée en air (bullage d'air durant 15 minutes dans 250 mL d'eau avant étalonnage).

La sonde est rincée trois fois avec l'eau à analyser avant les mesures de pH, température, conductivité et taux d'oxygène. Les prélèvements et les mesures *in situ* sont effectués dans les flacons récepteurs après homogénéisation (Tableau 22).

Tableau 22 : Paramètres mesurés dans les eaux usées *in situ*

Paramètre	Unités	Méthode	Norme
pH	Unité pH	Electrochimie	NF EN ISO 10 523
Température	°C		
Conductivité	µS/cm	Potentiométrie	NF EN 27888
Taux de saturation en oxygène	%	Méthodes optiques – durée de luminescence	ISO 5814:2012

2.2.4. Paramètres et méthodes d'analyse

2.2.4.1. Analyses physico-chimiques classiques

Les paramètres analysés pour caractériser la qualité globale des eaux sont :

- les formes de l'azote avec les nitrates (NO₃), nitrites (NO₂), l'ammonium (NH₄) et l'azote Kjeldhal (NK),
- le phosphore total (Pt) et les orthophosphates (PO₄),
- la répartition du carbone avec le carbone organique dissous (COD) et le carbone organique total (COT),
- la charge polluante organique avec la demande chimique en oxygène (DCO) et la biodégradabilité avec la demande biochimique en oxygène (DBO),
- les matières en suspension (MES).

- « Eaux naturelles » et « eaux potables »

Les paramètres analysés dans les eaux naturelles et les eaux potables, les méthodes et délais d'analyses, les normes ainsi que le flaconnage utilisé pour le prélèvement sont présentés dans le Tableau 23. Le LERES est accrédité COFRAC (Comité français d'accréditation) pour l'ensemble des analyses. Le flaconnage utilisé pour les prélèvements est adapté pour chaque paramètre analysé. Le flacon en polyéthylène (PE) utilisé pour le prélèvement destiné à l'analyse du COT et du COD est acidifié (acide chlorhydrique (HCl) pur - 3 mL) pour éliminer les formes minérales du carbone. Le flacon en PE pour l'analyse du phosphore total et de l'azote Kjeldhal est acidifié (acide sulfurique (H₂SO₄) 98 % - 2,5 mL) afin de minéraliser l'azote et le phosphore organique.

Les échantillons d'eaux naturelles et potables sont conservés au laboratoire à 3°C ± 2°C avant analyse.

Matériel et méthodes

Tableau 23: Paramètres analysés dans les eaux de surface et de consommation humaine, normes relatives et flaconnage associé.

Paramètre /Analyte	Méthode	Délais	Flaconnage	Norme
Matières en suspension (MES)	Gravimétrie	48 h		NF EN 872
Ammonium (NH ₄)	Colorimétrie	24 h	PE* - 1 L	NF ISO 15923
Nitrites (NO ₂), Nitrates (NO ₃)				
Orthophosphates (PO ₄)		1 mois		
Phosphore total (Pt)	Colorimétrie (Flux)	1 mois	PE* - 500 mL ; Acide sulfurique	NF ISO 15681
Azote Kjeldhal (NK)	Minéralisation-distillation-titration	1 mois		NF EN 25 663
Fractions de la matière organique	LC-OCD-OND	72 h	Verre borosilicaté – 50 mL	(Huber et al., 2011)
Carbone organique total (COT)	Oxydation chimique	7 j	PE* - 100 mL ; Acide chlorhydrique	EN 1 484
Carbone organique dissous (COD)				

* PE (Polyéthylène)

- « Eaux usées »

Les paramètres analysés dans les eaux résiduaires (brutes et traitées), les méthodes et délais d'analyses, les normes ainsi que le flaconnage utilisé pour le prélèvement sont présentés dans le Tableau 24. Le LERES est accrédité COFRAC pour l'ensemble des analyses présentées.

Les échantillons d'eaux résiduaires sont conservés au laboratoire à 3°C ± 2°C avant analyse (ISO, 2018). Les analyses physicochimiques sont réalisées sous 24 h pour les nitrates (NO₃), nitrites (NO₂), ammonium (NH₄), la demande biochimique en oxygène (la DBO peut être conservée 1 mois si l'échantillon est congelé) ; 48 h pour les matières en suspension (MES) ; 1 mois pour l'azote Kjeldhal (NK), le phosphore total (Pt), et la demande chimique en oxygène (DCO) (Tableau 24).

Tableau 24 : Paramètres analysés en eaux résiduaires, normes relatives et flaconnage associés

Paramètre /Analyte	Méthode	Délais	Flaconnage	Norme
Matières en suspension (MES)	Gravimétrie	48 h		NF EN 872
Ammonium (NH ₄)	Colorimétrie	24 h	PE* - 1 L	NF EN 12 260
Nitrites (NO ₂), Nitrates (NO ₃)				
Phosphore total (Pt)	Colorimétrie (Flux)	1 mois	PE* - 500 mL ; Acide sulfurique	NF EN ISO 6878
Azote Kjeldhal (NK)	Minéralisation-distillation-titration			NF EN 25 663
Demande chimique en oxygène (DCO)	Oxydation thermique	1 mois	PE* - 1 L (x2)	NF T 90-101
Demande biochimique en oxygène (DBO)	Dilution – ensemencement			NF EN 1899-1 NF EN 1899-2

2.2.4.2 Fractionnement de la matière organique dans les « eaux naturelles »

La matière organique naturelle (MON) est un groupe de composés très divers issus de la dégradation des végétaux et animaux, qui sont lessivés depuis les sols vers les eaux (principalement de surface). Afin d'indexer et caractériser cette matière organique, plusieurs outils et indices existent parmi lesquels : le carbone organique dissous (COD), le carbone organique total (COT), le carbone organique particulaire (COP), l'absorption des rayonnements UV, l'émission de fluorescence, la taille (ou poids moléculaire), l'aromaticité, l'appartenance à une famille chimique (acides humiques, fulviques...), ou encore le ratio élémentaire (N/C). Dans cette partie seront également traitées les matières en suspension, qui, si elles ne sont pas à proprement parler de la matière organique, sont transportées conjointement.

Les échantillons d'eaux naturelles pour analyse LC-OCD-OND sont prélevés dans des tubes en verre borosilicaté de 50 mL avec un bouchon Téflon. Ils sont ensuite emballés dans une mousse de protection dans une glacière et expédiés au laboratoire DOC-Labor sous 24 h (Karlsruhe, Allemagne). La LC-OCD-OND permet de catégoriser la matière organique dissoute dans l'échantillon selon deux familles : carbone hydrophobe (HOC) et le carbone hydrophile (CDOC) (Huber et al., 2011). Au sein de cette dernière famille (CDOC), une catégorisation plus fine peut être réalisée entre :

- les biopolymères (masse molaire > 20 kDa)
- les substances humiques (masse molaire \approx 1 000 Da)
- les « building-blocks » (300 < masse molaire < 500 Da)
- les composés de faible masse moléculaire (masse molaire < 350 Da)

La matière organique est fractionnée et caractérisée selon la méthode décrite par Huber et al. (2011). Pour obtenir les informations décrites ci-dessus, le laboratoire utilise le couplage de la chromatographie d'exclusion stérique (size exclusion chromatography - SEC) avec un spectrophotomètre UV (ultra-violet detector – UVD) puis avec un détecteur de carbone organique (organic carbon detector – OCD) et un détecteur d'azote organique (organic nitrogen detector – OND) (Figure 30).

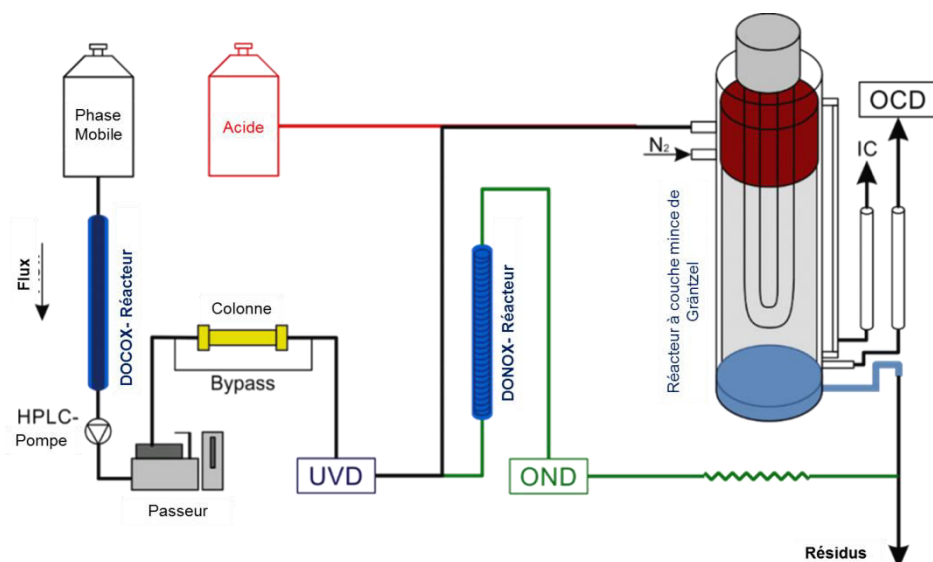


Figure 30 : Schéma de l'analyseur LC-OCD-OND, adaptée de Huber et al. (2011)

Tout d'abord, la phase mobile utilisée pour la chromatographie est purifiée par oxydation UV dans le réacteur DOCOX avant pompage dans le passeur où elle élue les échantillons dans la colonne chromatographique.

Les échantillons sont filtrés à 0,45 µm (Filtre PES – Sartorius), puis les analytes sont séparés par chromatographie liquide haute performance (HPLC) sur une colonne échangeuse de cation (250 x 20 mm, TSK HW 50S). Après séparation chromatographique, un premier détecteur UV (UVD) de longueur d'onde fixe à 254 nm est couplé au réacteur à couche mince de Gräntzel qui permet la séparation du carbone inorganique (IC) et du carbone organique (OC). Le détecteur de carbone organique (OCD) est monté à la suite du réacteur de Gräntzel. L'échantillon est acidifié à l'entrée de l'OCD afin de transformer les carbonates en acide carbonique. Une partie du flux est ensuite dérivée post-UVD pour l'analyse de l'azote organique : le réacteur DONOX permet de minéraliser le carbone organique en dioxyde de carbone, pendant que l'azote organique (lié aux substances humiques et biopolymères) et inorganique (ammonium, nitrite, urées) est converti en nitrate sans altération des nitrates existants. Les nitrates absorbent les UV, et cette propriété est utilisée pour les quantifier avec un détecteur d'UV à la longueur d'onde 220 nm (OND) (Huber et al., 2011).

2.2.4.3. Analyses des herbicides et de leurs sous-produits

Le LERES est accrédité COFRAC pour l'analyse du glyphosate et de l'AMPA dans les eaux naturelles et potables, mais pas pour l'analyse des chloroacétamides, pour laquelle le laboratoire effectue cependant des essais inter laboratoires satisfaisants à intervalles réguliers. Les flacons en verre brun,

Matériel et méthodes

utilisés pour les prélèvements, permettent d'éviter la photodégradation des herbicides et de leurs sous-produits et l'ajout d'acide ascorbique ou de thiosulfate de sodium permet de neutraliser dans les échantillons d'eau potable les espèces oxydantes telles que le dichlore, l'ozone etc.

Les herbicides et sous-produits analysés sont : le métolachlore (SMOC) ou S-métolachlore (toutes les formes sont prises en compte sans distinction d'énantiomères), métolachlore ESA (MESA), métolachlore OXA (MOXA), alachlore (ALA), alachlore ESA (ALA ESA), alachlore OXA (ALA OXA), métazachlore (MTZ), métazachlore ESA (MTZ ESA), métazachlore OXA (MTZ OXA), diuron (DIU), 3,4-dichlorophényl urée (DCPU), 3,4-dichlorophényl-3-méthyl urée (DCPMU), 3,4-dichloroaniline (3,4-DCA) (Tableau 25)

Tableau 25 : Composés, norme et flaconnage pour l'analyse des herbicides et de leurs sous-produits

Composés	Méthode	Délais	Flaconnage	Norme
SMOC, MESA, MOXA, ALA, ALA ESA, ALA OXA, MTZ, MTZ ESA, MTZ OXA, DIU, DCPU, DCPMU, 3,4-DCA	LC-MS/MS	48 h	Verre brun - 500 mL ; Acide ascorbique	Méthode interne
Glyphosate (GLY), AMPA	LC- Fluorimétrie	2 à 4 semaines	PP* - 250 mL ; Thiosulfate de sodium	NF ISO 21 458

*PP (Polypropylène). En vert les herbicides, en orange leurs sous-produits

- Dans les « eaux naturelles et potables »

Dans les eaux naturelles et les eaux potables, les phénylurées (diuron, DCPU, DCPMU, 3,4-DCA) et les chloroacétamides (métolachlore, alachlore, métazachlore et formes ESA/OXA) sont analysés selon une méthode interne (ESS_ANA_PT_595) par chromatographie liquide, couplée à un spectromètre de masse en tandem (Liquid Chromatography – Mass Spectrometry/Mass Spectrometry : LC-MS/MS) avec une limite de quantification de 0,02 µg/L.

Avant analyse, les échantillons sont filtrés sur filtre en fibre de verre de 0,7 µm (Millipore®), puis extraits sur cartouche OASIS HLB 500 mg (Waters®) (extraction en phase solide (SPE)) avec un appareil automatique d'extraction ASPEC GX-274. Ces opérations de préparation sont conduites sous 48 h avant l'injection du concentrât en LC-MS/MS au maximum 6 jours après préparation. La séparation chromatographique est effectuée en phase liquide avec un appareil Agilent 1200 Infinity.

Matériel et méthodes

Le spectromètre de masse en tandem couplé à la chromatographie est un Triple Quad 6460 Agilent Technologies ; le retraitement des données est réalisé à l'aide du logiciel MassHunter.

Le glyphosate et l'AMPA sont analysés dans les eaux naturelles et potables par chromatographie liquide couplée à une détection par fluorimétrie (LC-Fluo) selon la norme NF ISO 21458 (AFNOR, 2009 et méthode interne ESS_ANA_PT_136). L'analyse est effectuée à l'aide d'un chromatographe en phase liquide *Agilent 1200 Infinity*, équipé et d'un détecteur à fluorescence *Agilent 1200 G1321A* et piloté par informatique (*OpenLab*).

Le glyphosate et l'AMPA sont rendus fluorescents par greffage d'un groupement FMOC (chlorure de fluorénylméthoxycarbonyle). La limite de quantification du glyphosate et de l'AMPA est de 0,05 µg/L dans les eaux naturelles et potables. L'analyse peut être réalisée sur des échantillons réfrigérés à 5 ± 3 °C pendant 15 jours maximum ou congelés 1 mois à -20 ± 5 °C.

Le laboratoire ne propose pas de limite de détection. Les limites de quantification indicatives peuvent être augmentées en fonction des perturbations induites par les effets de matrice.

La méthode d'analyse des chloroacétamides, urées, et de leurs sous-produits, développée par le LERES, permet de quantifier 13 composés en parallèle. Afin de valider les résultats pour chaque molécule, des standards internes sont injectés dans les échantillons et une gamme de calibration est réalisée pour chaque composé. La méthode de validation des résultats est présentée en ANNEXE XIII.

- **Dans « les eaux usées »**

Afin de pouvoir analyser le glyphosate et l'AMPA dans les eaux usées, il est nécessaire d'adapter la méthode d'analyse LC-Fluorimétrie utilisée dans selon la norme NF ISO 21458 (AFNOR, 2009). Les eaux résiduaires en tant que matrices complexes et chargées en particules doivent être filtrées avant analyse de tous micropolluants. Les eaux résiduaires sont ici filtrées à 0,45 µm (SLHP033NS - Millipore®) afin que seule la fraction dissoute du glyphosate et de l'AMPA soit recherchée. Les effets de matrice perturbant le signal mesuré (fluorescence) induits par le milieu (eau résiduaires) sont imprévisibles, la filtration permet de réduire une partie de la perturbation du signal, en complément de l'usage d'ajouts dosés. Plusieurs phénomènes doivent être contrôlés avant de pouvoir valider l'adaptation de la méthode pour une analyse dans les eaux usées :

- Les effets de matrice relatifs aux eaux usées empêchent-ils la détection et la quantification du glyphosate et de l'AMPA selon la méthode LC-Fluo ?

Matériel et méthodes

- Dans quelle mesure la filtration d'une eau résiduaire modifie-t-elle la teneur en solution des analytes (AMPA/glyphosate) ?

Tout d'abord, il est donc nécessaire de filtrer l'eau usée (brute comme traitée) échantillonnée avec un filtre seringue-cartouche Millipore® 0,45 µm. Puis l'échantillon filtré est dilué au minimum dix fois afin de ne pas encrasser la colonne de séparation du chromatographe, les pompes, et le détecteur fluorimétrique. D'autre part, le glyphosate et l'AMPA sont fréquemment retrouvés dans les eaux usées entre 0,5 et 3 µg/L (Baghoth et al., 2008 ; Botta et al., 2009 ; Kolpin et al., 2006). La dilution permet donc de quantifier le glyphosate et l'AMPA dans la gamme de calibration de la méthode (de 0,05 à 1 µg/L), pour les eaux naturelles. La Figure 31 présente le protocole mis en place pour évaluer l'impact de la filtration et du changement de matrice sur l'analyse. Ce protocole est basé sur les recommandations de la norme NF ISO 21 458.

Afin de vérifier l'effet de la matrice, dix échantillons d'eaux usées différentes (prélevées sur la station de Betton) ont été analysés, après dilution dix, vingt et cinquante fois. Un ajout dosé de glyphosate et d'AMPA avec une concentration à 0,50 µg/L a été introduit dans chaque eau résiduaire. Quatre blancs, deux filtrés et deux non filtrés, composés d'eau d'Evian et d'eau ultrapure (50/50) sont utilisés pour estimer l'impact du filtre sur la matrice analytique. Puis le même procédé est répété avec quatre étalons externes de concentration 0,50 µg/L (2 filtrés et 2 non-filtrés) et quatre gammes de calibration de 0,05 à 1 µg/L (2 filtrées et 2 non-filtrées).

Tout d'abord, les résultats d'analyse des blancs, contrôles et gammes de calibration filtrées et non filtrées sont comparées entre elles. Les résultats obtenus avec les blancs ne doivent pas dépasser 50 % (en signal) des limites de quantification du glyphosate ou de l'AMPA (0,05 µg/L). L'écart entre les résultats obtenus sur les contrôles et la valeur cible (0, 50 µg/L) doit être au maximum de ± 20 %. Les gammes de calibration doivent être linéaires ($r^2 \geq 0,95$), et l'écart entre les points de gamme et leur valeur cible au maximum de ± 20 %. Lorsque toutes ces conditions sont réunies, l'analyse des échantillons peut avoir lieu.

Sur les échantillons, le taux de recouvrement de l'ajout dosé dans l'analyse permet de valider ou d'invalider le résultat et donc la méthode. Le recouvrement de l'ajout dosé à ± 50 % valide le résultat. Un ajout retrouvé entre 20 et 50 % (ou 150 -180 %) est acceptable avec un relèvement de la limite de quantification (LQ x 2 soit 0,10 µg/L). Un ajout retrouvé entre 10 et 20 % (ou 180 -190 %) est acceptable avec un relèvement de la limite de quantification (LQ x 4 soit 0,20 µg/L). Au-delà de cet intervalle extrême, un résultat est considéré comme non recevable. Le résultat annoncé pour la concentration en analyte dépend également de l'ajout dosé. Lorsque l'ajout dosé est quantifié à ± 20 % de sa valeur cible soit [0,40 – 0,60] µg/L pour une valeur de 0,50 µg/L, la quantification de

Matériel et méthodes

l'analyse est réalisée par étalonnage externe (avec une gamme de calibration). Lorsque l'ajout dosé est quantifié entre 20 et 50 % de sa valeur cible soit [0,25 – 0,75] µg/L, la quantification de l'analyte est réalisée par ajout dosé (proportionnalité par rapport au signal de l'ajout).

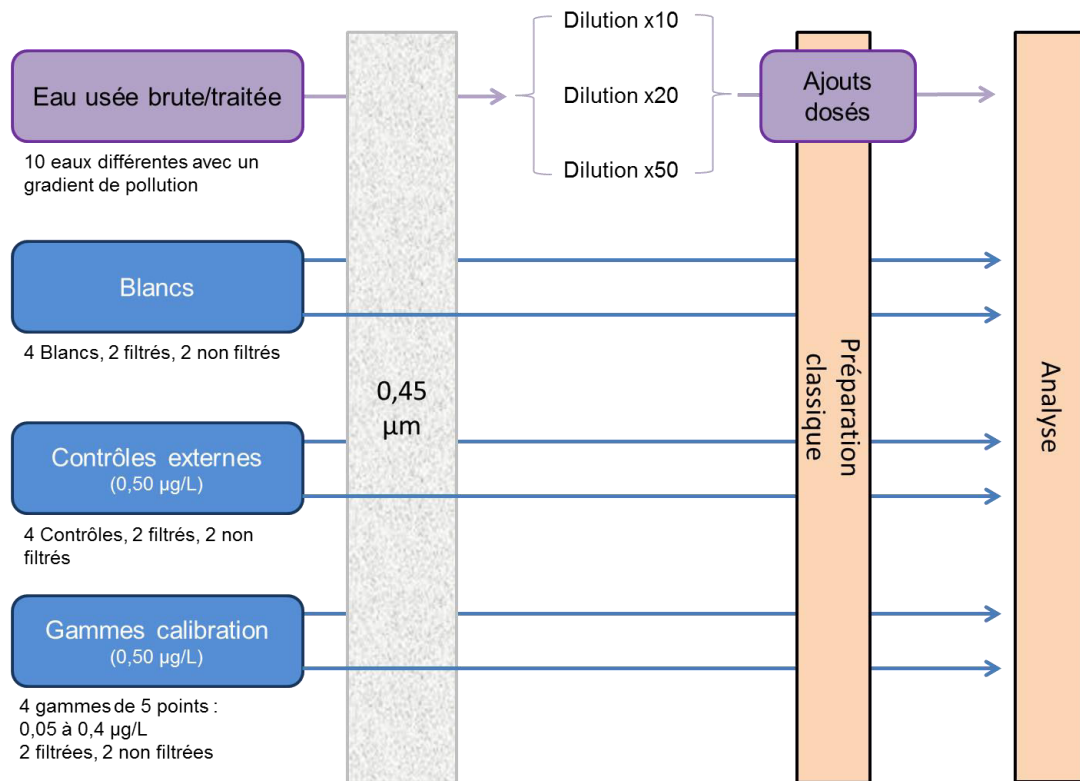


Figure 31 : Démarche expérimentale pour l'adaptation de la méthode d'analyse du glyphosate et de l'AMPA par LC-Fluorimétrie dans la matrice eaux usées.

Afin de pouvoir proposer une incertitude de mesure, les mesures d'ajouts dosés effectuées sur des eaux usées ont été comparées à leur valeur cible ($0,50 \mu\text{g/L}$). L'écart moyen fait office d'incertitude de mesure. Pour le glyphosate, cette incertitude est de 33 %, et pour l'AMPA 16 %.

2.2.5. Données hydroclimatiques et d'occupation des sols

Dans cette partie sont présentées les données utilisées pour caractériser les conditions hydroclimatiques du bassin versant de la Vilaine ainsi que l'occupation des sols.

2.2.5.1. Données hydrologiques

Hydro, communément appelée Banque hydro est la banque de données publique dans laquelle sont enregistrées quotidiennement les mesures de hauteur d'eau et les débits d'environ 5 000 stations de mesure réparties sur les cours d'eaux français (3 200 en service entre 2015 et 2018). En sus des débits et des hauteurs d'eau, Hydro permet l'accès à la localisation des stations de mesures, aux méthodes de calcul des débits, à la qualité des mesures et à l'historique des mesures. Hydro calcule sur une station donnée les débits instantanés, journaliers et mensuels à partir des valeurs de hauteur d'eau et des courbes de tarage (relations entre les hauteurs et les débits). Ces valeurs sont actualisées à chaque mise à jour d'une hauteur ou d'une courbe de tarage.

Plusieurs services de l'Etat fournissent les mesures de hauteur d'eau, les Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement (DREAL), les Agences de l'eau, les Conseils Généraux, EDF, l'Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture (IRSTEA), certaines compagnies d'aménagement des cours d'eau (publiques comme privées) et les universités. Ces structures installent les équipements de mesure, les entretiennent, recueillent les données, les contrôlent et alimentent la Banque Hydro. Elles sont responsables et veillent à la qualité des données.

Le Service central d'hydrométéorologie et d'appui à la prévision des inondations (Schapi) assure l'administration et l'évolution de la Banque hydro dans le cadre du Système d'Information sur l'Eau (SIE).

Le Tableau 26 présente les 10 stations de débit du bassin versant de la Vilaine dont les données sont utilisées dans le cadre de ces travaux. Cinq stations se trouvent sur le cours d'eau principal – La Vilaine – au plus près des stations de prélèvement EN0, EN1, EN8, EN9 et EN13. Les stations sélectionnées pour les affluents de la Vilaine sont choisies pour être au plus près de la confluence, EN5 (Meu), EN7 (Seiche), EN10 (Oust) et EN12 (Isac). La carte du bassin versant présentée Figure 17, présente l'implantation des stations de mesure du débit.

Matériel et méthodes

Tableau 26 : Stations de mesure de débit des cours d'eau, localisation précise, surface du bassin versant drainée depuis la source et distance entre la station de débit et la station de prélèvement

Station de débit	Cours d'eau	Coordonnées site de mesure (Lambert II étendu)		Surface drainée (km ²)	Distance station de débit – station de prélèvement (km)
		X	Y		
Bourgon		347 616	2 359 602	55,9	0 / EN0
Cesson - Pont Briant		309 712	2 354 376	854	4 / EN1
Guichen	Vilaine	294 777	2 340 585	3 298	2 / EN8
Langon		285 768	2 309 345	4 760	14 / EN9
Rieux -Pont de Cran		264 480	2 296 280	10 100	0 / EN13
Montfort sur Meu	Meu	281 446	2 356 379	468	18 / EN5
Pont-Péan	Seiche	298 524	2 343 768	786	8 / EN7
St Vincent sur Oust	Oust	265 755	2 310 172	3 270	27 / EN10
Montreuil sur Ille	Ille	302 596	2 373 962	103	20 / EN2
Saffré	Isac	302 472	2 282 632	92	15 / EN12

2.2.5.2. Données météorologiques

La Publithèque de Météo-France permet l'accès à une large gamme de données météorologiques, à pas de temps variables (6 minutes, 1 h, 24 h). Lors de chaque campagne, les données météorologiques ont été importées pour la période d'un mois précédant le prélèvement. Sur le bassin versant de la Vilaine, 4 stations disposent des capteurs fournissant les données de pluviométrie, d'insolation, et de température : Ernée (53), Rennes-Saint-Jacques (35), Saint Jacut Les Pins (56) et Arzal (56) (voir Figure 17). Les paramètres utilisés pour caractériser les conditions hydroclimatiques sont présentées dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Paramètres hydroclimatiques (hors débits) utilisés pour caractériser les campagnes de prélèvement

Intitulé	abréviation	unité
Température moyenne sous abri le jour de prélèvement	TM(d)	°C
Précipitations cumulées		
- le jour du prélèvement	RR(d)	mm
- la semaine précédant le prélèvement	$\sum RR (-1w)$,	
- les 2 semaines précédant le prélèvement	$\sum RR (-2w)$,	
- les 4 semaines précédant le prélèvement	$\sum RR (-4w)$	
Précipitations journalières maximum la semaine précédant le prélèvement	RR(Vmax-1w)	mm

Matériel et méthodes

Intitulé	abréviation	unité
Durée d'insolation cumulée		
- la semaine précédant le prélèvement	Σ INST(-1w)	minute
- les 2 semaines précédant le prélèvement	Σ INST(-2w)	
Durée d'insolation le jour de prélèvement	INST(d)	minute
Ensoleillement cumulé		
- la semaine précédant le prélèvement	Σ GLOT(-1w)	Joules/cm ²
- les 2 semaines précédant le prélèvement	Σ GLOT(-2w)	

Pour chaque station de prélèvement la station météorologique la plus proche a été identifiée (Tableau 28). Les données hydroclimatiques issues de ces stations seront utilisées par la suite.

Tableau 28 : Stations météorologiques, coordonnées et distance par rapport aux stations de prélèvements

Station météorologique	Coordonnées GPS station météorologique		Distance station météorologique / station de prélèvements (km)
	O	N	
Ernée	00°57'42''	48°17'42''	10 / EN0
Rennes St Jacques	01°44'00''	48°04'06''	20 / EN1
			16 / EN2
			16 / B / M
			SB / SM
			16 / EN3
			4 / EN4
			4 / EBSt
			8 / EN5
			10 / EN6
			6 / EN7
St Jacut les pins	02°12'42''	47°41'20''	13 / EN8
			14 / EN9
			11 / EN10
			12 / EN11
Arzal	02°22'54''	47°30'42''	17 / EN12
			16 / EN13
			3 / EBSf

2.2.5.3. Données d'occupation des sols

- Données biophysiques et géographiques

Corine Land Cover (CLC) est une base de données biophysiques de l'occupation des terres, produite par le programme européen d'observation de la terre Copernicus (Copernicus, 2018). Les données géographiques couvrent 39 états européens. En France, le Service de l'Observation et des Statistiques est chargé d'établir des données sur la base d'observations satellites, sous l'autorité du Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire.

La base de données CLC permet de produire des cartes à l'échelle 1/100 000. La dernière mise à jour des cartes implémentée en 2012 permet de classer l'occupation des sols selon 5 grands types d'occupation du territoire répartis en 44 catégories :

- Territoires artificialisés
- Territoires agricoles
- Forêts et milieux semi-naturels
- Zones humides
- Surfaces en eau.

Dans le Tableau 29, les 13 catégories d'intérêt pour ce projet sont énumérées. Il s'agit des activités agricoles et urbaines définies selon Corine Land Cover. Les surfaces en eau et tracés des cours d'eau de Corine Land Cover ne sont pas utilisés, car ils sont fournis avec une meilleure définition et une mise à jour plus récente par l'Atlas Sandre (voir Données sur l'eau (Sandre) ci-après). Le code attribué par Corine Land Cover permet d'identifier et d'attribuer les surfaces à des coordonnées géographiques. Les 31 catégories non citées représentent des sols utilisés pour des activités, soit absentes du bassin versant (glaciers, oliveraies, vignobles...), soit non pertinentes pour l'étude des herbicides (roches nues, marais, lagunes, tourbières, plages...).

Tableau 29: Codes zones Corine Land Cover (CLC) et signification physique dans la nomenclature CLC (2012) utilisés pour établir l'occupation des sols du bassin versant de la Vilaine.

Code CLC - Catégorie	Libellé – Occupation du sol
111	Tissu urbain continu
112	Tissu urbain discontinu
121	Zones industrielles ou commerciales et installations publiques
122	Réseaux routier et ferroviaire et espaces associés
123	Zones portuaires
124	Aéroports
211	Terres arables hors périmètres d'irrigation
212	Périmètres irrigués en permanence
222	Vergers et petits fruits
231	Prairies et autres surfaces toujours en herbe à usage agricole
241	Cultures annuelles associées à des cultures permanentes
242	Systèmes culturaux et parcellaires complexes
243	Surfaces essentiellement agricoles, interrompues par des espaces naturels importants

Le Registre Parcellaire Graphique (RPG) est une base de données géographique servant de référence à l'instruction des aides de la Politique Agricole Commune (PAC). Les données sont uniquement agricoles et sont anonymes dans le cadre du service public de mise à disposition des données. Ces données sont produites par l'Agence de Services et de Paiement depuis 2007. Les données graphiques sont des parcelles (depuis 2015) et des îlots (éditions 2014 et antérieures) définis par leur culture principale. Il existe 28 groupes de cultures renseignés, les céréales sont distinguées les unes des autres. Les légumes sont classés par type : protéagineux, plantes à fibres, légumineuses à grains...

Les données du RPG sont millésimées et contiennent des parcelles et îlots correspondant à ceux déclarés pour la campagne de recensement (année N) dans leur situation connue et arrêtée par l'administration, en général au 1^{er} janvier de l'année N+1. Ces données couvrent l'ensemble du territoire français dont la zone étudiée du bassin versant de la Vilaine.

- **Données sur l'eau (Sandre)**

Le Service d'administration nationale des données et référentiels sur l'eau (Sandre) a pour objet d'établir et de mettre à disposition le référentiel des données sur l'eau dans le cadre du Système d'Information sur l'Eau (SIE). Le Sandre est piloté par l'Agence Française pour la Biodiversité (AFB) et a l'appui technique de l'Office International de l'Eau (OIEau). Le Sandre héberge une grande variété de données relatives à l'eau, telles que les référentiels hydrogéologiques, les masses d'eaux, l'implantation et les données relatives aux stations d'épuration... Dans ce travail, les coordonnées GPS des stations d'épuration, leur nature, leurs capacités d'épuration et de rejet ont été extraites du Sandre, ainsi que les tracés des cours d'eau et des masses d'eaux.

2.2.6. Exploitation des données

Cette partie présente les méthodes d'exploitation des données expérimentales.

2.2.6.1. Cartographie du bassin versant de la Vilaine

La création des cartes du bassin versant est effectuée à l'aide du logiciel QGIS 2.18. Les différentes couches de données sont converties au format Lambert 93, puis assemblées par jonction spatiale, et enfin transposées sous forme de tableur à partir des tables attributaires, permettant l'exploitation des données à l'échelle de la zone hydrographique. Puis, à partir des tableurs ainsi créés, les surfaces agricoles par culture ou activité, le nombre de stations d'épuration et leur capacité épuratoire, les surfaces imperméabilisées sont explorées à l'aide de statistiques descriptives.

2.2.6.2. Analyses statistiques

Afin d'exploiter les données acquises lors des campagnes de prélèvements, l'utilisation de statistiques multivariées est essentielle pour identifier les tendances et les relations entre les paramètres de la qualité de l'eau, les paramètres hydroclimatiques et les herbicides et leurs sous-produits analysés. Les méthodes utilisées dans ce travail sont le test de corrélation de rangs de Spearman, l'analyse en composantes principales et enfin la classification ascendante hiérarchique.

Les résultats d'analyses inférieurs à la limite de quantification (LQ) ont été pris en compte dans le traitement statistique sous la forme $LQ/\sqrt{2}$ (Barakat et al., 2016 ; Lee and Helsel, 2005 ; Liu et al., 2003).

Le test de corrélation sur rangs de Spearman est applicable sur les données qui ne sont pas distribuées selon une loi gaussienne. Il est appliqué avec un seuil de significativité de 5 %, classique dans les études de bassin versant (Barakat et al., 2016). Il permet d'évaluer les relations entre les paramètres physicochimiques de l'eau, les conditions hydroclimatiques, et les micropolluants analysés. L'objectif poursuivi est de déterminer les paramètres régissant la disponibilité et l'export des herbicides et sous-produits, ainsi que leurs origines.

L'analyse en composantes principales (ACP) met en évidence les facteurs influençant la qualité de l'eau sur tout le bassin versant étudié. Les paramètres pris en compte dans l'ACP sont ceux mesurés *in situ* (température, pH, oxygène, turbidité, fluorescence), les paramètres physico-chimiques de

Matériel et méthodes

l'eau (formes N/P/C, MES), et les concentrations en herbicides et sous-produits. Tous les paramètres à disposition sont étudiés dans l'ACP, dans le cas d'outliers (mesures qui seules représentent la majorité de l'information statistique), la mesure est retirée du jeu de données pour ne pas fausser l'analyse. Le nombre de composantes principales retenues est défini selon le critère de Kaiser (Kaiser, 1960 ; Liu et al., 2003). Les ACP permettent à la fois d'estimer des variations saisonnières et des relations inter-paramètres.

La classification ascendante hiérarchique (CAH), permet de classer les stations de mesure par qualité d'eau, et ainsi de mettre en exergue les paramètres influençant chaque classe. Les clusters (ou groupes) obtenus sont ainsi caractérisés par des paramètres similaires qu'ils soient des paramètres classique (*in situ* ou physico-chimiques) ou liés aux herbicides et sous-produits. Ce type d'analyse permet également d'associer des individus (ici les stations de mesure) aux caractéristiques comparables, campagne par campagne.

Ces analyses statistiques sont réalisées à l'aide du logiciel XLStat pour Excel 2010.

2.3. Essais de traitabilité

Cette partie traite de la sélection du sous-produit d'herbicide d'intérêt pour les essais de traitabilité, puis des méthodes de dégradation appliquées dans le but de l'éliminer dans le cadre de la potabilisation de l'eau.

2.3.1. Sélection du sous-produit d'intérêt

Le métolachlore ESA (MESA) est le sous-produit de l'herbicide métolachlore (ou S-métolachlore). Il est connu pour être rapidement créé par la dégradation de l'herbicide dans les sols (Bayless et al., 2005 ; Capel et al., 2008). Il est décrit comme persistant dans les sols, avec un temps de demi-vie d'au moins 70 jours, et certaines études annoncent une demi-vie supérieure à 200 jours (PPDB, 2009 ; Rose et al., 2018). En fonction des sols, le MESA peut donc être lixivié vers les eaux de surface ou les eaux souterraines à raison de 1 à 2 % maximum de l'herbicide répandu (Rose et al., 2018; Stuart et al., 2012).

Dans les faits, le MESA a été détecté en France dans tous types de ressources en eau (Botta and Dulio, 2014 ; Dufour et al., 2018). Dans une étude prospective sur 330 échantillons d'eau de surface en France métropolitaine, Botta and Dulio (2014) ont démontré que le MESA était détecté dans 77,3 % des ressources, avec un percentile 90 de 0,14 µg/L dans l'eau.

A l'échelle du bassin de la Vilaine, l'état des lieux réalisé lors de cette thèse a permis de confirmer la pertinence du MESA puisqu'il s'agit d'un des composés les plus fréquemment détectés dans les eaux de surface avec une fréquence de quantification de 98,6 % dans les eaux naturelles, et une concentration variant de 0,84 µg/L, jusqu'à 0,12 µg/L, avec une moyenne de 0,23 µg/L (voir 3.3).

D'autre part, la surveillance de l'exploitant SAUR entre 2014 et 2017 montre que le MESA est présent dans l'eau brute toute l'année (Figure 32) entre 0,16 µg/L et 0,69 µg/L.

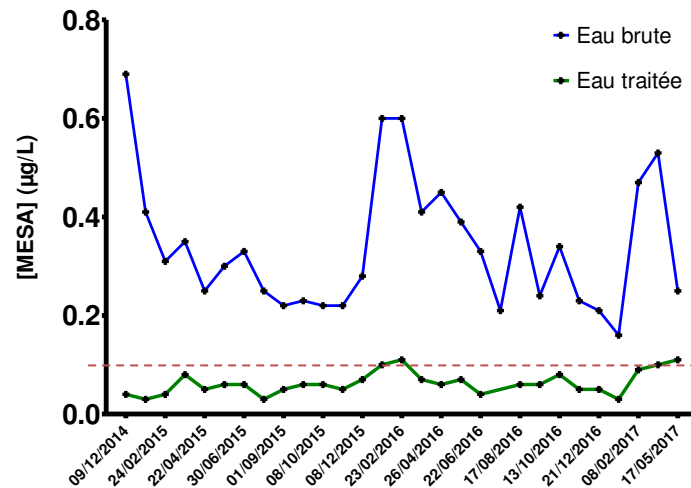


Figure 32 : Evolution du métolachlore ESA dans la ressource (eau brute) et l'eau traitée de l'usine de potabilisation de Férel de 2014 à 2017 (source : données de surveillance internes SAUR)

Les résultats d'analyses du suivi de l'exploitant montrent que le MESA n'est que partiellement éliminé par la filière de potabilisation de l'usine de Férel. Entre 2014 et 2018, le MESA excède en trois occasions la limite admise pour l'eau potable de 0,1 µg/L par substance. Le métolachlore ESA constitue un sujet de recherche de choix, car cette molécule est issue d'un herbicide très populaire ; elle est stable dans l'environnement ; elle a une occurrence importante dans les pays industrialisés et particulièrement dans ce BV ; elle présente une résistance partielle aux traitements appliqués dans l'usine de Férel, et peut donc être retrouvée dans l'eau potable. Le MESA a été préféré à l'AMPA, composé pourtant omniprésent dans le BV de la Vilaine, car l'élimination de l'AMPA est mieux connue, et sa toxicité est généralement jugée faible (Cerdeira and Duke, 2010; Kwiatkowska et al., 2014; Mañas et al., 2009).

2.3.2. Sélection du traitement d'intérêt

Les procédés de traitement adaptés à l'élimination des micropolluants organiques sont l'adsorption sur charbon actif et l'oxydation (ozonation, chloration, oxydation avancée tels que les procédés Fenton, oxydations catalytiques, ...). Ces procédés fonctionnent sur le principe de la rétention et/ou de la dégradation du polluant (voir **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

Le MESA est considéré comme stable dans l'eau, c'est une substance hydrophile, qui présente une forte solubilité dans l'eau de 212 000 mg/L et un coefficient de partage octanol/eau faible de 13,5 mL/g OC (soit $\log K_{ow} = -1,24$) (Rose et al., 2018). Le MESA est chargé négativement dans l'eau à

pH 7. Ces propriétés physico-chimiques se traduisent par une adsorption défavorable sur le charbon actif (Rouquerol, 2013).

L'ozone en revanche, réagit préférentiellement sur les fonctions amines, cétones, et les doubles liaisons covalentes (von Gunten, 2003), fonctions présentes dans le MESA (Figure 33). La vitesse de réaction de l'ozone sous forme moléculaire par ozonation par voie directe varient de 10^0 à 10^6 L/mol/s (Hoigne and Bader, 1983), selon les caractéristiques des micropolluants organiques étudiés. L'ozone peut également oxyder les composés organiques par voie indirecte, c'est-à-dire par création de radicaux hydroxyles très instables. Cette seconde voie présente des cinétiques de dégradation nettement plus rapides (10^9 à 10^{11} L/mol/s) sur une grande variété de micropolluants organiques comme l'a démontré Mathon (2016). L'ozonation est l'un des procédés les plus fréquemment employés pour le traitement avancé de l'eau. Une oxydation complète, permet de minéraliser toute la pollution, mais est très difficile à accomplir dans les faits. Dès lors, l'oxydation est dite incomplète, et a l'inconvénient de créer des sous-produits potentiellement toxiques (Legube, 2015).

L'ozonation non catalysée du métolachlore (molécule mère du MESA) par voie indirecte est efficace avec des constantes cinétiques de dégradation comprises entre 5,1 et $7,1 \times 10^9$ L/mol/s (pH = 7 ; T = 20 °C ; [herbicide] = 1,9 μ M ; 96 % de dégradation ; Acero et al., 2003); la voie directe étant nettement moins efficace (10^0 à 10^1 L/mol/s) (Snyder, 2008 ; Acero et al., 2003 ; De Laat et al., 1996). Les structures du MESA et du métolachlore sont très proches. La perte d'un atome de chlore, remplacé par un groupement éthane sulfonique, est la seule modification (Figure 33). Sur la base de ce constat, l'hypothèse est faite que le MESA et le métolachlore peuvent avoir une réactivité similaire vis-à-vis de l'ozonation. En l'absence de travaux publiés sur l'ozonation du MESA, cette hypothèse permettra de débiter les essais d'ozonation avec les constantes cinétiques du métolachlore. La voie directe étant négligeable, seules les constantes cinétiques de la voie indirecte sont prises en compte.

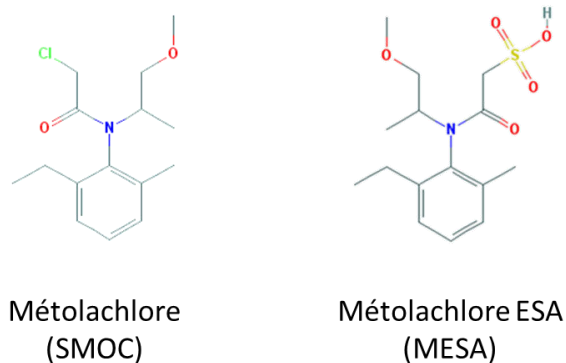


Figure 33: Structures du métolachlore et du métolachlore ESA. En bleu les fonctions amines, en rouge les fonctions cétone et époxy, en jaune la fonction sulfonique

2.3.3. Expérimentation en laboratoire

Cette partie présente les moyens mis en œuvre pour déterminer les constantes cinétiques de disparition du MESA sous l'action de l'ozone, puis pour rechercher les sous-produits du MESA dans l'eau.

2.3.3.1. Montage expérimental

Le montage expérimental a été adapté à partir de la méthode « Ozotest » développée par Roche et al. (1994). Cette méthode simple consiste à introduire des quantités fixes d'ozone dans un réacteur fermé hermétique, contenant une eau dopée à étudier.

Le montage nécessite une source d'oxygène pur, un générateur d'ozone (à arc électrique), une cuve de stockage de l'ozone, un appareil de mesure de la concentration d'ozone, un dispositif de dégradation de l'ozone, une cuve réactionnelle, une table d'agitation et tout le petit matériel de laboratoire nécessaire au travail avec des gaz et liquides (bêchers, seringues, balances, pipettes...)

Tout d'abord, l'ozone utilisé est créé *in situ* par un ozoneur BMT 802N (BMT, Berlin, Allemagne), car il peut créer jusqu'à 4 g/h d'ozone à une concentration entre 100 et 250 g/Nm³, pour un débit de 0,1 à 1,5 L/min. Ce générateur est alimenté par de l'oxygène pur en bouteille. L'ozone est ensuite stocké avant son utilisation dans une cuve de stockage de 2 L (Figure 34).

Les réacteurs et cuves (ou ampoules hermétiques) utilisés sont en verre borosilicaté afin d'éviter la sorption des analytes sur les parois du réacteur (AFNOR ISO 3585, 1999). L'agitation mécanique

Matériel et méthodes

constante est assurée par un agitateur semi-rotatif (Agitelec AG). Les tuyaux et éléments de jonction sont en PTFE (Téflon), afin d'éviter l'adsorption des analytes et l'attaque chimique par l'ozone (Figure 35).

L'analyseur d'ozone gazeux choisi est un modèle BMT 964 car il permet d'analyser l'ozone gazeux entre 2 et 100 g/Nm³. Il est monté en série de la cuve de stockage. La pertinence de ces appareils a déjà été démontrée lors de travaux d'oxydation similaires (Orge et al., 2015 ; Bouchonnet et al., 2011 ; Restivo et al., 2012a). Dans ce travail, la dégradation s'effectuera par ozonation non catalysée, afin de reproduire les conditions réactionnelles d'Acero et al. (2003) et de De Laat et al. (1996), qui ont établi les constantes cinétiques de disparition du métolachlore sous l'action de l'ozone dans l'eau.

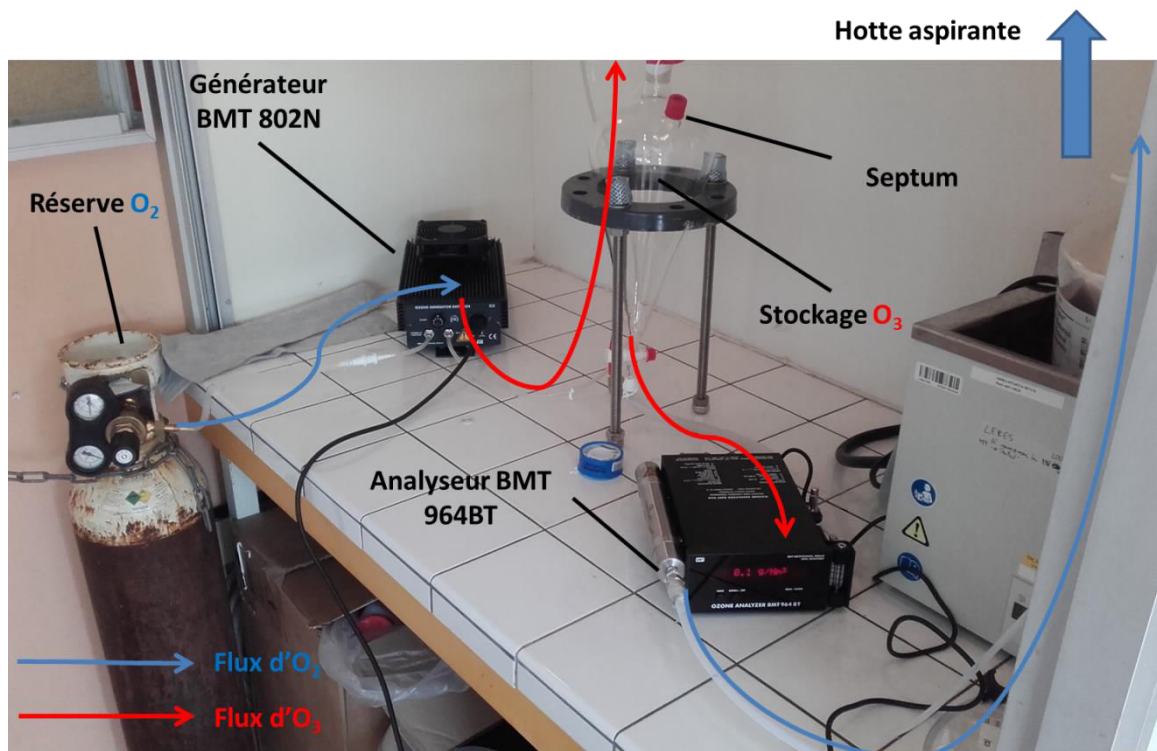


Figure 34: Montage du générateur d'ozone

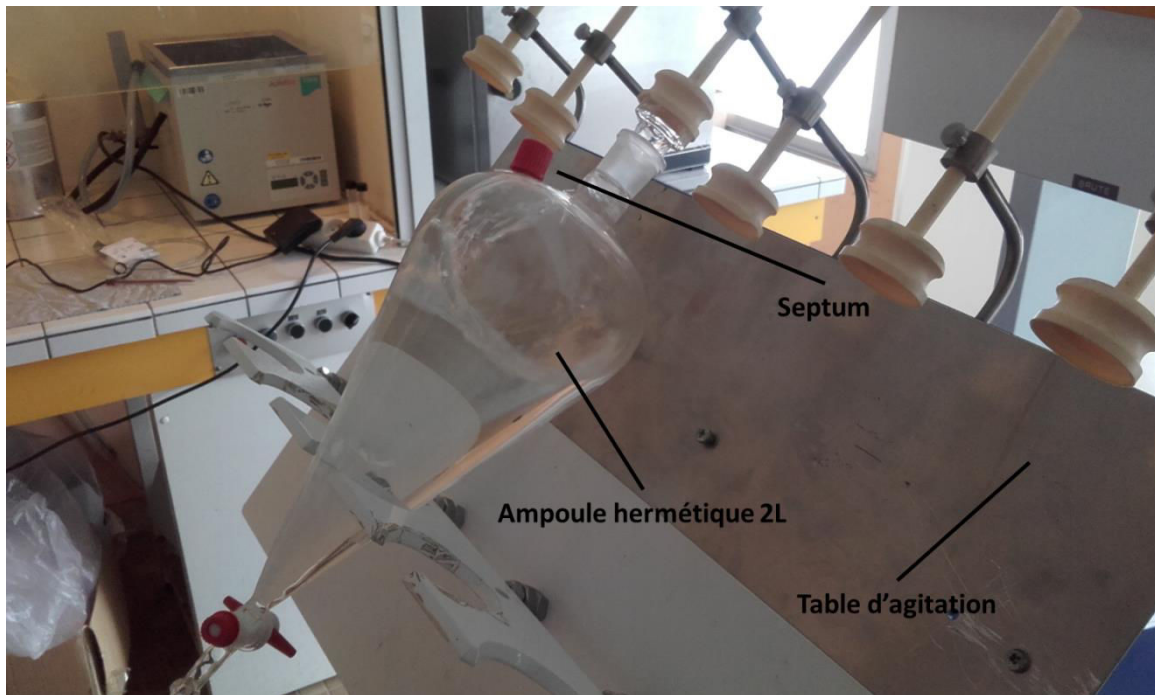


Figure 35: Réacteur et table d'agitation

2.3.3.2. Protocole d'essai et conditions expérimentales

Pour des raisons de faisabilité et de précision, les essais de dégradation seront effectués en batch et de manière discontinue. La réaction sera stoppée à un temps défini croissant. Ce procédé permet de manipuler plusieurs réacteurs de petit volume, et d'éviter d'induire une erreur sur le volume et la quantité d'analyte restants, lors de l'échantillonnage d'un seul réacteur. Ce procédé nécessite cependant de maintenir les paramètres de la matrice réactionnelle ainsi que les conditions d'ozonation constantes autant que possible.

- **Protocole expérimental**

Cette partie explique le cheminement à réaliser pour un essai d'ozonation.

Le MESA de synthèse délivré sous forme de poudre (10 mg) est mis en solution dans l'eau ultrapure dans une fiole jaugée de 10 mL à 1 g/L. Les solutions de thiosulfate de sodium (0,02 M) et iodure de potassium (2 g/L) nécessaires à l'expérimentation sont préparées chaque jour, à l'exception de l'indigotrisulfonate ($1 \cdot 10^{-3}$ M) qui se conserve un mois.

Matériel et méthodes

L'eau d'Evian est la matrice utilisée car elle est exempte de pollution par les pesticides et sous-produits étudiés, et sa composition est stable dans le temps (Vingerhoeds et al., 2016). Une solution « fille » est réalisée dans une bonbonne de verre type dame-jeanne (10 L), remplie avec une fiole jaugée de 2 L (remplie 5 fois donc). Cette solution est ensuite dopée par le MESA pour atteindre la concentration désirée de 1 000 µg/L dans ces expérimentations. Cet échantillon constitue le blanc de manipulation. L'échantillon à ozoner est prélevé et mesuré dans une fiole jaugée puis transféré dans le réacteur où il subira l'ozonation.

Le dispositif d'alerte BW-Extreme O3 (Honeywell analytics©) est ensuite mis sous tension avant toute manipulation d'ozone et doit être positionné à proximité de l'utilisateur (ou sur lui) tout au long de l'expérimentation.

L'analyseur d'ozone BMT 964BT est mis sous tension ainsi que la hotte aspirante, puis l'arrivée d'oxygène est ouverte pour purger le système. Après dix minutes de purge, l'analyseur d'ozone est calibré par l'utilisation de la fonction « AUTO ZERO » : l'afficheur doit indiquer 0,00 g O₃/Nm³ pour que la calibration soit satisfaisante. Le générateur d'ozone est ensuite mis sous tension au réglage désiré (avec un potentiomètre). En cas de dépassement des seuils autorisés d'ozone (valeur limite d'exposition à court terme = 0,4 mg/m³ (INRS, 2017)), l'équipement de protection individuelle émet une alarme. L'aération de la pièce et la mise hors tension du générateur d'ozone sont alors obligatoires, le temps de rechercher (avec le détecteur d'ozone) et de colmater la fuite (à l'aide de Téflon).

La mise en régime permanent du générateur peut durer jusqu'à 1 h (au maximum de la capacité du générateur), avant d'obtenir une concentration stable d'ozone. La prise d'ozone ne s'effectue qu'en régime permanent. L'ozone est prélevé dans la cuve de stockage à l'aide d'une seringue Hamilton à travers un septum. L'ozone est introduit via cette seringue à travers un septum du réacteur, puis l'agitation réglable est enclenchée (60 balanciers/minute, soit un réglage sur le 5 du potentiomètre), la température relevée est celle de la pièce.

L'agitation est arrêtée après le temps t de réaction variable, puis l'échantillon est extrait (250 mL dans un flacon en verre brun) et neutralisé (au thiosulfate 0,03 g) pour analyse. Les échantillons ainsi obtenus seront transportés au LERES/CRMPO sous 24 h en vue d'analyse LC-MS/MS pour rechercher les SPD, puis quantifier l'analyte en LC-MS/MS (MESA).

L'ozone dissous est analysé selon la méthode indigo, à partir d'une prise de 20 à 80 mL de mélange réactionnel (Rodier et al., 2009). Le reste de l'échantillon est extrait du réacteur et neutralisé par le thiosulfate de sodium (1 g) pour arrêter l'oxydation des micropolluants/SPD et détruire l'ozone,

Matériel et méthodes

avant mesure du pH final. Une goutte d'eau est conservée au bas de l'ampoule afin d'y piéger l'ozone gazeux (Roche et al., 1994). 50 mL d'iodure de potassium à 2 g/L sont introduits dans l'ampoule, puis agités durant 10 minutes afin de neutraliser l'ozone gazeux résiduel. La solution est alors recueillie, puis l'ozone gazeux est dosé en retour par le thiosulfate selon la méthode iodométrique (voir 2.3.3.3 Paramètres et méthodes d'analyses).

Le nettoyage de verrerie sera effectué selon le procédé en vigueur au LERES pour le nettoyage de la verrerie du pôle micropolluants. Il consiste en un rinçage à l'eau chaude du robinet, suivi de trois rinçages à l'acide nitrique 10 %, puis un autre rinçage à l'eau chaude du robinet, trois rinçages à l'eau ultrapure, puis séchage. Le lavage est effectué avec un goupillon en PTFE fixé sur une tige d'acier.

• Conditions expérimentales

Sept séries d'essais ont été réalisées pour explorer l'ozonation du MESA, ainsi que la création de ses sous-produits. Les trois premières séries ont permis de déterminer la dose d'ozone nécessaire à la dégradation de 10 µg de MESA. Les séries 4 et 5 ont été réalisées dans le but d'améliorer l'analyse du MESA et de ses sous-produits. Les séries 6 et 7 ont permis de faire le suivi de dégradation du MESA, et de la création de ses sous-produits à deux doses d'ozones, minimum et maximum des capacités du générateur BMT 802N (Tableau 30 et Tableau 31).

Tableau 30 : Expérimentations d'ozonation du MESA

	Analyse quantitative MESA (LC-MS/MS)	Recherche MESA et sous-produits (infusion-MS et infusion-MS/MS)	[MESA] _{ini} (µg/L)	Justification
Série 1	6	2*	10	Exploration dose nécessaire à la dégradation du MESA - basée sur les cinétiques d'ozonation du SMOC
Série 2	6	2*	10	Affinement série 1
Série 3	5	2*	10	Affinement série 2
Série 4	2	2*	1000	Hausse [MESA] pour améliorer l'analyse des sous-produits par infusion-MS/MS
Série 5	4	4	1000	Préconcentration/purification (SPE) pour améliorer l'analyse des sous-produits par infusion-MS/MS
Série 6	5	5	1000	Etablissement des cinétiques à la dose 3,1 g(O ₃)/m ³
Série 7	6	6	1000	Etablissement des cinétiques à la dose 21 g(O ₃)/m ³

*échantillons non traités par SPE

Tous les essais ont eu lieu à la température de la pièce, ce qui induit une amplitude maximum de 17 °C entre les échantillons. Le pH initial de travail est de 7,2 (eau d'Evian).

Matériel et méthodes

Tableau 31 : Conditions expérimentales de chaque essai d'ozonation

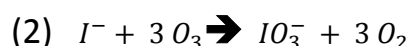
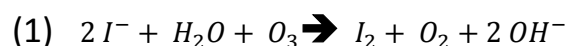
Série	1						2						3					4	
T _{eau} (°C)	21,0	21,2	21,4	21,4	21,6	21,7	12,5	16,1	16,4	17,8	17,8	17,7	24,1	23,9	24,4	25,4	25,6	25,2	26,0
[MESA] _{ini} (µg/L)	10						10						10					1 000	
T _{réaction} (min)	20	10	10	10	10	10	20	15	10	20	15	10	7	7	7	11	10	25	25
Dose (g/m ³)	3,09	3,08	1,20	0,61	0,33	0,16	10,86	10,00	9,89	5,49	6,05	6,19	9,94	6,77	3,71	1,69	0,51	6,50	3,08
CT (g.min/m ³)	0,15	0,31	0,12	0,06	0,03	0,02	0,54	0,67	0,99	0,27	0,40	0,62	1,42	0,97	0,53	0,15	0,05	162,18	76,89

Série	5				6				7				
T _{eau} (°C)	27,1	27,4	27,7	27,2	25,9	26,9	26,8	25,9	28,0	28,9	29,0	28,2	27,7
[MESA] _{ini} (µg/L)	1 000				1 000				1 000				
T _{réaction} (min)	15	30	45	60	10	40	55	70	10	25	40	55	70
Dose (g/m ³)	20,33	20,30	20,52	20,89	3,07	3,10	3,10	3,07	21,01	20,45	20,48	21,03	21,15
CT (g.min/m ³)	304,95	609,00	923,40	1253,40	30,73	170,27	216,72	30,73	210,12	511,23	819,20	1156,50	1480,69

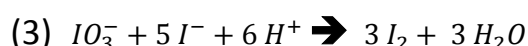
2.3.3.3 Paramètres et méthodes d'analyses

- **Méthode d'analyse de l'ozone**

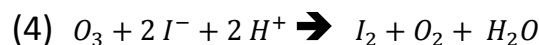
L'analyse de l'ozone gazeux résiduel est réalisée par la méthode iodométrique permettant de mesurer l'ozone gazeux entre 0 et 100 mg/L (Roche et al., 1994 ; Rodier et al., 2009). L'ozone (O_3) de l'air doit barboter dans une solution neutre ou alcaline d'iodure de potassium (KI, 50 mL à 2 g/L) où il oxyde les ions iodure (I^-) en ions iodate (IO_3^-):



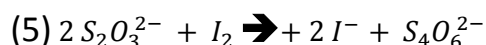
Après acidification l'iode libéré (3) est ensuite titré par le thiosulfate de sodium (5) :



L'équation globale devient alors :



Le dosage de l'iode formé par les réactions (1) et (4) est réalisé par une solution de thiosulfate de sodium :



L'ozone dissous sera mesuré par la méthode dite indigo trisulfonate, permettant de mesurer l'ozone aqueux entre LD= 10 μ g/L, et 20 mg/L (Roche et al., 1994 ; Rodier et al., 2009). En milieu acide, l'ozone attaque l'indigo trisulfonate et provoque sa décoloration entraînant une diminution linéaire de l'absorbance de la solution à 600 nm. Cette diminution est observée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Hach DR 5000), dans une cuve de 5 ou 10 cm en fonction de la dilution nécessaire à la mesure dans une gamme non saturée.

- **Méthodes d'analyse du métolachlore ESA**

Les concentrations en MESA des échantillons « témoins » (ou blancs de manipulation) et des échantillons après ozonation sont analysés par LC-MS/MS par méthode interne précédemment décrite dans le paragraphe 2.2.4.3. Analyses des herbicides et de leurs sous-produits. Les niveaux de concentration en MESA (jusqu'à 1 000 µg/L) utilisés lors de ces expérimentations sont plusieurs milliers de fois supérieurs aux concentrations environnementales pour lesquelles a été optimisée cette méthode (de 0,02 à 0,40 µg/L). Une dilution préalable est donc effectuée au laboratoire sur l'ensemble des échantillons.

- **Autres paramètres**

La température de la solution est mesurée à l'aide d'un thermomètre Stylo analogique (précision $\pm 0,1$ °C). Le pH de la solution est mesuré avec un pH-mètre WTW pH 197S, équipé d'une électrode SenTix 41 WTW, calibrée quotidiennement à l'aide de solutions tampons à usage unique (pH 4 et 7, Hach). La température de l'air et la pression sont mesurées grâce à l'analyseur BMT 964BT.

2.3.4. Exploitation des données

Dans cette partie, est présentée l'exploitation des données acquises lors des essais de traitabilité du MESA. L'objectif des expériences d'ozonation est d'étudier la cinétique de dégradation du MESA et de suivre l'évolution des produits intermédiaires d'oxydation.

2.3.4.1. Dégradation du MESA

L'objectif des expériences d'ozonation est d'étudier la cinétique de dégradation d'un sous-produit d'herbicides, suivre l'évolution des produits intermédiaires d'oxydation, et de comparer l'efficacité du procédé avec les traitements similaires existants pour d'autres molécules.

La dégradation d'un micropolluant par ozonation s'exprime généralement selon une équation cinétique d'ordre 2, intégrant l'ozonation par voie directe et indirecte (De Laat et al., 1996).

Lors de réactions simples à deux réactifs, ici l'ozone et le MESA, la cinétique peut obéir à un mécanisme simplifié type collision bimoléculaire (le mécanisme réel est souvent plus complexe;

Mathon, 2016). Les réactions de synthèses bimoléculaires et les substitutions nucléophiles SN2 font partie de cette catégorie. Dans ce cas, la vitesse montre une dépendance quadratique vis-à-vis de la concentration en MESA et ozone, et la réaction est dite d'ordre 2.

$$\frac{-d[MESA]}{dt} = k_{Ox} * [Ox] * [MESA]$$

Avec :

- [MESA] la concentration du MESA,
- t le temps de réaction
- [Ox] la concentration en ozone
- k_{Ox} , la constante de disparition du MESA vis-à-vis de toutes les espèces oxydantes induites par l'ozone.

Dans cette étude l'approximation suivante doit être faite : l'ozone moléculaire et les radicaux hydroxyles sont pris en compte comme une seule molécule.

Pour chaque série d'essai, les cinétiques de dégradation du MESA ont été établies afin de démontrer l'amplitude de l'efficacité de l'ozone. Les conditions de réactions ont été favorisées seulement par l'augmentation de la concentration en ozone initial et par l'augmentation du temps de réaction. Les augmentations de concentration en MESA répondent principalement à une problématique d'analyse, qui requiert plus de matière pour détecter le MESA et ses sous-produits d'oxydation.

2.3.4.2. Recherche et identification des sous-produits

- **Réglages de l'appareil**

Le MESA et ses sous-produits sont analysés qualitativement en spectrométrie de masse par infusion directe par le laboratoire CRMPO. L'ionisation est effectuée en Electrospray (ESI) mode négatif (2kV). L'instrument Orbitrap Q-Exactive (Thermo Fisher Scientific) est calibré sur une gamme de masse 75 – 1125. La calibration est réalisée par infusion avec une solution de référence dont les pics sont connus.

L'échantillon est préparé au laboratoire LERES selon la méthode déjà utilisée pour l'analyse dans les eaux naturelles ; l'échantillon est filtré sur un filtre en fibre de verre de 0,7 μm (Millipore®), puis extrait sur cartouche OASIS HLB 500 mg (Waters®) (voir 2.2.4.3. Analyses des herbicides et de leurs sous-produits). Puis l'échantillon est dilué au 5^e dans un mélange eau/acétonitrile (60/40) acidifié de 0,01 % d'acide formique. L'échantillon est ensuite transmis au CRMPO pour analyse MS et MS/MS.

Le débit d'injection varie de 5 à 10 $\mu\text{L}/\text{min}$, avec un capillaire chauffé à 300 °C, pour un temps d'acquisition de 2 minutes. Les spectres sont enregistrés avec une énergie de collision de 40 eV, une fenêtre de sélection de 0,4 Da, et avec la résolution maximale de l'appareil soit 140 000.

- **Cheminement**

La première phase a consisté en la recherche des sous-produits d'ozonation du MESA sur six échantillons ozonés.

Celle-ci est effectuée par l'analyse des spectres obtenus par infusion directe-spectrométrie de masse (Figure 36). L'isolement des ions significatifs du fait de leur intensité relative (comparé à celle du MESA), la répétition de leur présence dans les différents essais, et par la comparaison des spectres, permet d'identifier les ions candidats.

L'intensité relative d'un pic reflète l'efficacité de l'ionisation et de la quantité de matière, elle est toujours définie par rapport au pic de la molécule mère, le MESA. Cependant, sans un standard analytique et une gamme de calibration (analyte identifié au préalable), l'intensité relative ne traduit pas une quantification de l'ion candidat.

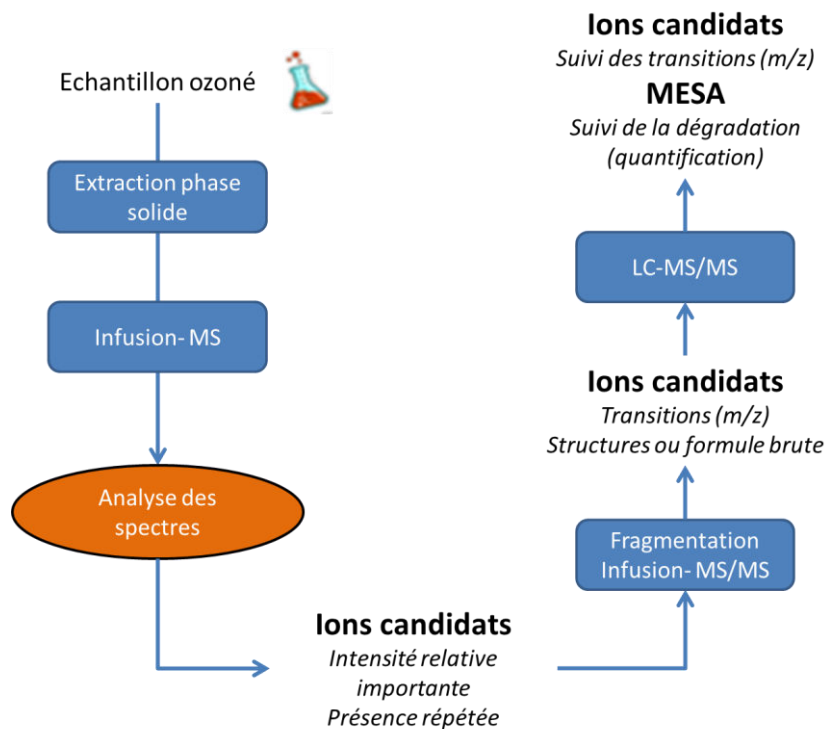


Figure 36 : Démarche pour la recherche et l'identification des sous-produits du MESA

Matériel et méthodes

La deuxième phase a consisté à fragmenter les ions candidats, afin d'identifier leurs formules brutes et si possible jusqu'à leur structure. Cette opération a été réalisée sur un total de 11 échantillons ozonés.

Lorsqu'une liste restreinte d'ions candidats est obtenue (moins de dix ions), la fragmentation des espèces retenues peut aboutir à l'identification des structures de chaque ion. L'identification des fragments permet également de suivre qualitativement l'évolution du signal de ces ions lors de l'analyse quantitative du MESA.

Ainsi il est possible de comparer l'évolution temporelle des sous-produits du MESA au cours de la dégradation du MESA par l'ozone. L'intensité relative de chaque sous-produit, pour chacune de ses transitions (ou fragments) est tracée en fonction du temps de réaction et en parallèle de la concentration en MESA.

Résultats

Et

Discussion

3. Résultats et discussion

3.1. Présentation de l'occupation des sols du bassin versant de la Vilaine

Les activités, aménagements et installations pouvant influencer la qualité de l'eau ont été recensées dans le bassin versant de la Vilaine. Parmi elles, ont été recherchées le nombre de stations d'épuration (localisation et capacité épuratoire), les surfaces imperméabilisées et la longueur de voies ferrées, puis les surfaces cultivées et les surfaces agricoles hors cultures (fourrage, pâturage...).

Par la suite la description de l'occupation des sols est scindée en deux parties : les usages « agricoles » du sol qui comprennent les surfaces cultivées et les surfaces utilisées pour le fourrage et le pâturage, et les usages « non agricoles » qui comprennent les stations d'épuration, les surfaces imperméabilisées et la longueur de voies ferrées.

3.1.1. Occupation « agricole »

Afin de comprendre les pressions qui s'exercent sur les eaux de surfaces, l'implantation des activités agricoles dans le bassin versant de la Vilaine a été cartographiée.

La Figure 37 représente l'occupation générale des sols, avec les surfaces agricoles cultivées en maïs, puis les « autres terres agricoles » consacrées aux activités d'élevage, de cultures légumières et fourragères, ainsi qu'aux céréales diverses. Les forêts et cours d'eaux sont également représentés, et enfin les surfaces imperméabilisées (non agricoles) sont reportées sur la Figure 37. Le détail des surfaces et types de cultures utilisées pour construire cette carte est présenté en ANNEXE IV.

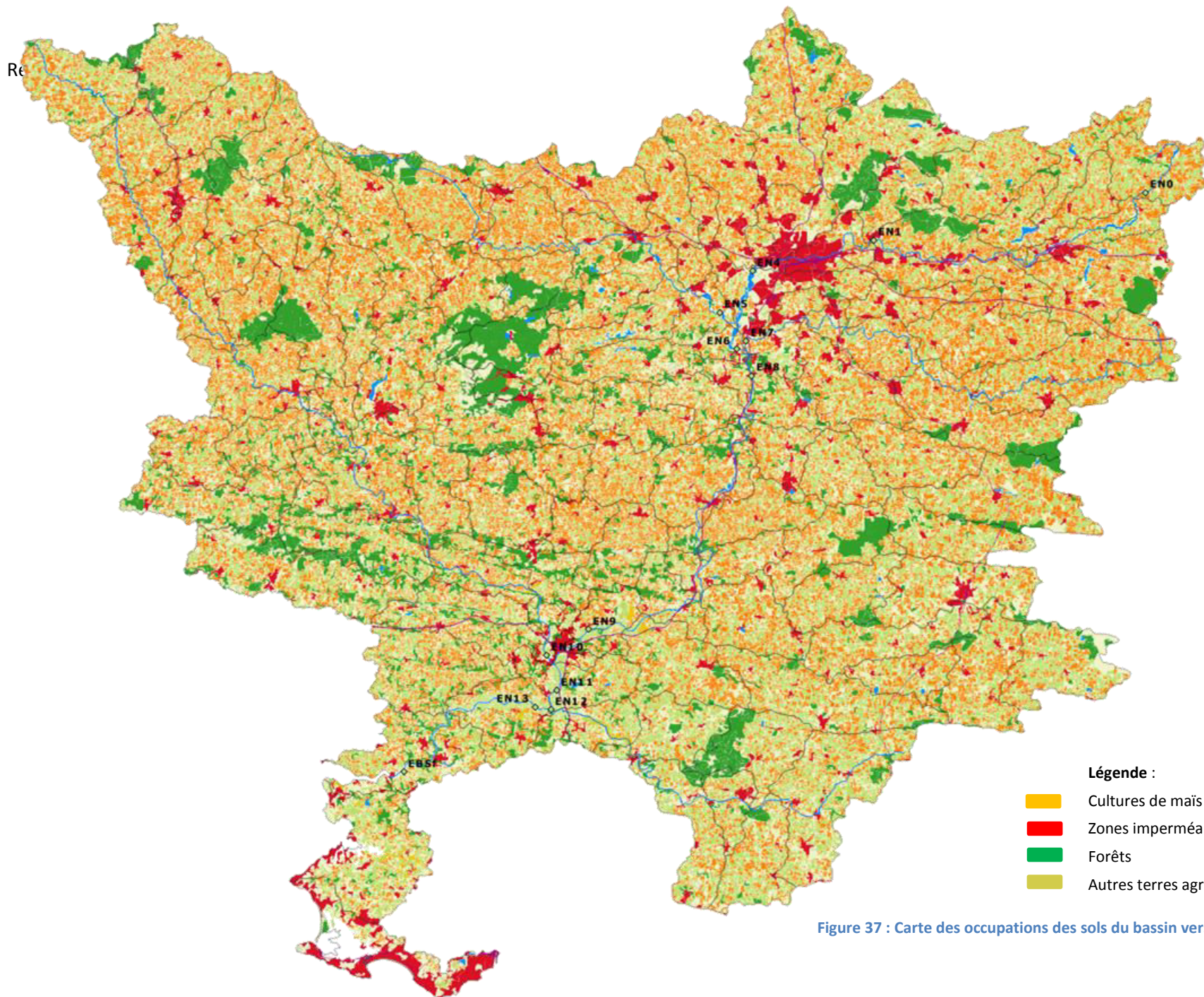
La description du bassin versant par les outils géographiques débute avec la comparaison de deux stations de prélèvements opposées : EN4 sur la Vilaine, en aval d'une grande agglomération (Rennes) et EN10 sur l'Oust (affluent principal de la Vilaine), se situant dans un territoire rural et boisé. La station EN4 avec 577,2 km² de surface agricole dédiée (236,2 km² de céréales – dont 51 % de maïs), représente l'une des zones les moins agricoles du bassin versant. EN10 correspond à une zone nettement plus grande et agricole, avec 3867,7 km² de surface agricole dédiée, dont 1309,8 km² de céréales (35 % maïs). La station EN1 située en amont de Rennes présente des activités agricoles similaires à celles de la station EN4 avec 782,5 km² de surface agricole dédiée, dont 287,3 km² de céréales (54 % maïs). Mais EN1 a seulement 73,8 km² de surfaces imperméabilisées.

Résultats et discussion

EN5 (Meu) et EN7 (Seiche) sont des stations comparables à EN4 en termes agricoles, avec respectivement 873,3 km² et 876,4 km², dont 311,2 km² et 356,1 km² de céréales (48 % et 44 % de maïs). Les stations EN5 et EN7 peuvent être comparées à EN1 avec de plus grandes zones urbaines.

La station EN9 (Vilaine) dispose de 2571,1 km² de surface agricole, incluant 767,9 km² de céréales (39 % maïs). Elle reçoit aussi les eaux d'une zone très urbanisée en amont, il est donc possible que la qualité de l'eau soit influencée par les deux types de rejets en fonctions des saisons.

En résumé les activités agricoles représentent la majorité de l'occupation du sol dans le bassin versant de la Vilaine, cette tendance étant accentuée dans l'ouest et le sud du bassin.



Légende :

- Cultures de maïs
- Zones imperméabilisées
- Forêts
- Autres terres agricoles

Figure 37 : Carte des occupations des sols du bassin versant de la Vilaine

3.1.2. Occupation « non agricole »

Les zones imperméabilisées (sols bitumés, construits etc.) ont été recensées, et sont présentées dans la Figure 37, avec les autres grands types d'occupation du sol. La Figure 38 vient compléter la description non agricole du bassin versant en présentant par le nombre de stations d'épuration, leur capacité d'épuration, ainsi que les voies ferrées. La capacité des stations d'épuration est exprimée en équivalents habitants, dans ce travail il a été choisi de caractériser la pression épuratoire par un indice simple : le nombre d'équivalents habitants par km² dans chaque sous-bassin. Le détail de l'occupation des sols non-agricoles est présenté en ANNEXE IV.

Les sous-bassins de la Vilaine en aval de Rennes (EN4,) et de l'Oust (EN10,) ont les plus grandes capacités de traitement des eaux usées du bassin versant avec respectivement 540 000 EH et 473 000 EH. Rappelons que dans le sous-bassin de l'Oust (EN10), 175 000 EH peuvent être attribués à la station d'épuration d'un abattoir industriel. Ces stations sont suivies des sous-bassins autour d'EN1 (155 000 EH), EN5 (Meu - 122 000 EH), EN9 (114 000 EH) et EN7 (Seiche - 110 000 EH), principalement localisés dans la partie amont du bassin versant (Figure 38). Pour les autres stations les sous-bassins ont des capacités de traitement de moins de 100 000 EH, EN12 (Isac - 62 000 EH) et EBSf (57 000 EH) zone où se situe l'usine de Férel. Les stations EN0, EN6, EN8, EN11 et EN13 sont des petits sous-bassins, ayant des capacités d'épuration de moins de 13 000 EH.

Le sous-bassin de la station EN4 présente 116,7 km² d'installations imperméabilisées. De plus, la comparaison des densités épuratoires (EH/km²) montre que la station EN4 (688,7 EH/km²) subit une pression de la part des eaux résiduaires environ trois fois supérieure à EN10 (183,2EH/km²). En conséquence, les eaux de surface à partir de la station EN4 et en aval sont influencées par les eaux résiduaires ; tandis que pour la station EN10, les eaux de surface subissent principalement des pressions agricoles.

Le sous-bassin échantillonné à la station EN1, représente 73,8 km² de zones imperméabilisées, pour une densité épuratoire de 203,7 EH/km², en faisant un sous-bassin d'influences mixtes. En amont du bassin versant de la Vilaine, le Meu (EN5) et la Seiche (EN7) ont une occupation non agricole des sols similaire avec de faibles surfaces urbanisées (41,2 km² et 53,9 km² respectivement), une implantation des stations d'épuration éparse avec respectivement 163,9 EH/km² et 137,2 EH/km².

La station EN9 comprend 88,4 km² de zones imperméabilisées avec une très faible densité en EH de 52,5 EH/km². Rappelons également qu'entre EN8 et EN9 se trouve la nappe alluviale de la Vilaine, pouvant influencer le cours d'eau par des échanges nappes/rivières et modifier ainsi sa composition notamment au niveau de la concentration en micropolluants (Sassine, 2014).

Résultats et discussion

La station EN12 (affluent Isac) présente 38,2 km² d'installations urbaines avec une densité épuratoire de 84,2 EH/km².

Concernant les voies ferrées, la Figure 38 montre qu'elles sont concentrées en amont du bassin versant de la Vilaine et particulièrement dans la zone autour de la station EN4 (440,4 km). De plus, elles suivent le cours de la Vilaine sur une grande partie du bassin versant, c'est-à-dire de Vitré au sud de Redon (EN11). Comme l'ont démontré Torstensson et al. (2005), le glyphosate et l'AMPA sont exportés par les eaux de ruissellement depuis les voies ferrées. La configuration dans le bassin versant de la Vilaine présente un risque d'export de glyphosate et d'AMPA tout le long de la Vilaine jusqu'à la station EN11 avec une prévalence attendue entre EN4 et EN9. Ce travail ne suit pas les exports depuis les voies ferrées elles-mêmes, cependant une comparaison de la répartition spatiale du glyphosate et de l'AMPA à l'implantation des voies ferrées pourra apporter des éléments de discussion par la suite.

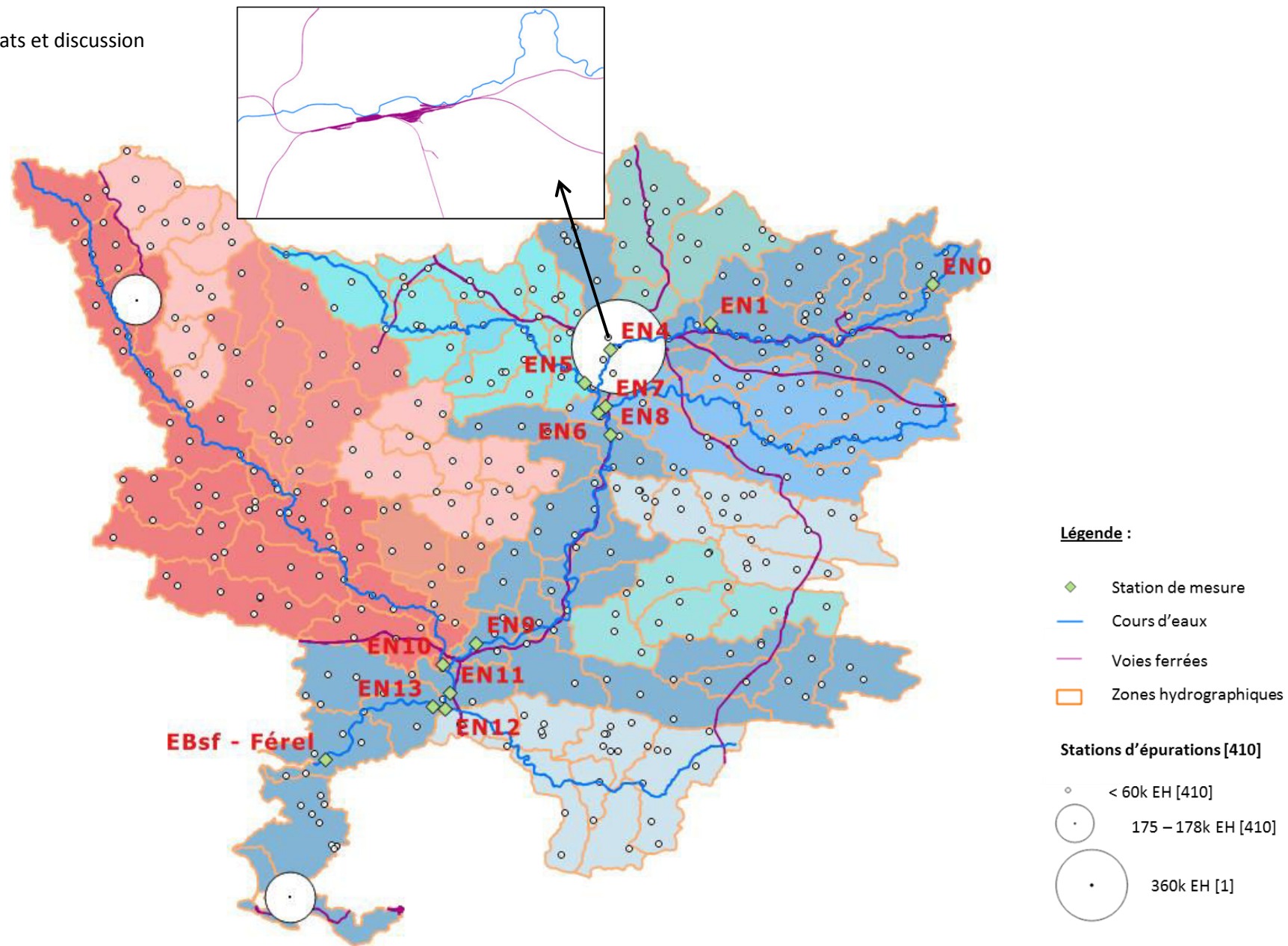


Figure 38: Carte du bassin versant de la Vilaine, avec la répartition des stations d'épuration [nombre], et des voies ferrées actives.

3.2. Evolution de la qualité d'eau dans le bassin versant de la Vilaine

Le bassin versant de la Vilaine s'étend sur 10 500 km², de grandes disparités existent au niveau de l'occupation des sols et de la densité de population autour de la Vilaine induisant une évolution de la qualité d'eau tout au long du bassin versant. De plus, les divers affluents jouent un rôle différent dans la qualité du fleuve (Delpla 2011 ; Piel 2013). La saisonnalité joue également un rôle sur les différents paramètres physico-chimiques étudiés dans l'eau.

3.2.1. Evolution spatio-temporelle de la qualité physicochimique

Dans cette partie, l'évolution des paramètres physico-chimiques de qualité de l'eau est décrite le long de la Vilaine en différents points de prélèvement choisis qui sont étudiés sur différentes périodes grâce à 6 campagnes de mesure. Les résultats obtenus sont présentés campagne par campagne

Les paramètres mesurés *in situ* sont présentés dans le Tableau 32, une représentation graphique de ces paramètres est présentée en ANNEXE VI.

La température de l'eau atteint des valeurs maximales lors de la campagne C1 en juillet ($C_{\text{moyenne C1}} = 22,7 \text{ °C}$) et présente des valeurs minimales lors de la campagne C3 en janvier ($C_{\text{moyenne C3}} = 6,2 \text{ °C}$). Sur l'ensemble du bassin versant, la température de l'eau varie peu. Toutefois, une augmentation de température est observée entre EN1 et EN4 (passage de Rennes) durant les campagnes C1, C2, C3 et C5. Hathway and Sharples (2012) ont montré que les rivières passant dans les villes agissent comme un échangeur thermique, leur température augmentant tandis que l'air de la zone urbaine rafraîchit. La température n'excède à aucun moment les limites recommandées pour la production d'eau potable ($T < 25 \text{ °C}$) à chaque station de mesure (JORF, 2007a). Il est à signaler que lors de la campagne C3, les températures extérieures comprises entre -5 et 0 °C, ont pu provoquer un gel des sols.

Le pH des eaux varie entre 7,1 et 9,0. Les plus grandes variations sont observées lors des campagnes C1 et C2 (en été), pendant lesquelles le stress hydrique et les fortes températures expliquent ces différences. Sur l'ensemble des mesures réalisées, le pH de l'eau dépasse par trois fois les limites de qualité des eaux douces superficielles pour la production d'eau destinée à la consommation humaine (6,5 -8,5), tout d'abord lors de la campagne C1, à la station de prélèvement EN 13 (pH = 9), puis sur la station EN9 lors de C2 (pH=8,8) et enfin sur la station EN10 lors de C3 (pH=8,6).

Résultats et discussion

La conductivité varie entre 132 et 909 $\mu\text{S}/\text{cm}$, avec une concentration moyenne minimale de 237 $\mu\text{S}/\text{cm}$ lors de la campagne C6, avec les plus grandes précipitations et une concentration moyenne maximale de 503 $\mu\text{S}/\text{cm}$ lors de la campagne C2, avec l'été le plus fort. L'augmentation de température de l'eau lors de C2 explique également cette augmentation de conductivité d'après Hayashi (2004).

Au niveau des stations à dominante agricole, en aval du bassin versant, ainsi qu'à la source de la Vilaine, la conductivité est plus faible. La conductivité mesurée dans le Meu (589 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en moyenne) est toujours supérieure à celle mesurée dans la Vilaine au niveau de leur confluence (404 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en moyenne). A l'inverse, l'Oust présente une conductivité très inférieure (243 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en moyenne) à celle de la Vilaine hors des périodes d'été (368 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en moyenne). La conductivité étant un marqueur des rejets d'eaux résiduelles traitées dans les cours d'eaux (Chusov et al., 2014), ce qui est vérifié dans le cas présent, les résultats confirment que l'Oust est moins exposé aux rejets de stations d'épuration. En revanche dans le cas du Meu, la conductivité élevée ne peut être expliquée uniquement par les rejets de stations d'épuration. En effet, le sous-bassin du Meu est nettement plus agricole que le sous-bassin de la Vilaine au niveau de leur confluence, et cependant la conductivité du Meu est toujours supérieure à celle de la Vilaine. Une exploration plus fine du territoire et une recherche des activités polluantes est nécessaire pour expliquer ce phénomène.

La turbidité de l'eau présente de grandes variations d'une station à l'autre (de 0,2 à 20,0 NTU) indépendamment des conditions hydroclimatiques. Une valeur extrême de 162 NTU a également été relevée ponctuellement sur une station. Cependant les valeurs de turbidité moyennes mesurées lors des campagnes C6 et C4 ($C_{\text{moyenne C6}} = 20,0$ NTU et $C_{\text{moyenne C4}} = 17,6$ NTU) sont maximales, comme attendues lors des événements pluvieux (Delpla, 2011). La turbidité n'est pas réglementée, cependant il reste possible de comparer les valeurs de turbidité aux données historiques de ce bassin, obtenues par Piel (2013), à savoir des valeurs moyenne de turbidité comprises entre 14 NTU en période d'été temps sec (juin 2010) et 34 NTU en période de crue et temps pluvieux (octobre 2012) A ce titre, la turbidité mesurée lors de ce travail est assez basse et dénote des précipitations moindres que celles relevées par Piel (2013), entraînant également un moindre lessivage des sols.

L'oxygène dissous varie entre 46 % en été et 127 % en hiver. Les périodes les plus froides, lors des campagnes C3 et C6, sont les plus propices à l'oxygénation de l'eau avec des teneurs moyennes de 94 %. L'oxygène dissous atteint un minimum de 69 % lors de la campagne C2 à la station Esbf, soit une concentration de 6,1 mg/L, phénomène usuel lors des étés prononcés et des fortes chaleurs correspondant à la campagne C2 (Delpla, 2011). La teneur en oxygène dissous dans l'eau n'est pas réglementée pour la production d'eau potable.

Tableau 32: Statistiques descriptives des paramètres mesurés *in situ*.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
	Température (°C)					
Minimum	15,9	15,7	4,1	9,4	7,8	9,2
Maximum	24,9	21,0	6,2	15,1	10,9	10,0
Moyenne	22,	18,3	5,3	12,4	8,8	9,7
Ecart-type	2,4	1,5	0,8	1,6	0,8	0,3
	pH					
Minimum	7,4	7,1	8,3	7,8	7,3	8,3
Maximum	9,0	8,8	8,7	8,2	7,8	9,0
Moyenne	7,9	8,2	8,5	8,0	7,5	8,7
Ecart-type	0,5	0,4	0,1	0,2	0,1	0,3
	Conductivité (µS/cm)					
Minimum	293	393	233	201	173	132
Maximum	599	909	404	456	651	289
Moyenne	414	503	342	345	411	237
Ecart-type	85	134	53	71	130	61
	Turbidité (NTU)					
Minimum	3,3	2,5	2,7	2,6	0,2	5,9
Maximum	10,5	21,2	45,6	60,2	162,0	54,6
Moyenne	6,4	5,7	9,2	17,6	17,4	20,0
Ecart-type	2,4	5,2	11,4	19,5	43,6	19,6
	O₂ (%)					
Minimum	69	47	89	82	64	90
Maximum	127	108	104	96	101	97
Moyenne	95	80	94	89	82	94
Ecart-type	18	15	4	5	10	3

3.2.2. Evolution des nutriments

L'évolution dans le temps (par campagne) des composés azotés est présentée dans le Tableau 33 et la Figure 39. L'évolution des formes de l'azote le long de la Vilaine et de ses affluents est présentée en ANNEXE VI. L'évolution des nitrites n'est pas discutée dans ce paragraphe car ils sont instables et de faible concentration (< 0,1 mg/L-N).

Les nitrates représentent la principale composante des formes azotées dans l'eau, avec un minimum de 81 % de l'azote total lors de la campagne C2 (période d'étiage), et un maximum de 97 % lors de la campagne C6 (période de fin de crue) (Figure 39). La concentration moyenne varie entre 5,3 mgN/L en C2 et 34,4 mgN/L en C6. Les concentrations en nitrates augmentent faiblement en aval du bassin versant, sous l'influence des territoires à dominante agricole, drainés notamment par l'affluent Oust (qui a toujours une concentration en nitrates supérieure ou égale à celle de la Vilaine).

Tableau 33 : Statistiques descriptives des formes de l'azote.

N =	C1 13	C2 13	C3 13	C4 12	C5 12	C6 5
	NO₃ (mgN/L)					
Minimum	7,3	0,4	12,0	9,4	3,9	29,4
Maximum	20,4	10,3	25,5	27,7	12,4	36,8
Moyenne	11,4	5,3	15,2	14,7	7,6	34,4
Ecart-type	4,0	2,5	3,7	5,6	2,0	2,9
	NK (mgN/L)					
Minimum	0,8	0,4	0,5	0,5	0,6	0,8
Maximum	1,4	1,6	1,2	2,8	3,4	1,3
Moyenne	1,0	1,0	0,8	1,2	1,1	1,0
Ecart-type	0,2	0,4	0,2	0,7	0,7	0,2
	NH₄ (mgN/L)					
Minimum	0,01	0,02	0,03	0,02	0,04	0,06
Maximum	0,19	0,16	0,22	0,74	0,37	0,3
Moyenne	0,06	0,07	0,11	0,22	0,16	0,12
Ecart-type	0,06	0,06	0,07	0,21	0,11	0,1
	N_{org} (mgN/L)					
Minimum	0,7	0,4	0,4	0,4	0,6	0,7
Maximum	1,4	1,6	1,2	2,4	3,2	1,0
Moyenne	0,9	0,9	0,7	1,0	0,9	0,9
Ecart-type	0,2	0,4	0,2	0,6	0,7	0,1

Lors de toutes les campagnes, la concentration moyenne en azote réduit (NK) varie peu, de 0,8 (lors de la campagne C3) à 1,2 mgN/L (lors de C4). L'azote réduit est principalement composé d'azote organique.

Lors de la campagne C2, l'azote organique représente 17 % de l'azote total. Lors des autres campagnes les pourcentages sont entre 3 et 10 %. La quantité d'azote organique peut être utilisée comme un marqueur typique des rejets de stations d'épuration : en effet Westgate and Park (2010) ont montré que les eaux résiduaires traitées présentent une concentration en azote organique de 1 à 12 mg-N/L en fonction des performances des stations d'épuration alors que les concentrations dans les eaux de surface sont de 1 à 2 mg-N/L. Dans cette étude, il est donc possible d'en déduire que la qualité de l'eau lors de la campagne C2 (présentant une proportion d'azote organique inhabituellement élevée), est influencée par les rejets stations d'épuration.

Pour la campagne C6, l'azote organique représente 3 % de l'azote total et les nitrates 97 %, ce qui peut traduire un lessivage des sols agricoles important (Delpla, 2011). L'ammonium dans les eaux échantillonnées lors de ce travail varie entre 0,01 et 0,74 mg-N/L. Les travaux de caractérisation des eaux résiduaires issues de stations municipales ont démontré des variations importantes dans la

Résultats et discussion

teneur en ammonium, ces concentrations restent néanmoins supérieures à celles des rivières, entre 2 et 30 mg-N/L (Westgate and Park, 2010; Yang et al., 2007; Zhang et al., 2008). Dans un contexte français, Botta et al. (2009) ont mesuré les rejets d'ammonium entre 0,5 et 6 mg-N/L, avec d'importantes variations au cours de la journée. Avec les études mentionnées ci-dessus et les données issues de ce travail, l'influence des eaux résiduaires au niveau de la station EN4 est évidente. En effet le passage de l'agglomération rennaise (EN1 vers EN4) entraîne une augmentation de la teneur en ammonium lors des campagnes C1, C2, C5 et C6, ce phénomène est également observé avec l'azote organique en C1 et C2.

Les concentrations en ammonium et azote organique ont tendance à diminuer de l'amont vers l'aval du bassin versant, ce qui peut être lié à la diminution de la pression épuratoire, et à la ruralisation croissante des territoires traversés. Les affluents Meu, Seiche et Isac ne semblent pas influencer les concentrations en azote organique, ammonium et nitrates de la Vilaine.

Résultats et discussion

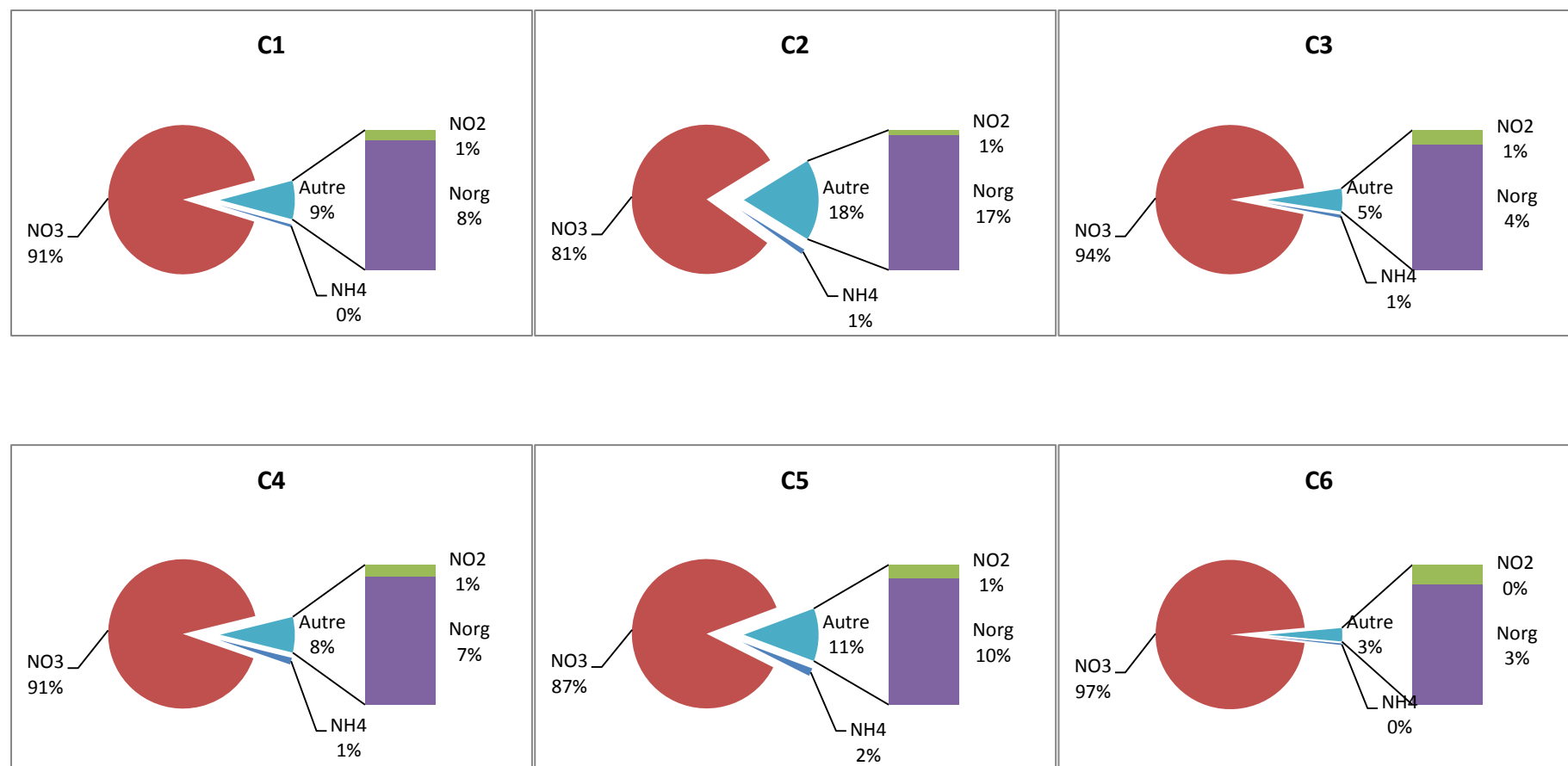


Figure 39 : Répartition des formes de l'azote pour les six campagnes échantillonnées. La répartition est calculée à partir des concentrations moyennes sur chaque campagne. NO₃ : nitrates ; NO₂ : nitrites ; N_{org} : azote organique ; NH₄ : Ammonium

Résultats et discussion

Les composés phosphorés sont les orthophosphates (PO_4) et le phosphore total (Pt). Leur évolution au cours des campagnes est décrite dans le Tableau 34.

Les teneurs moyennes en orthophosphates varient de 0,17 (lors de la campagne C1) à 0,26 mg/L (lors de C4) avec une valeur ponctuelle maximale de 0,72 mg/L lors de cette même campagne sur le Meu. Les teneurs moyennes en phosphore total varient de 0,25 (lors de la campagne C6) à 0,46 mg/L (lors de C4) avec une valeur ponctuelle maximale de 1,23 mg/L lors de la campagne C5 à la source de la Vilaine. Comparées à la littérature, les concentrations mesurées en orthophosphates et phosphore total sont de même ordre de grandeur que les valeurs rapportés par Withers and Jarvie (2008) dans leur revue des données existantes sur le cycle du phosphore dans les eaux de rivière.

La campagne C4 (en mai) présente les plus fortes concentrations en orthophosphates et phosphore total, probablement dû au lessivage des nutriments utilisés sur les sols agricoles lors de la période de germination des premières cultures. De plus, une grande différence de concentrations en orthophosphates et phosphore total est observée entre la Vilaine et ses deux affluents en amont du bassin (Meu et Seiche). Lors de la campagne C4, les orthophosphates et le phosphore total atteignent respectivement 0,72 et 0,78 mg/L dans le Meu (Tableau 34), tandis que dans la Vilaine avant confluence (EN4), les orthophosphates et le phosphore total ont respectivement une concentration ponctuelle de 0,14 et 0,34 mg/L. Ce phénomène est aussi observé dans la Seiche.

De plus, C4 est la seule campagne pendant laquelle le passage de l'agglomération rennaise entraîne une diminution des orthophosphates et du phosphore total dans la Vilaine (respectivement 0,26 et 0,39 mg/L à la station EN1 et 0,14 et 0,34 mg/L à la station EN4). Le lessivage printanier des sols agricoles (plus nombreux dans les sous-bassins du Meu et de la Seiche) semble le principal phénomène conduisant à la présence de phosphore dans les eaux de surface lors de cette campagne. Lors des 5 autres campagnes, l'augmentation des teneurs en orthophosphates et phosphore total observée entre les stations amont et aval de Rennes est attribuée à la station d'épuration de Rennes, alors premier contributeur pour le phosphore.

Tableau 34 : Statistiques descriptives des formes du phosphore

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
N =	13	13	13	12	12	5
PO₄ (mgP/L)						
Minimum	0,03	0,03	0,07	0,03	0,03	0,12
Maximum	0,42	0,49	0,55	0,72	0,49	0,34
Moyenne	0,17	0,19	0,23	0,26	0,21	0,18
Ecart-type	0,13	0,18	0,13	0,22	0,15	0,09
Pt (mgP/L)						
Minimum	0,18	0,09	0,19	0,10	0,12	0,20
Maximum	0,57	0,48	0,54	1,09	1,23	0,29
Moyenne	0,34	0,29	0,33	0,46	0,38	0,25
Ecart-type	0,13	0,14	0,09	0,32	0,27	0,03

3.2.3. Evolution de la matière organique

L'évolution temporelle du carbone organique total (COT), carbone organique dissous (COD) et des matières en suspension (MES) est présentée dans le Tableau 35. Le COT comme le COD évoluent peu durant les différentes campagnes. Les concentrations moyennes du COT sont comprises entre 6,1 mg/L lors de la campagne C3, et 7,8 mg/L lors de C5, avec une valeur maximale de 18,5 mg/L lors de la campagne C5 et une valeur minimale de 3,6 mg/L lors de C4. Comme pour le COT, la fraction dissoute du carbone organique atteint sa concentration moyenne minimale lors de la campagne C3 (5,6 mg/L) et sa concentration moyenne maximale lors de C5 (6,8 mg/L). Le COD atteint un maximum de 12,0 mg/L et un minima de 3,3 mg/L en C4.

Les MES présentent des concentrations particulièrement importantes lors des campagnes C4 et C5. En effet, lors de ces campagnes, les concentrations maximales de 84,0 et 150,0 mg/L ont été mesurées en amont du bassin versant. Ceci peut s'expliquer par la forte intensité des pluies précédant les prélèvements. Les concentrations en MES sont plus homogènes lors des campagnes C1, C2, C3 et C6 pendant lesquelles la concentration moyenne varie entre 7,3 (C2) et 11,0 mg/L (C6). Les campagnes C1 et C2 suivent des périodes sèches, tandis que C3 suit une période très humide et froide pendant laquelle le gel des sols a pu limiter la lixiviation des particules. Lors de la campagne C6, la dilution des eaux liée à la période de nappe haute et les faibles précipitations les jours précédant les prélèvements ont permis de réduire la quantité de matières en suspension dans les rivières.

Tableau 35 : Statistiques descriptives du carbone organique total et dissous (COT et COD) et des matières en suspension (MES).

N =	C1	C2	C3	C4	C5	C6
COD (mg-C/L)						
Minimum	4,3	4,8	4,7	3,3	5,3	5,5
Maximum	7,1	7,6	6,5	12,0	11,1	7,1
Moyenne	5,9	6,1	5,7	5,6	6,8	6,2
Ecart-type	0,7	0,8	0,4	2,2	1,6	0,7
COT (mg-C/L)						
Minimum	4,9	5,3	4,8	3,6	5,5	5,7
Maximum	7,6	9,2	6,9	15,3	18,5	7,6
Moyenne	6,5	6,6	6,1	7,0	7,8	7,0
Ecart-type	0,8	1,2	0,5	3,0	3,4	0,8
MES (mg/L)						
Minimum	6,0	3,0	3,0	2,0	3,0	9,0
Maximum	13,0	18,0	17,0	84,0	150,0	13,0
Moyenne	8,2	7,3	8,9	25,2	26,7	11,0
Ecart-type	2,2	4,0	4,1	26,5	39,8	2,0

Afin d’aller plus loin dans la description de la matière organique, les fractions du carbone organique dissous ont été analysées et quantifiées par fractionnement LC-OCD-OND pour les 4 campagnes C2, C4, C5 et C6 selon la méthode décrite dans le paragraphe 2.2.4.2. Cette méthode permet de quantifier les différentes parties du carbone organique dissous (COD), telles que les substances humiques (HS), les building blocks (BB), les composés de faible masse moléculaire (acides et neutres – LMW_a et LMW_n), les biopolymères (BP) et le carbone organique hydrophobe (HOC). La Figure 40 représente la répartition des différents composants du COD dans deux cas extrêmes sur une même station (EN0) lors des périodes d’échantillonnage C2 (période d’été) et C4 (période pluvieuse au printemps). Le COD analysé à la station EN0 en basses eaux (lors de la campagne C2) présente une concentration de 4,8 mg/L, tandis qu’en période printanière pluvieuse (campagne C4), la concentration du COD est de 12,5 mg/L. Malgré cette différence de concentration, les proportions restent comparables dans la composition du carbone organique dissous, à la différence d’une plus grande proportion de biopolymères lors de C4, une tendance observée dans tout le bassin versant.

Les substances humiques représentent la majorité du carbone organique dissous et entre 50 % (à la station EN6 lors de la campagne C4) et 68 % (à la station EBSf lors de la campagne C6) du COD. Ces valeurs sont supérieures ou égales à la valeur moyenne retrouvée dans les eaux de surface (50 %) par Thurman (1985).

L’intégralité des fractions (LC-OCD-OND) du COD est présentée en ANNEXE IX.

Résultats et discussion

La composition du COD reste relativement stable lors des 4 campagnes, avec toujours une majorité de substances humiques :

- les substances humiques entre 50 et 68%,
- les buildings blocks entre 13 % et 18 %,
- les biopolymères entre 4 % et 16 %,
- les composés de faible masse moléculaire neutres et acides respectivement entre 11 % et 17 % et 0 % et 1 %,
- enfin le carbone organique hydrophobe entre 0 % et 9 %.

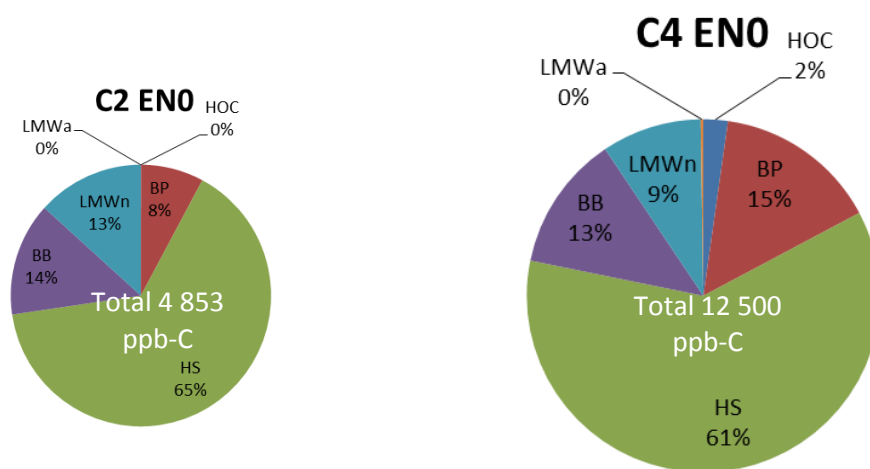


Figure 40 : Composition du carbone organique dissous à la station ENO analysée lors des campagnes C2 (étiage) et C4 (temps de pluie)

Après l'étude de la composition du COD, le fractionnement (LC-OCD-OND) permet d'établir le diagramme de substances humiques, qui décrit la matière organique (MO) sur le critère de l'aromaticité moyenne (SAC/OC : paramètre dérivé du coefficient d'absorption spectrale obtenu avec le détecteur UVD et de la teneur en carbone organique) et du poids moléculaire moyen (\bar{M}_n) selon la méthode publiée par Huber et al., 2011. Il permet de caractériser le type de substance humique et ses origines. La Figure 41 présente la répartition des substances humiques des eaux échantillonnées pour les campagnes C2, C4, C5 et C6.

De manière générale pour les échantillons étudiés, les substances humiques sont réparties sur le diagramme entre 3,53 et 4,45 L/mg/m (4 étant l'aromaticité moyenne de la MO dans l'échantillon) et entre 605 et 770 g/mol (poids moléculaire médian de la MO dans l'échantillon). Elles sont de type acide fulvique pédogénique, c'est-à-dire issu des débris de végétaux ou des eaux usées (Agnelli et al., 2002; Baghoth et al., 2008 ; Huber et al., 2011). La

Résultats et discussion

Figure 41 permet d'observer une grande dispersion des substances humiques entre les campagnes C2 et C5 (de 605 à 770 g/mol), et à l'inverse, lors des campagnes C4 et C6 les substances humiques sont peu dispersées (C4 : 640 à 700 g/mol et C6 : 700 à 750 g/mol), suggérant des sources communes de matière organique dans tout le bassin versant pour ces campagnes.

Les eaux étudiées dans ce projet sont en dehors des types d'eaux étudiés et définis par Huber et al. (2011). Elles peuvent cependant compléter la classification proposée par ces auteurs, en introduisant une nouvelle catégorie d'eaux, composées d'acides fulviques d'origine pédogénique, issues de sols majoritairement agricoles dans un contexte de faible perméabilité des sols.

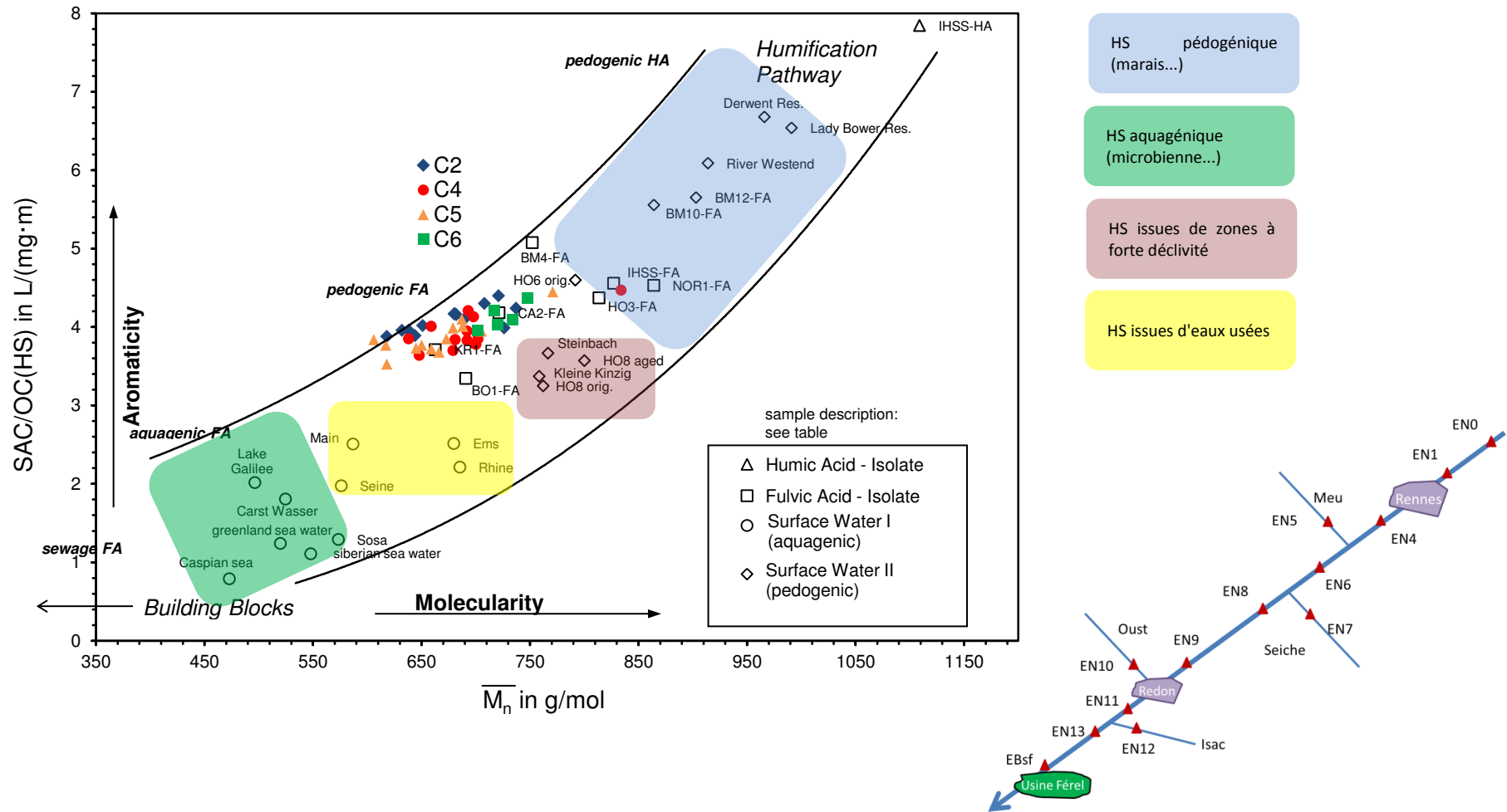


Figure 41 : Diagramme des substances humiques (HS) analysées aux 13 stations de prélèvements lors des campagnes C2, C4, C5 et C6 (adaptée de Huber et al., 2011). Le schéma simplifié du bassin versant (en bas à droite) présente la localisation des stations de prélèvements (triangles rouges)

Résultats et discussion

L'évolution spatiale de la concentration en biopolymères, des protéines les constituant, et du rapport N/C (quantité d'azote dans le COD - en μg , divisé par quantité de carbone dans le COD - en μg) est représentée en Figure 42. Dans cette étude le rapport N/C a été calculé à partir des résultats obtenus par fractionnement de la MO (LC-OC-OND). Les détecteurs d'azote et de carbone organique fournissent les mesures utilisées pour le calcul (voir la partie 2.2.4.2 pour le fractionnement de la MO).

La teneur en biopolymères d'une eau et la proportion de protéines dans ces biopolymères permettent de caractériser l'influence des eaux résiduaires sur un cours d'eau d'après Aschermann et al. (2018) et Zietzschmann et al. (2013). En effet, les eaux résiduaires sont pauvres en biopolymères et riches en protéines, ce qui implique que les rivières impactées par les rejets des stations d'épuration présentent des concentrations en biopolymères inférieures à celles des cours d'eaux non impactés, mais avec une proportion de protéines jusqu'à 10 % plus élevée.

De plus, le rapport N/C permet de caractériser une eau résiduaire traitée. En effet, Drewes and Croue (2002) ont montré que le rapport N/C d'une eau de surface est compris entre 0,04, par exemple dans la Vienne, et 0,11 pour les eaux de surface les plus polluées par les eaux résiduaires, par exemple dans la Seine ; tandis que le rapport N/C d'une eau résiduaire traitée est compris entre 0,10 et 0,17. Cependant, l'activité microbienne se développant dans les zones à faible vitesse d'écoulement peut également être à l'origine d'une augmentation du rapport N/C dans les eaux de surface. L'augmentation du rapport N/C entre deux stations de mesures peut donc constituer un marqueur de rejet de stations d'épuration, en prenant en compte le contexte géographique et la concentration du COD.

Résultats et discussion

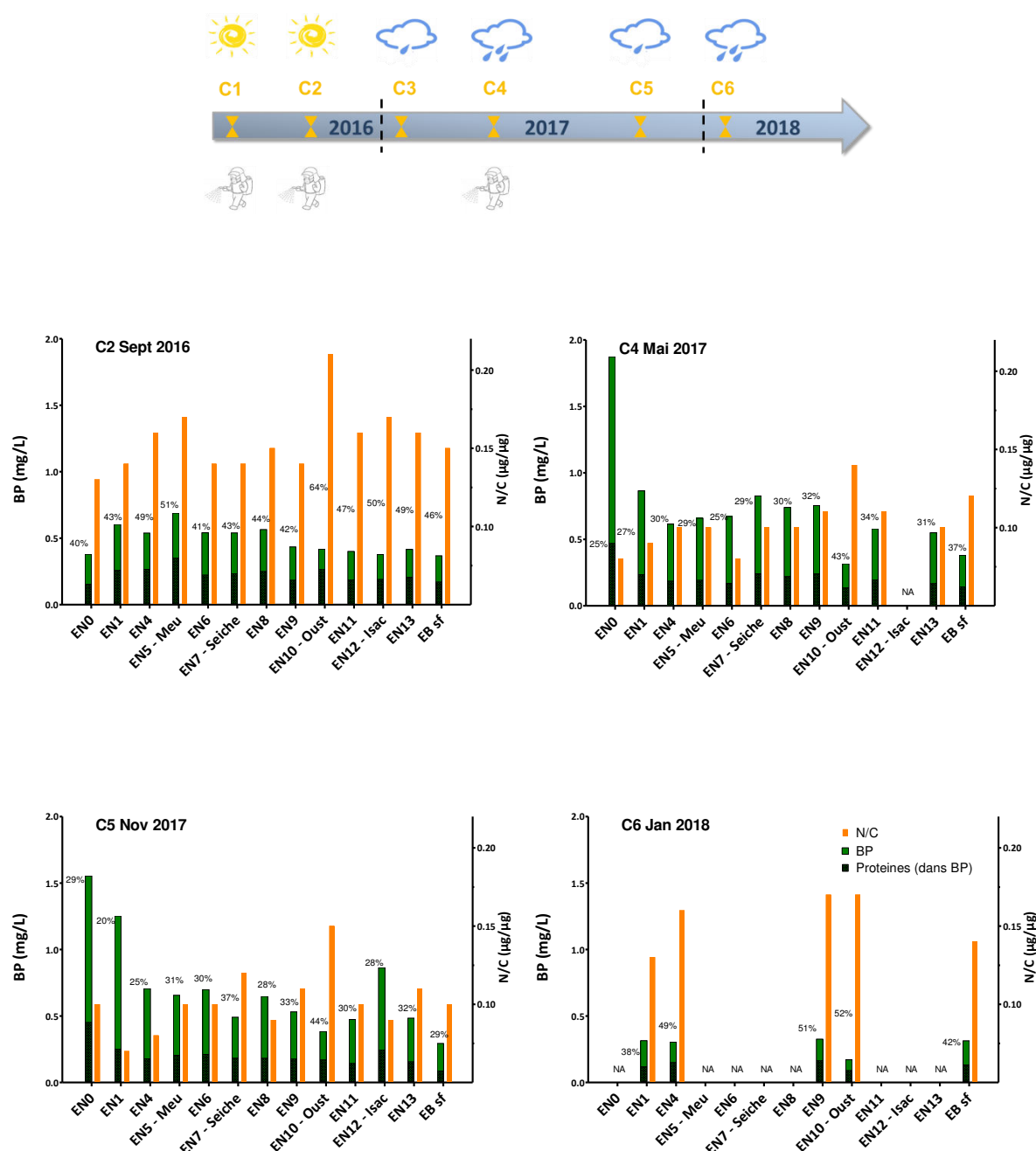


Figure 42 : Evolution spatiale des concentrations en biopolymères (BP) et protéines, et du rapport N/C dans les eaux de surface du bassin versant de la Vilaine. Le pourcentage de protéines dans les biopolymères est noté à gauche de chaque point. NA : non analysé

La Figure 42 montre que la station la plus susceptible d'être impactée par les rejets d'eaux résiduaires traitées est EN4 (en aval Rennes). Lors des campagnes C2, C4 et C5 une diminution de la teneur en biopolymères est observée mais aucun changement n'est mesuré lors de la campagne C6, ce qui peut s'expliquer par le débit important de la Vilaine lors de cette période de crue ($23,5 \text{ m}^3/\text{s}$ EN4-C6) et les basses températures de l'eau lors de cette campagne (janvier 2018), empêchant la formation de matières autochtones riches en biopolymères (Aschermann et al., 2016).

Résultats et discussion

Le taux de protéines augmente lors de toutes les campagnes entre EN1 et EN4 (de 45 à 49 % en C1 ; de 27 à 30 % en C2 ; de 20 à 25 % en C5 ; et de 38 à 49 % en C6), ce qui indique des rejets substantiels d'eaux résiduaires traitées. Ce constat est complété par le rapport N/C qui augmente également lors de toutes les campagnes entre ces 2 stations de prélèvement (C2 : 0,14 -0,16 ; C4 : 0,09 – 0,10 ; C5 : 0,07-0,08 ; C6 : 0,13 – 0,16).

A contrario, l'Oust (station EN10) présente le rapport N/C maximum lors de toutes les campagnes (entre 0,14 et 0,21), avec le minimum de biopolymères, ce qui peut être en partie expliqué par le carbone organique dissous mesuré dans l'Oust qui est 15 à 30 % plus faible que la moyenne du bassin versant.

3.2.4. Conclusion intermédiaire

Cette partie concernant l'évolution de la qualité de l'eau dans le bassin versant de la Vilaine a été établie grâce aux données acquises lors de 6 campagnes de prélèvement. La qualité physico-chimique des eaux étudiées est globalement meilleure que lors de l'étude précédente effectuée par Delpla (2011) puis Piel (2013), notamment concernant la turbidité, le carbone organique total et dissous.

Les charges en nutriments sont comparables à ce qui a déjà été mesuré dans ce bassin versant par le passé, avec une prédominance du phosphore, de l'ammonium et de l'azote organique dans le nord du bassin versant, et une prédominance des nitrates dans les stations du sud du bassin versant de la Vilaine. Une analyse des fractions de la matière organique (MO) a permis de démontrer que la répartition de la MO dissoute est similaire sur l'ensemble des stations. Les périodes de stress hydrique ont néanmoins présenté des différences plus notables dans la composition de la MO, les stations les plus caractéristiques d'une influence urbaine sont aisément identifiables par leur profil : pauvre en biopolymères, avec un pourcentage élevé de protéines et un rapport N/C élevé.

La qualité de l'eau évolue au fil du fleuve et s'améliore de plus en plus vers l'aval du bassin versant. L'Oust est l'affluent qui présente la plus grande influence sur la Vilaine en apportant notamment des eaux concentrées en nitrates, plus oxygénées, moins turbides et avec une conductivité inférieure à celle de la Vilaine

3.3. Etat des lieux de la contamination en herbicides et SPD du bassin versant de la Vilaine

Cette partie présente les résultats concernant la variation spatiale et temporelle des herbicides et sous-produits étudiés, puis elle expose les liens statistiques entre les paramètres de qualité de l'eau et les micropolluants.

3.3.1. Variation spatiale de la contamination

La répartition spatiale des herbicides et sous-produits étudiés est présentée campagne par campagne sur la Figure 43. Les statistiques descriptives réalisées sur la même base de données sont synthétisées dans l'ANNEXE V.

Les concentrations des sous-produits du diuron (DCPU, DCPMU, 3,4-DCA), de l'alachlore, de l'ALA OXA et du métazachlore sont inférieures à la limite de quantification de 0,02 µg/L pour l'ensemble des eaux étudiées. Les résultats concernant les composés mentionnés ci-dessus ne sont donc pas traités dans la suite de ce travail.

La fréquence de quantification du MTZ OXA est faible sur le bassin versant de la Vilaine, soit 5 % pour l'ensemble des campagnes. La seule campagne où cette molécule a été quantifiée est la campagne C3 avec des concentrations proches de la limite de quantification de 0,02 µg/L, soit entre 0,02 et 0,04 µg/L.

Le diuron présente des concentrations proches de la limite de quantification (0,02 µg/L) dans tout le bassin versant avec des valeurs variant de 0,02 µg/L (campagne C1) à 0,06 µg/L (campagne C2), à l'exception d'une valeur maximale de 0,22 µg/L quantifiée lors de la campagne C2 à la station EN7. Cette valeur peut s'expliquer par un rejet ponctuel de diuron sous forme de biocide ou par l'utilisation illégale d'un ancien stock de diuron (sous sa forme pesticide). Les fréquences de quantification du diuron varient entre 0 % (campagne C6) et 62 % (campagne C1).

Les valeurs les plus élevées (proches de 0,06 µg/L) sont mesurées à des stations localisées dans les zones urbanisées de l'amont du bassin versant (entre EN4 et EN8), avec une importante densité de stations d'épuration (entre 77 et 689 équivalents habitant/km²) et la plus grande surface imperméabilisée du bassin versant (226 km²). Ce constat corrobore avec les usages autorisés du diuron en tant que biocide, limité à la composition des enduits muraux depuis 2008 (JORF, 2007c).

Résultats et discussion

Concernant les chloroacétamides, ces composés sont quantifiés ensemble dans la majorité des échantillons prélevés sur le bassin versant. La fréquence de quantification des molécules est de 99% pour le MESA, 90 % pour le MOXA, 86 % pour l'ALA ESA, 84 % pour le MTZ ESA (84 %), et enfin 25 % pour le métolachlore (25 %).

Les concentrations et fréquences de quantification les plus élevées en chloroacétamides sont retrouvées aux stations EN0 (source Vilaine), EN10 (l'Oust) et EBSf (usine d'eau potable). Les concentrations maximales (somme des chloroacétamides) sont comprises entre 1,15 µg/L (à la station EN0 lors de la campagne C1) et 1,41 µg/L (à la station EBSf lors de la campagne C4) et les fréquences de quantification les plus élevées sont comprises entre 72 % (station EN0) et 88 % (station EN10). Pour la station EN0 (source de la Vilaine), ce phénomène peut s'expliquer à la fois par une occupation agricole très importante, environ 80 km² du territoire et seulement 2 km² de surfaces imperméabilisées (soit 2,4 % de la surface recensée – les forêts et étendues d'eau sont exclues du calcul) (voir partie Présentation de l'occupation des sols du bassin versant de la Vilaine), mais également par le très faible débit de la Vilaine, de 0,02 m³/s en période d'étiage (campagne C2) à 0,5 m³/s en période de hautes eaux (campagne C4 et C6).

L'absence d'aménagements tels que des fossés ou des bandes d'enherbement, pour atténuer l'export des pesticides, dont les herbicides, des champs attenants au cours d'eau, peut également renforcer le phénomène de lixiviation (Laurent and Real, 1998). Pour la station EN10, la présence de chloroacétamides s'explique également par l'occupation des sols à dominante agricole, environ 2 223 km² du territoire et 117 km² de surfaces imperméabilisées (5 %). Pour la station EBSf, l'occupation des sols n'est pas aussi marquée par les activités agricoles : 255 km² de surface agricole et 26,4 km² de surface imperméabilisée (10,4 %) ; c'est donc plutôt par l'apport des affluents que les chloroacétamides sont quantifiés à la station EBSf.

Le métolachlore est la seule molécule mère quantifiée parmi les chloroacétamides, et uniquement pendant les périodes d'application de l'herbicide, soit durant les campagnes C2-(Septembre 2016) et C4 (Mai 2017). En effet, le métolachlore est principalement utilisé d'avril à août sur les cultures de maïs (Agreste Draaf, 2016; Syngenta, 2019). Lors de la campagne C2, cet herbicide est présent en amont de Rennes (EN1), sur la Seiche (EN7), puis n'est plus quantifié jusqu'à l'amont de Redon et de la confluence avec l'Oust (EN9). A partir de la station EN9, la concentration en métolachlore augmente légèrement et passe de 0,04 µg/L à la station EN9 à 0,06 µg/L à la station EBSf. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation des surfaces cultivées en maïs à l'aval du bassin. Pour la campagne C4, la concentration du métolachlore diminue de 0,06 µg/L à 0,02 µg/L entre l'amont et l'aval de l'agglomération rennaise. Ce phénomène est concomitant avec une augmentation du débit (x4) du

Résultats et discussion

fleuve, expliquant la dilution de l'herbicide. Ce phénomène est similaire pour l'ensemble des chloroacétamides.

Avec une fréquence de quantification de 99 % sur l'ensemble des campagnes, et une concentration moyenne comprise entre 0,11 (C5) et 0,39 µg/L (C6), le MESA est un composé ubiquitaire et prépondérant dans les eaux de surface étudiées (voir ANNEXE V).

Les variations spatiales des concentrations du MESA sont similaires pour l'ensemble des campagnes :

- une diminution des concentrations entre les stations EN0 et EN8 (post confluence Seiche) d'un facteur 6 à 2,5 selon les campagnes.
- puis une augmentation d'un facteur 1 à 3 jusqu'à l'usine de Férel (EBsf) sous l'influence de l'Oust et des territoires à dominante agricole traversés.
- Les concentrations du MOXA et de l'ALA ESA suivent cette même tendance.

Malgré une dégradation du métolachlore favorable au MOXA dans tous types de sols (Bayless et al., 2005; Capel et al., 2008), les concentrations moyennes (par campagne) en MESA relevées dans cette étude (C_{moy} 0,11 – 0,39 µg/L) sont prépondérantes sur celles recensées pour le MOXA (C_{moy} 0,04 – 0,10 µg/L) dans toutes les eaux du bassin versant. Kalkhoff et al. (1998) et Rose et al. (2018) ont démontré que la prévalence du MESA dans l'eau de surface, est due à mobilité et à son hydrophilie très supérieures à celle du MOXA.

L'ALA ESA est issu de la dégradation de l'alachlore, composé interdit depuis 2008 (Légifrance, 2007). Ceci permet d'avancer l'hypothèse que sa présence fréquente dans l'eau et dans une majorité des échantillons prélevés dans le bassin versant, est due au lessivage de l'alachlore stockés dans les sols plutôt que de son utilisation ponctuelle.

Le métazachlore ESA (MTZ-ESA) atteint sa concentration maximale de 0,76 µg/L dans l'Oust (station EN10) lors de la campagne C4. Par conséquent, les eaux de la Vilaine en aval de sa confluence avec l'Oust (station EN10) présentent aussi des concentrations en MTZ ESA élevées (0,06 à 0,28 µg/L).

Les fréquence de quantification et les concentrations plus élevées des sous-produits du métolachlore, comparées à celles des sous-produits du métazachlore peuvent également s'expliquer par les tonnages de substance active utilisés sur le territoire. En effet, en 2015, les ventes de pesticides dans les quatre départements bretons qui composent le bassin versant, regroupent 100 tonnes de métolachlore et 17 tonnes de métazachlore. En 2016, les tonnages sont comparables, avec 107 tonnes de métolachlore et 18 tonnes de métazachlore (INERIS, 2018). Cependant certains auteurs ont montré que les quantités utilisées et les taux d'application d'herbicides ne suffisent pas à

Résultats et discussion

expliquer leur présence ainsi que celle de sous-produits dans les eaux de surface (Ding et al., 2016; Fairbairn et al., 2016; Shi et al., 2017), et qu'il est nécessaire de prendre en compte les multiples phénomènes existants (concentration dans les sédiments, pluviométrie, occupation du sol, échanges entre rivière et nappes ou rivières et sédiments...) pour analyser finement la spéciation des micropolluants sur un bassin versant (Fairbairn et al., 2016, et 2015).

Résultats et discussion

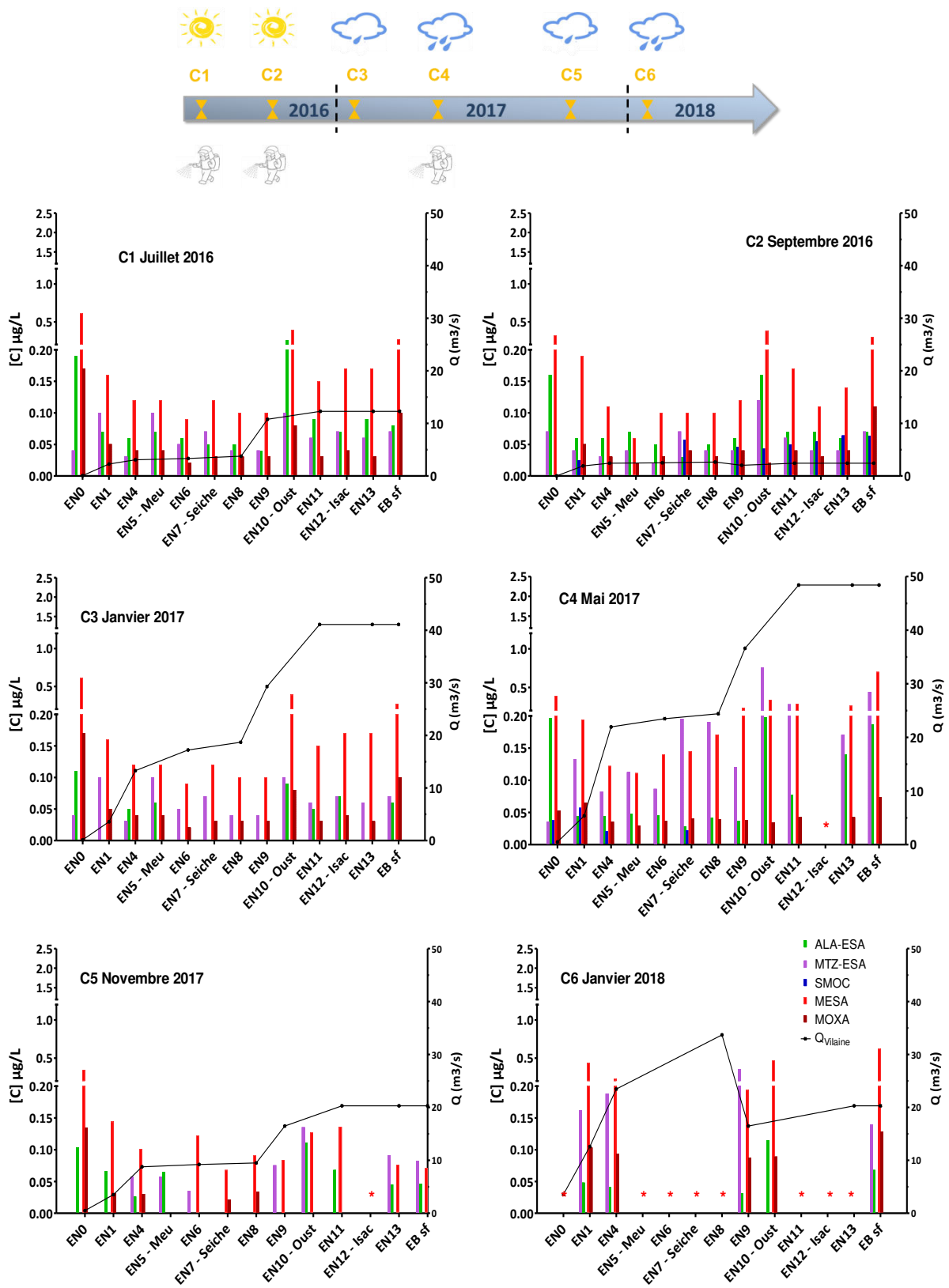


Figure 43 : Variations spatiales de la concentration en chloroacétamides et sous-produits. * : pas d'analyses

Résultats et discussion

Le suivi du glyphosate et de l'AMPA est présenté en Figure 44, la campagne C6 est une campagne partielle où seules 5 stations ont été échantillonnées. Les concentrations du glyphosate et de l'AMPA sont inférieures à la limite de quantification (0,50 µg/L) lors la campagne hivernale C6, réalisée à la suite d'une période de crue de la Vilaine. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer l'absence de ces molécules, tels que leur dilution, la lixiviation au cours des précipitations précédant la crue ou l'absence de source ou de rejet pour le glyphosate d'une part. D'autre part, pour l'AMPA, les rejets issus de stations d'épuration sont continus mais ne suffisent pas à détecter l'AMPA dans la rivière.

Le glyphosate a une fréquence de détection de 31,8 % lors des 5 premières campagnes, avec de grandes disparités entre les campagnes. Sa fréquence de détection varie entre 58,3 % lors de la campagne printanière C4 et 8,3 lors de la campagne C5 (novembre 2017). Sa concentration moyenne est de 0,30 µg/L lors des 5 campagnes, elle varie de 0,09 µg/L en C1 et C3 à 0,17 µg/L en C4 (mai 2017). Le glyphosate est principalement quantifié dans le nord du bassin versant sur les stations EN0 à EN8.

L'AMPA a une fréquence de quantification de 100% lors des 5 premières campagnes et présente la concentration moyenne la plus élevée de 0,74 µg/L. La campagne où l'AMPA atteint sa concentration moyenne maximale est C2 (étiage septembre 2016), tandis que sa concentration moyenne la plus faible est mesurée en C4 (mai 2017).

La teneur en AMPA lors de la campagne C1 augmente progressivement au fil de la Vilaine, de 0,23 µg/L à la source de la Vilaine (EN0) à 0,64 µg/L en amont de la confluence avec l'Oust (EN9), sous l'influence des zones urbanisées de l'amont du bassin. De la station EN9 à l'usine de Férel (EBSf), la concentration en AMPA diminue et atteint 0,36 µg/L. La diminution des concentrations sur la partie aval du bassin versant de la Vilaine peut s'expliquer par l'influence majeure de l'Oust sur la Vilaine, qui présente une faible concentration en AMPA de 0,24 µg/L et un débit de 1,5 m³/s (≈ 15 % du débit de la Vilaine). Cette tendance se poursuit jusqu'à l'usine de Férel (EBSf), ce qui implique que la confluence avec l'Oust n'est pas le seul facteur conduisant à la dilution de l'AMPA. Cette variation spatiale est également observée pour les campagnes C1 à C5. Parmi les explications possibles à ce phénomène, citons :

- le stockage de l'AMPA dans les sédiments, qui a lieu dans de faibles proportions selon Exterkoetter et al. (2019),
- la photolyse ou l'hydrolyse de l'AMPA peut prendre place durant le trajet de la rivière. Le temps de demi-vie de l'AMPA dans l'eau est estimé à 52 jours par Desmet et al. (2016), tous modes de dégradations confondus.

Résultats et discussion

De plus, lors des campagnes C1 à C4, la concentration en AMPA augmente d'un facteur 1,2 à 2,5 en aval de Rennes (EN4). Ce phénomène est particulièrement visible lors des campagnes C2 et C4 pendant lesquelles les concentrations en AMPA augmentent respectivement de 0,56 et 0,64 µg/L à 2,48 et 1,35 µg/L. Le principal facteur de concentration de l'AMPA dans cette zone est le rejet de la station d'épuration de Beaurade (360k équivalents habitants).

Lors des campagnes C1, C2 et C4, le glyphosate coexiste fréquemment avec l'AMPA, dans la partie amont du bassin versant (EN0 à EN8), dans respectivement 43 %, 86 % et 100 % des échantillons. En revanche, l'AMPA est trouvé seul dans la partie aval du bassin versant (EN9 à EBSf). Il n'est pas possible d'estimer le temps de trajet du cours d'eau d'un point à un autre, ainsi que le temps de séjour d'une molécule dans l'eau, sur de grandes distances. La comparaison des temps de demi vie avec le temps de trajet de l'eau et le temps de séjour est donc exclue.

Cependant certaines informations peuvent étayer la discussion, quant au comportement du glyphosate et de l'AMPA. D'une part, le glyphosate est rapidement dégradé dans les sols en AMPA (Grandcoin et al., 2017) et peut être stocké dans les sédiments (Montgomery and CRC Press., 1997). De plus, le temps de demi-vie du glyphosate dans l'eau est d'environ 10 semaines (PPDB GLYPHOSATE, 2018; Sparling et al., 2006), ce qui peut expliquer son absence dans la partie aval du bassin versant. D'autre part l'AMPA peut provenir des eaux résiduaires dans la zone aval du bassin versant (EN9 à EBSf) puisque 258 stations d'épurations, représentant 823k équivalents habitants, rejettent leurs effluents dans la Vilaine et ses affluents.

Résultats et discussion

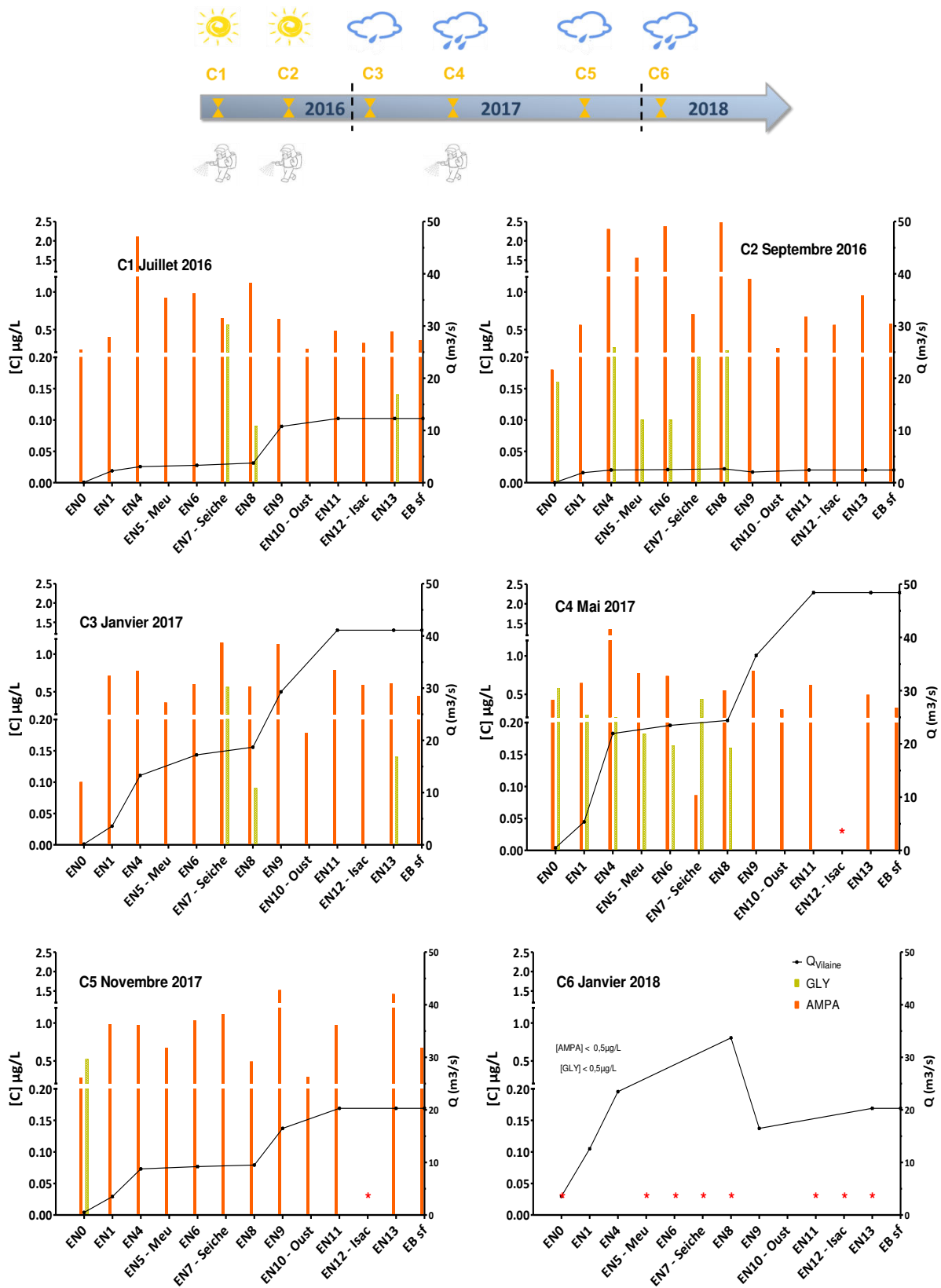


Figure 44 : Variations spatiales de la concentration en glyphosate et AMPA. * : non analysé

3.3.2. Variation temporelle de la contamination

L'évolution temporelle des concentrations des herbicides et sous-produits est représentée par des boxplots (Figure 45 et Figure 46).

Lors de la campagne C2 (fin d'été - étiage), les concentrations moyenne et maximale en AMPA sont les plus élevées, respectivement 1,10 µg/L (moyenne) et 2,48 µg/L (maximum - EN4). Ces résultats concordent avec ceux de Botta et al. (2009) qui ont montré que l'AMPA est le composé le plus abondant dans les eaux résiduaires et dans les eaux de surface réceptrices d'un bassin versant près de Paris. De plus, ce phénomène est renforcé en période d'étiage puisque les stations d'épuration peuvent être les principaux contributeurs au débit des rivières.

Le glyphosate est principalement trouvé durant les périodes de printemps et d'été (campagnes C1, C2 et C4), avec des concentrations moyennes de 0,06- 0,10-0,18 µg/L respectivement. Des maxima sont atteints localement jusqu'à 0,17 (C1), 0,26 (C2) et 0,58 µg/L (C4).

A l'inverse, lors des campagnes C3, C5 et C6 réalisées en saisons de faible croissance végétale, le glyphosate a été quantifié dans 4 échantillons (sur 31 prélevés) avec des concentrations entre 0,56 µg/L (lors de la campagne C3 à la station EN7) et 0,09 µg/L (lors de C3 en EN8). Le glyphosate est un désherbant à large spectre utilisé sur tous types de surfaces et cultures (Benbrook, 2016), ce qui explique sa présence sur une grande partie de l'année y compris lors des saisons où le désherbage ne paraît pas être nécessaire.

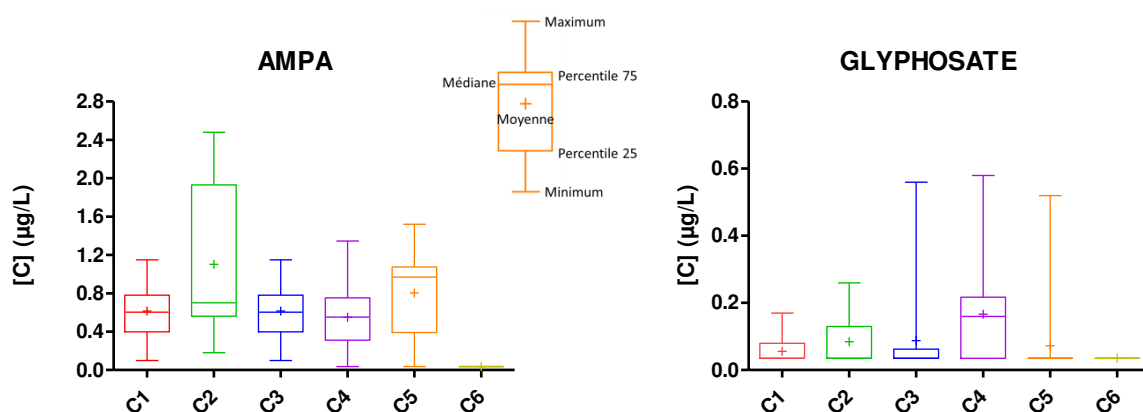


Figure 45 : Variations temporelles de la concentration en glyphosate et AMPA lors des 6 campagnes de mesures dans le bassin versant de la Vilaine.

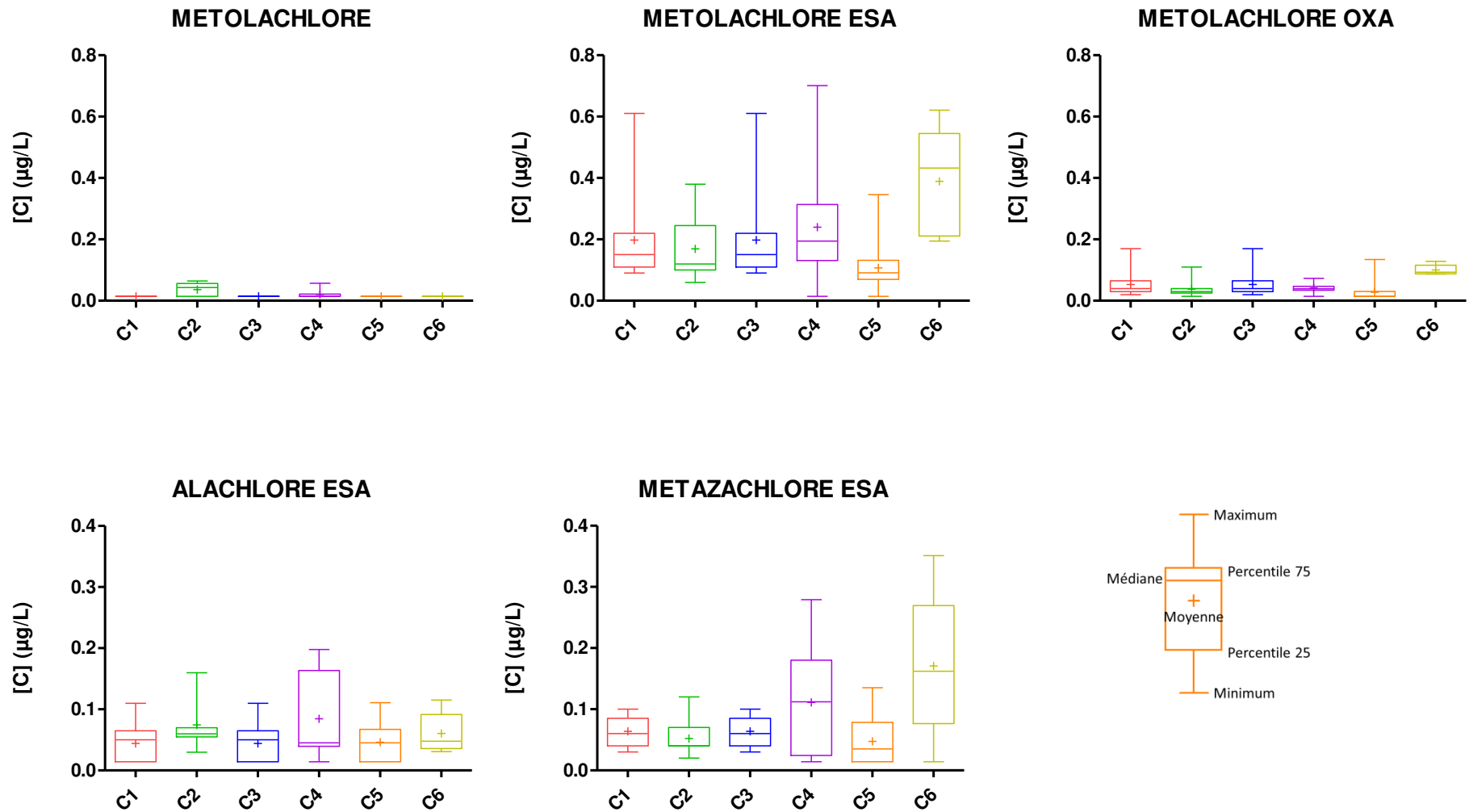


Figure 46 : Variations temporelles de la concentration en chloroacétamides, lors des 6 campagnes de mesures dans le bassin versant de la Vilaine.

Résultats et discussion

Le métolachlore n'est détecté que lors des campagnes C1, C2, C4 réalisées pendant des périodes d'application de l'herbicide, ou juste après, dans le cas de C2 (avril - août ; Agreste Draaf, 2016 ; Syngenta, 2019). Il est présent dans 61,5 % des échantillons de la campagne C2, 54 % des échantillons de la campagne C1 et 33,3 % des échantillons de la campagne C4, avec un maximum 0,06 µg/L au mois de septembre 2016 (C2). Le métolachlore n'est pas quantifié lors des autres campagnes (LQ = 0,02 µg/L), ce qui peut s'expliquer par sa dégradation décrite comme rapide dans les sols (temps de demi-vie ≈ 10 jours ; Rose et. al, 2018).

Le MESA a été quantifié lors de toutes les saisons échantillonnées, avec les concentrations moyennes et maximale les plus élevées respectivement lors des campagnes C6 ($C_{\text{moyenne C6}} = 0,39 \mu\text{g/L}$) et C4 ($C_{\text{max C4}} = 0,76 \mu\text{g/L}$ $C_{\text{moyenne C4}} = 0,24 \mu\text{g/L}$). Ces deux campagnes correspondent d'une part, à une période de pluviométrie importante (de l'ordre de 37 mm la semaine précédant la campagne C4) et d'autre part, à la fin d'une période de crue pendant la campagne C6. Le MOXA atteint également des maxima durant la campagne C6, avec une concentration moyenne de 0,10 µg/L et une concentration maximale de 0,13 µg/L. Ces résultats montrent que ces deux composés sont lixiviés lors des périodes de fortes précipitations et que le temps entre l'application du métolachlore au printemps et l'export de ses sous-produits est minime. En effet, le MESA et le MOXA sont détectés avec des concentrations parmi les plus fortes mesurées dans ce bassin versant durant la période de levée des cultures.

L'alachlore ESA a été quantifié lors de toutes les saisons échantillonnées. Les campagnes les plus propices à sa présence sont C4 ($C_{\text{moyenne C4}} = 0,09 \mu\text{g/L}$) puis C2 ($C_{\text{moyenne C2}} = 0,07 \mu\text{g/L}$) et C6 ($C_{\text{moyenne C6}} = 0,06 \mu\text{g/L}$). Ces mesures soulignent qu'il existe des stocks non négligeables d'alachlore ESA dans les sols et les sédiments, mobilisables notamment en période de pluies (pour rappel l'alachlore est interdit depuis 2008).

Enfin, l'évolution du métazachlore ESA est étudiée. Ce sous-produit est issu d'un herbicide encore utilisé. Celui-ci a été quantifié avec des concentrations entre 0,02 et 0,76 µg/L. Les campagnes propices à la présence du métazachlore ESA sont C4 avec une concentration moyenne de 0,22 µg/L et C6 avec une concentration moyenne de 0,21 µg/L. Le métazachlore ESA a un comportement assez similaire à celui des autres chloroacétamides, avec un pic d'usage de la molécule mère au printemps menant à la présence du métazachlore ESA dans la rivière rapidement et avec une lixiviation importante lors des périodes de fortes précipitations.

Finalement, la concentration des sous-produits de chloroacétamides augmente avec les périodes de fortes précipitations. L'absence relative des molécules mères confirme une dégradation rapide dans les sols. Cependant, lorsque les sous-produits de chloroacétamides sont quantifiés dans les rivières

en période pluvieuse, il n'est pas possible de distinguer leur source, qu'ils viennent de stocks dans les sols ou d'un relargage des stocks présents dans les sédiments.

3.3.3. Lien entre la qualité physicochimique de l'eau et le transfert des herbicides et leurs sous-produits

La matrice de corrélation de Spearman a été établie avec les données des campagnes C1 à C5 (64 échantillons au total). La campagne C6, ne comprenant que 5 échantillons d'eau de surface, n'est pas prise en compte dans les matrices de corrélation.

La matrice de corrélation présentée dans le Tableau 36 montre que l'AMPA et le diuron sont négativement corrélés à l'alachlore ESA (ALA ESA) et au métolachlore ESA (MESA). De plus, l'AMPA et le diuron sont positivement corrélés entre eux. Ces corrélations permettent à la fois de mettre en évidence l'origine urbaine commune du diuron et de l'AMPA et les origines différentes des chloroacétamides et de l'AMPA.

De même, le glyphosate et le diuron sont positivement corrélés. Ces résultats montrent que le glyphosate a également un usage majeur dans les zones urbanisées. En revanche, le glyphosate et l'AMPA n'ont pas de corrélation significative, ce qui suggère que le transport, pourtant décrit comme simultané du glyphosate et de l'AMPA par Bento et al. (2018), Coupe et al. (2012), et Yang et al. (2015a), n'a eu lieu que sur un seul des deux composés dans cette étude. Les hypothèses suivantes peuvent être formulées pour expliquer ce phénomène :

- Le glyphosate est transporté avant sa dégradation dans le sol, induisant l'absence d'AMPA lorsque le glyphosate est quantifié. Cette hypothèse est remise en cause par plusieurs travaux ayant démontré que l'AMPA et le glyphosate sont tous deux lixiviés avec une pluie arrivant moins de 24h après l'application de l'herbicide (Daouk et al., 2013 ; Yang et al., 2015b).
- Seul l'AMPA est transporté, après une période de dégradation suffisante pour éliminer la totalité du glyphosate. La dégradation rapide du glyphosate dans tous les types de sols tend à favoriser cette hypothèse.
- Dans certains cas (périodes et/ou lieux), la présence de l'AMPA est principalement imputable aux détergents arrivant dans les eaux naturelles par les exhaures de stations d'épurations. Cette hypothèse est appuyée par les travaux de Botta et al. (2009) qui ont montré qu'en périodes sèches, l'AMPA présent dans les eaux résiduaires est issu des détergents, et par extension, ce sont les eaux résiduaires qui influent sur la concentration de l'AMPA dans les

Résultats et discussion

cours d'eau. Dans un contexte différent (Canada), Struger et al. (2015) ont montré que ce sont les événements pluvieux qui contrôlent la lixiviation du glyphosate et de l'AMPA (issu du glyphosate) et qui sont responsables de la présence d'AMPA dans les cours d'eau, à la fois en zone urbaine et rurale.

Le métolachlore et le MOXA sont également corrélés entre eux. Ceci peut s'expliquer d'après Rose et al. (2018), qui ont montré que le MOXA est le premier et le plus abondant sous-produit issu de la dégradation du métolachlore dans les sols (2 moles de MOXA pour une mole de MESA), et que leur transport vers l'eau de surface était simultané.

Tableau 36 : Matrice de corrélation de Spearman entre les herbicides et leurs métabolites.

	DIU	ALA ESA	MTZ ESA	SMOC	MESA	MOXA	GLY	AMPA
DIU								
ALA ESA	-0,55							
MTZ ESA		0,30						
SMOC								
MESA	-0,45	0,68	0,41					
MOXA		0,37		0,31	0,65			
GLY	0,30							
AMPA	0,39	-0,33			-0,42			

Note : dans le but de simplifier la lecture, seules les corrélations avec une p-value < 0,05 ont été reportées.

Le Tableau 37 présente la matrice de corrélation (Spearman) entre les paramètres physico-chimiques de qualité d'eau, les herbicides et leurs métabolites. Tout d'abord, le premier groupe composé du glyphosate, du diuron et de l'AMPA est positivement corrélé à la fluorescence de la matière organique dissoute, à l'ammonium, à l'azote Kjeldhal, au carbone organique total, aux orthophosphates et au phosphore total. Ces indicateurs sont caractéristiques d'une contamination (Garnier et al., 2018 ; Liu et al., 2018 ; Shi et al., 2017). De plus, l'AMPA est positivement corrélé à la conductivité et négativement aux nitrates, renforçant l'hypothèse d'une source urbaine majeure.

Le glyphosate est positivement corrélé à la turbidité et aux matières en suspension, ce qui correspond à ses modes de transport connus. En effet celui-ci est transporté par les particules et la matière organique sur lesquelles il est adsorbé (Daouk et al., 2013 ; Degenhardt et al., 2012 ; La Jeunesse et al., 2015 ; Todorovic-Rampazzo et al., 2014).

Résultats et discussion

Dans la matrice, l'AMPA n'est pas corrélé aux formes particulières (turbidité, matières en suspension). Son transport est donc moins influencé par les formes particulières que celui du glyphosate, ce qui est confirmé par Aparicio et al. (2013).

Le second groupe avec l'ALA ESA/, le MTZ ESA et le MESA est négativement corrélé à la fluorescence de la matière organique dissoute, à la conductivité et aux orthophosphates. Le MOXA présente des corrélations différentes des autres chloroacétamides. Il n'a tout d'abord pas de corrélation négative à la fluorescence de la matière organique dissoute, une corrélation négative faible avec la conductivité et une corrélation positive faible avec le carbone organique dissous. Ceci suggère un transport différent des autres chloroacétamides.

La corrélation négative du MESA à la matière organique peut être expliquée grâce aux travaux de Krutz et al. (2004), qui ont montré que le MESA est peu adsorbé sur la matière organique dans les sols. Cependant Krutz et al. (2004) font le même constat pour le MOXA, en contradiction avec les corrélations obtenues ici. Le coefficient de sorption du MESA et du MOXA peut être comparé à leur molécule mère, mais aussi au glyphosate, molécule réputée pour son adsorption favorable sur la matière organique (Kjær et al., 2011 ; Yang et al., 2015b). Le MESA et le MOXA ont un coefficient de sorption (K_{oc}) sur le carbone organique inférieur à celui de leur molécule mère (MESA $29,8 \pm 4,95$ L/kg et MOXA $30,6 \pm 3,87$ L/kg et $173,70 \pm 23,79$ L/kg pour le métolachlore (Krutz et al., 2004)), mais aussi très inférieur à celui du glyphosate dans un sol de composition comparable (K_{oc} glyphosate = 1552 ± 105 L/kg (Mamy and Barriuso, 2005)). A partir des informations (éparses) existantes sur le comportement du MOXA il n'est pas possible d'expliquer pourquoi les observations de ce travail sont contradictoires à la littérature.

La conductivité, dans le cadre des études environnementales, est un marqueur caractéristique des eaux résiduaires traitées (Chusov et al., 2014). Rappelons que les herbicides de la famille des chloroacétamides à l'origine de l'ALA ESA, MTZ ESA, MESA et MOXA sont utilisés dans un cadre exclusivement agricole. Dans le cas présent, la corrélation négative entre conductivité et les sous-produits de chloroacétamides permet d'expliquer les deux sources distinctes des deux groupes identifiés.

De plus, dans ce second groupe, le MTZ ESA et le MESA sont positivement corrélés aux nitrates, communément admis comme traceurs d'une origine agricole (Beaudoin et al., 2005 ; Jalali, 2005).

L'étude de la matrice de corrélation permet donc de distinguer les origines urbaines du glyphosate, du diuron et de l'AMPA, d'une part et d'autre part les origines agricoles du MTZ ESA, de l'ALA ESA, du MESA et du MOXA.

Résultats et discussion

Tableau 37 : Matrice de corrélation de Spearman entre les paramètres physico-chimiques de qualité de l'eau, les herbicides et leurs métabolites.

	pH	O2 %	fDOM	Cond	Turb	NH4	NK	DOC	TOC	Norg	MES	NO3	NO2	PO4	Pt
DIU			0,41			0,54	0,36		0,38				0,38	0,54	0,45
ALA ESA			-0,30	-0,29		-0,38								-0,39	
MTZ ESA			-0,49	-0,29				-0,30			0,24	0,40			
SMOC										0,28				-0,30	
MESA			-0,31	-0,55								0,41		-0,32	
MOXA				-0,27				0,28					0,26		
GLY					0,42	0,28	0,51		0,40	0,46	0,38			0,37	0,58
AMPA			0,59	0,58		0,32	0,32	0,41	0,39			-0,41		0,55	0,44

Note : dans le but de simplifier la lecture, seules les corrélations avec une p-value < 0,05 ont été reportées.

Résultats et discussion

La Figure 47 présente l'analyse en composante principale (ACP) des paramètres de qualité de l'eau des campagnes C1 à C5 (64 échantillons). Les « poids » représentent la contribution de chaque variable à la construction de la composante principale (CP). La contribution de chaque variable est exprimée en pourcent. Les variables dites « actives » contribuent à la construction de l'ACP, les variables dites « supplémentaires » sont projetées sans contribuer à la construction de cette ACP, elles n'entrent pas dans la construction des composantes principales.

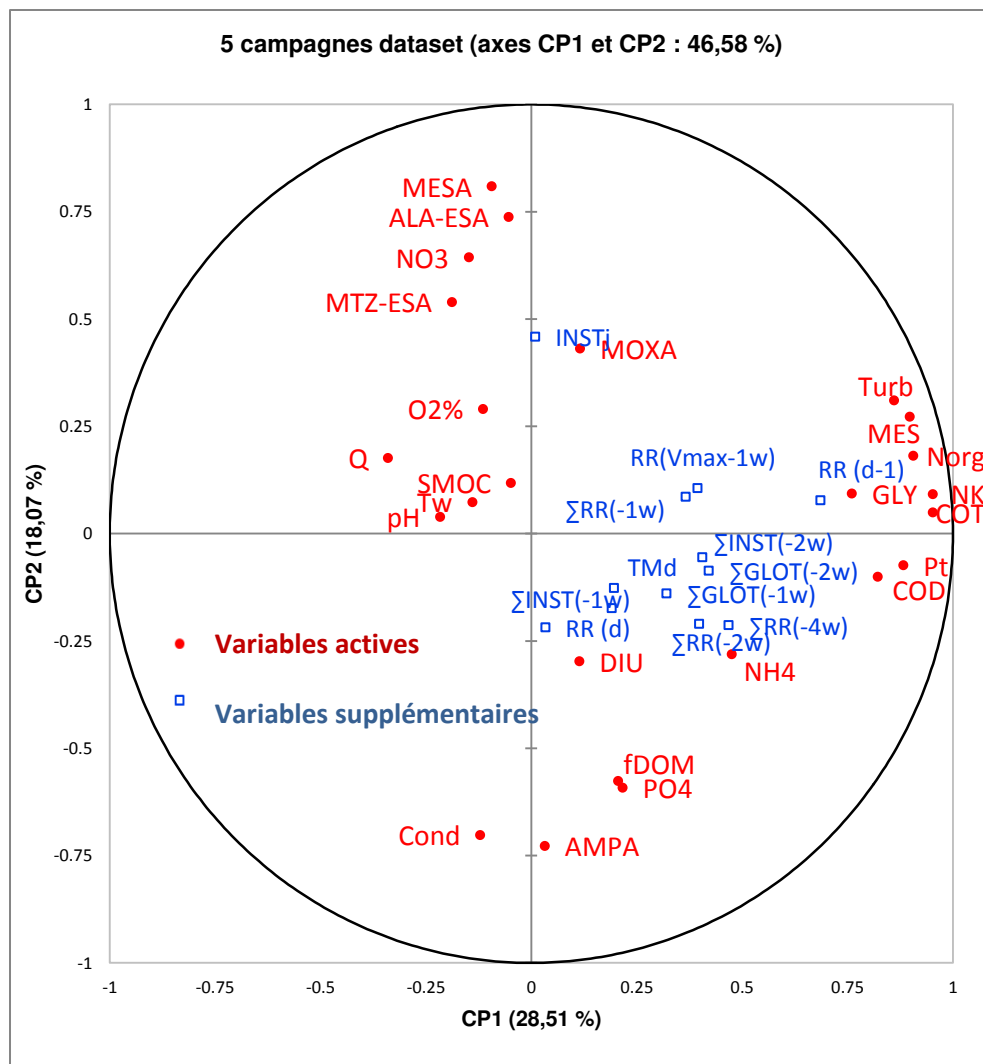
La première dimension représente 28,51 % de la variance totale. Les poids positifs les plus forts sont attribués aux variables Turb, NK, COD, COT, N_{org} , MES, Pt et glyphosate. Il n'y a pas de poids négatifs forts pour cette composante principale. Cette première composante (CP1) peut donc être reliée à une pollution. La seconde composante (CP2) explique 18,07 % de la variance totale. Les variables avec un fort poids positif sont NO_3 , ALA-ESA, MTZ-ESA, MESA, alors que les poids négatifs forts sont portés par fDOM, Cond, PO_4 et l'AMPA. La seconde composante (CP2) explique 18,07 % de la variance totale. Les variables avec un fort poids positif sont NO_3 , ALA-ESA, MTZ-ESA, MESA ; alors que les poids négatifs forts sont portés par fDOM, Cond, PO_4 et l'AMPA. La CP2 peut donc être associée à une influence agricole car NO_3 est communément issu des épandages de lisier en tant que fertilisant en Bretagne (Chevassus-au-louis et al. 2012; Causse et al. 2015).

L'étude du couple glyphosate/AMPA montre des différences majeures dans leurs influences respectives. Le glyphosate est projeté avec les paramètres turbidité, NK, COD, COT, N_{org} , MES, et Pt. L'examen des variables supplémentaires montre que ces paramètres sont concomitants avec les précipitations relevées la veille du prélèvement (RR_{d-1}). Delpla et al. (2009) confirment que les événements pluvieux et leur intensité augmentent les MES, la turbidité, ainsi que le COT et le COD dans les eaux de surface. Les relations de transport proposées entre le glyphosate et les MES, la turbidité, le carbone organique dissous et total sont confirmées par Kjær et al. (2011), Daouk et al. (2013) et Yang et al. (2015) qui montrent un transport du glyphosate vers les eaux de surface grâce à la matière organique et aux particules de sol ; l'export augmentant avec l'intensité de la pluie et la récurrence de l'utilisation de l'herbicide.

Quant à l'AMPA, il est projeté orthogonalement au glyphosate, avec les variables conductivité, orthophosphates et fluorescence de la matière organique dissoute. De plus, l'AMPA est situé à l'opposé des variables « agricoles » sur l'axe CP2. Ces éléments permettent de conclure à une probable différence de sources pour le glyphosate et l'AMPA, ainsi qu'à une origine urbaine majeure pour l'AMPA déjà obtenue via les conclusions de l'étude des matrices de corrélation. En résumé, dans les 5 campagnes étudiées, l'AMPA a pour source la plus importante les rejets d'eaux résiduelles traitées. Le devenir environnemental de l'AMPA présenté dans l'état de l'art permet d'identifier les

Résultats et discussion

sources d'AMPA (hors glyphosate) : les détergents industriels, les détergents domestiques rejetés avec les eaux usées (Studnik et al. 2015; Rott et al. 2018). Les industries agroalimentaires, avec les abattoirs et les laiteries sont non seulement présentes dans le bassin versant de la Vilaine, mais représentent l'une des plus importantes activités économiques (Agreste Draaf, 2016). Elles peuvent à ce titre être une source d'AMPA, en sus des rejets domestiques. Des travaux complémentaires seront nécessaires pour confirmer ces conclusions. Ils pourront consister en un suivi simultané d'installations voisines d'un même cours d'eau recevant des eaux résiduaires domestiques et des eaux résiduaires industrielles (agroalimentaires).



Contribution des variables (%)		
5C	CP1	CP2
pH	0,7	0,0
O2%	0,2	1,9
Tw	0,3	0,1
fDOM	0,6	7,7
Cond	0,2	11,4
Turb	10,8	2,2
Q	1,7	0,7
NH4	3,3	1,8
NK	13,3	0,2
COD	9,9	0,2
COT	13,3	0,1
Norg	12,0	0,8
MES	11,8	1,7
NO3	0,3	9,6
PO4	0,7	8,1
Pt	11,4	0,1
DIU	0,2	2,1
ALA-ESA	0,0	12,5
MTZ-ESA	0,5	6,7
SMOC	0,0	0,3
MESA	0,1	15,1
MOXA	0,2	4,3
GLY	8,5	0,2
AMPA	0,0	12,2

Figure 47 : Analyse en composantes principales pour les données des campagnes C1 à C5 et contribution des variables à la construction des axes

3.3.4. Conclusion intermédiaire

L'état des lieux de la contamination en herbicides et sous-produits a permis de déterminer le niveau de contamination du bassin versant, sa saisonnalité et sa spatialité. Les résultats obtenus montrent la faible contamination des eaux de surface vis-à-vis des herbicides, avec la quantification des seuls glyphosate et métolachlore. Ces herbicides sont détectés principalement au printemps et en été lors de leurs périodes d'usage maximum. Leur répartition spatiale est cependant différente, le glyphosate étant quantifié dans les stations au nord du bassin versant (d'influences urbaines), tandis que le métolachlore est détecté dans les stations du sud du bassin à dominante agricole. Le biocide diuron est détecté toute l'année dans de faibles proportions, dans les zones urbaines, ses sous-produits n'ont pas pu être détectés, probablement du fait de la faible abondance du diuron.

Les sous-produits d'herbicides sont nettement plus souvent quantifiés dans les eaux de surface, avec une prépondérance de l'AMPA et du MESA, et dans une moindre mesure l'ALA ESA et le MTZ ESA. La répartition spatiale des sous-produits corrobore avec celle de leurs molécules mères, à savoir que les chloroacétamides sont prépondérants dans la partie sud du bassin versant, alors que l'AMPA est retrouvé à de plus fortes concentrations dans les stations proches de l'agglomération Rennaise. La saisonnalité est également opposée pour ces deux groupes de sous-produits : l'AMPA atteint ses concentrations maximales lors des périodes d'étiage et ses minimales lors des périodes de hautes eaux. Les sous-produits de chloroacétamides présentent leurs concentrations maximales lors des périodes de hautes eaux et lors des périodes d'usage de leurs herbicides-mères (printemps).

Les facteurs à l'origine de la présence des herbicides et sous-produits dans les eaux ont été définis à l'aide de matrices de corrélation et d'analyse par composante principale. Le glyphosate a été lié aux précipitations et aux matières organiques assurant son transport (RR_{d-1} ; turbidité ; MES ; COD ; COT). L'AMPA est lui influencé par les paramètres liés aux eaux usées (conductivité, phosphore, ammonium), ainsi qu'à la fluorescence de la matière organique dissoute. Enfin les sous-produits de chloroacétamides ont clairement été reliés aux nitrates, ainsi qu'aux périodes de lessivage majeurs des sols agricoles. Il n'a cependant pas été possible de distinguer un lien statistique entre les précipitations et les sous-produits de chloroacétamides.

3.4. Influence de l'occupation des sols sur la contamination en herbicides et sous-produits du bassin versant de la Vilaine

Cette partie décrit les similarités entre les stations et les influences exercées sur chacune d'elles grâce à une analyse par composante principale et une comparaison aux données d'occupation des sols.

3.4.1. Classification des stations de prélèvements et influence de l'occupation des sols

Les ACP ont été réalisées campagne par campagne afin de pouvoir construire les classifications ascendantes hiérarchiques suivantes. La variance totale ainsi que le poids de chacune des deux composantes (CP1 et CP2) sont synthétisés dans le Tableau 38 et les ACP pour chaque campagne sont présentées en ANNEXE XI. Dans le cas présent, les CP expriment plus de la moitié de l'information, ce qui est supérieur à ce qui a pu être obtenu dans d'autres études de bassins versants par Barakat et al. (2016) (37 % dans le bassin versant marocain), Piel et al. (2012) (29 et 36 % dans ce même bassin-versant).

Tableau 38 : Composantes principales utilisées pour établir les classifications ascendantes hiérarchiques

Campagne	Variance totale (%)	Poids de CP1 (%)	Poids de CP2 (%)
C1	53,24	30,90	22,34
C2	58,98	37,49	21,49
C3	56,47	33,93	22,55
C4	63,93	45,01	18,92
C5	55,54	33,50	22,04

La classification ascendante hiérarchique permet de catégoriser les stations de prélèvement en fonction de leur qualité d'eau. Les dendrogrammes et clusters sont obtenus par la méthode de Ward, en prenant en compte les données des campagnes C1 à C5, sur la base des deux composantes principales identifiées dans les ACP. Les clusters identifiés regroupent les stations de prélèvement de qualité d'eau comparable.

Deux clusters sont nettement identifiables sur les dendrogrammes obtenus pour chacune des 5 campagnes, les clusters 1 et 3 (Figure 48 à Figure 52). Deux autres clusters ont également été mis en

Résultats et discussion

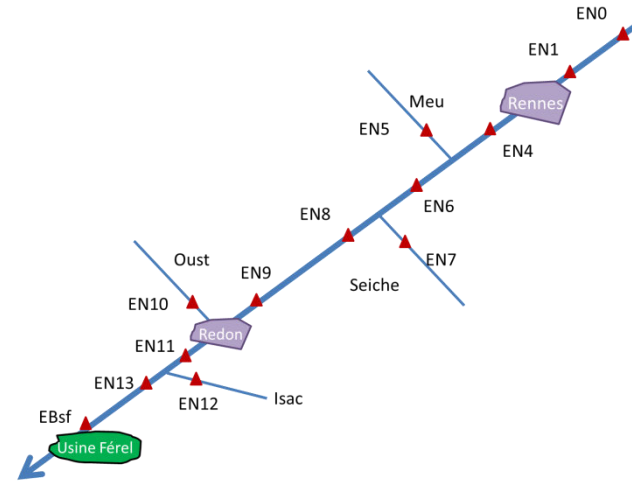
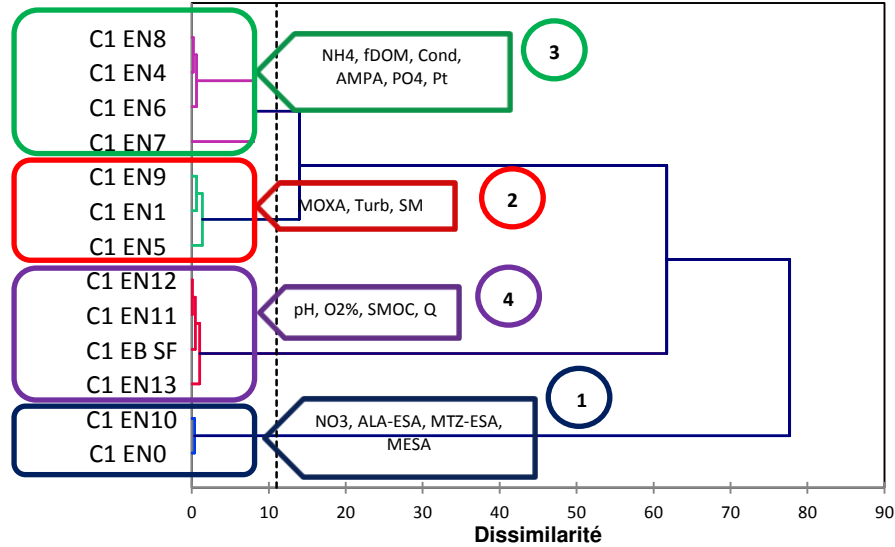
évidence par cette méthode : le cluster 2 pour lequel les stations de prélèvement et les influences peuvent varier selon les campagnes ; et le cluster 4 uniquement identifié durant la campagne C1.

Le cluster 1 est essentiellement composé de la station EN0 à la source de la Vilaine et des stations EN9 à EBSf de la partie aval du bassin versant. Les paramètres caractéristiques du cluster 1 sont les sous-produits de chloroacétamides, (MESA, MOXA, MTZ ESA, ALA ESA) et les nitrates.

L'occupation des sols recensée pour ces stations confirme une pression agricole importante. La surface totale consacrée aux diverses activités de culture et d'élevage pour les sous-bassins des stations de ce cluster est de respectivement EN10 : 2 224 km² (95,0 % de la surface du sous-bassin – hors forêts et surface en eau) ; EN0 : 229 km² (89,6 %) ; EBSf : 81 km² (97,6 %) ; EN9 : 1 525 km² (94,5 %) EN11 : 53 km² (66,9 %) (voir 3.1). Ainsi le cluster 1 représente le groupe de stations subissant une influence agricole majoritaire.

Résultats et discussion

C1 Juillet - Dendrogramme



		NO3	ALA-ESA	MTZ-ESA	MESA
Cluster 1	min	17.00	0.19	0.08	0.78
	moy	18.72	0.23	0.12	0.81
	max	20.44	0.26	0.15	0.84

		Turb	SM	MOXA	GLY	AMPA
Cluster 2	min	4.38	8.00	0.03	0.04	0.40
	moy	6.72	9.33	0.07	0.04	0.65
	max	9.99	12.00	0.10	0.04	0.92

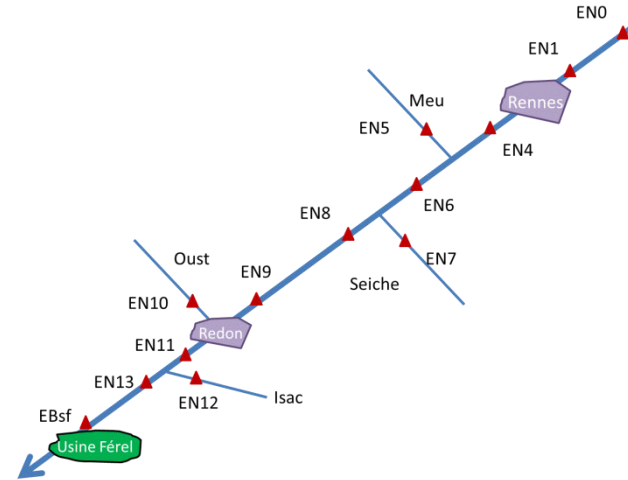
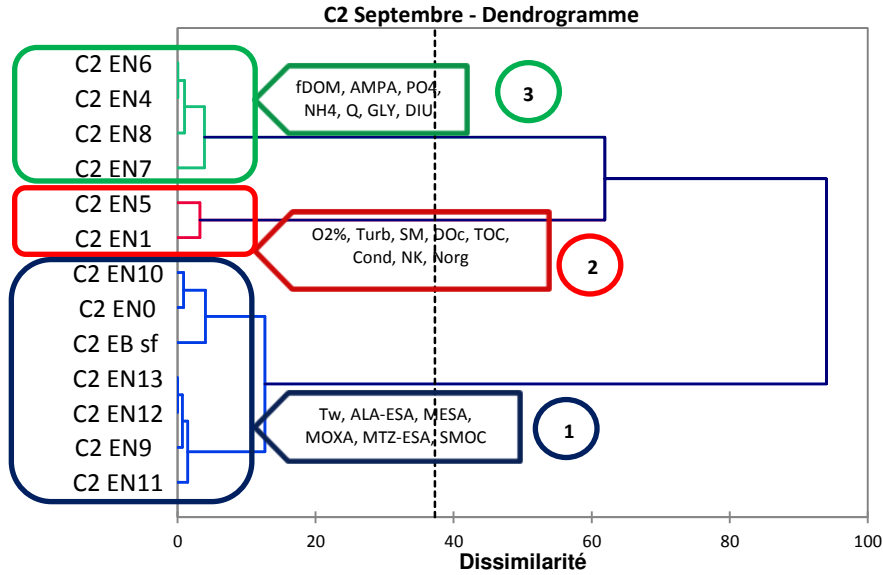
		fDOM	Cond	NH4	NK	PO4	Pt	AMPA
Cluster 3	min	30.55	468.65	0.02	0.80	0.27	0.42	0.65
	moy	39.31	473.46	0.12	0.93	0.34	0.47	1.21
	max	57.29	477.27	0.19	1.10	0.42	0.57	2.10

		pH	O2%	Q	SMOC
Cluster 4	min	7.84	89.68	0.00	0.04
	moy	8.52	113.99	9.23	0.05
	max	8.98	126.68	12.30	0.06

Note : Diu, ALA ESA, MTZ ESA, MTZ OXA, SMOC, MESA, MOXA, Gly, AMPA exprimées en µg/L ; O₂, NH₄, NK, COD, COT, MES, NO₃, NO₂, PO₄, P_t exprimés en mg/L ; Cond en µS/cm ; Turb en NTU ; fDOM en RFU ; T° en °C ; Q_{d-1} ; Q_d ; Q_{d+1} exprimés en m³/s

Figure 48 : Classification ascendante hiérarchique de la campagne C1

Résultats et discussion



		Tw	ALA-ESA	MTZ-ESA	SMOC	MESA	MOXA
Cluster 1	min	15.70	0.06	0.04	0.01	0.11	0.01
	moy	18.95	0.09	0.06	0.05	0.22	0.04
	max	21.02	0.16	0.12	0.06	0.38	0.11

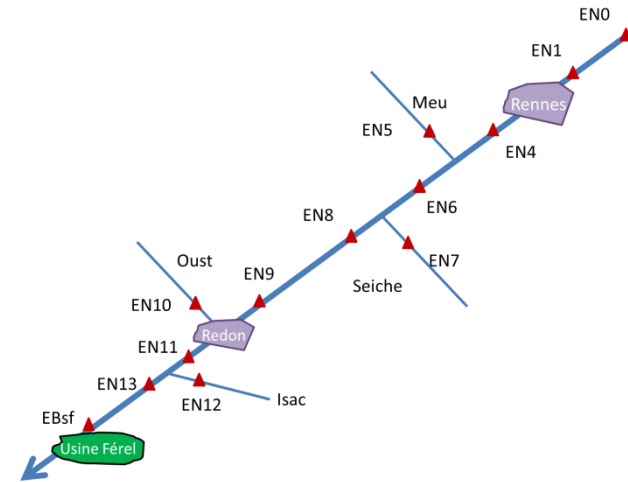
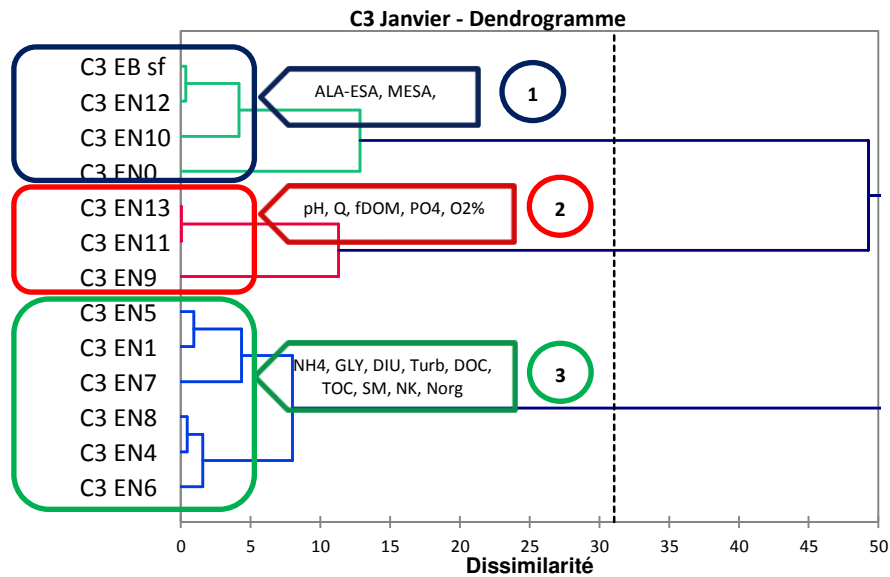
		fDOM	Q	NH4	PO4	DIU	GLY	AMPA
Cluster 3	min	36.24	0.15	0.12	0.33	0.02	0.10	0.70
	moy	40.27	1.93	0.15	0.44	0.07	0.20	1.97
	max	42.04	2.65	0.16	0.49	0.22	0.26	2.48

		O2%	Cond	Turb	NK	DOC	TOC	Norg	SM
Cluster 2	min	92.60	440.00	6.94	1.60	7.20	8.70	1.60	12.00
	moy	100.30	674.50	14.05	1.60	7.40	8.95	1.60	15.00
	max	108.00	909.00	21.15	1.60	7.60	9.20	1.60	18.00

Note : Diu, ALA ESA, MTZ ESA, MTZ OXA, SMOC, MESA, MOXA, Gly, AMPA exprimées en µg/L ; O₂, NH₄, NK, COD, COT, MES, NO₃, NO₂, PO₄, P_t exprimés en mg/L ; Cond en µS/cm ; Turb en NTU ; fDOM en RFU ; T° en °C ; Q_{d-1} ; Q_d ; Q_{d+1} exprimés en m³/s

Figure 49 : Classification ascendante hiérarchique de la campagne C2

Résultats et discussion



		ALA-ESA	MESA
Cluster 1	min	0.06	0.17
	moy	0.08	0.36
	max	0.11	0.61

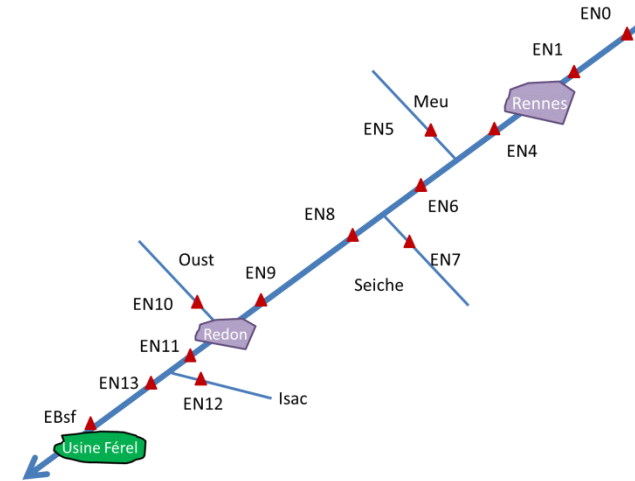
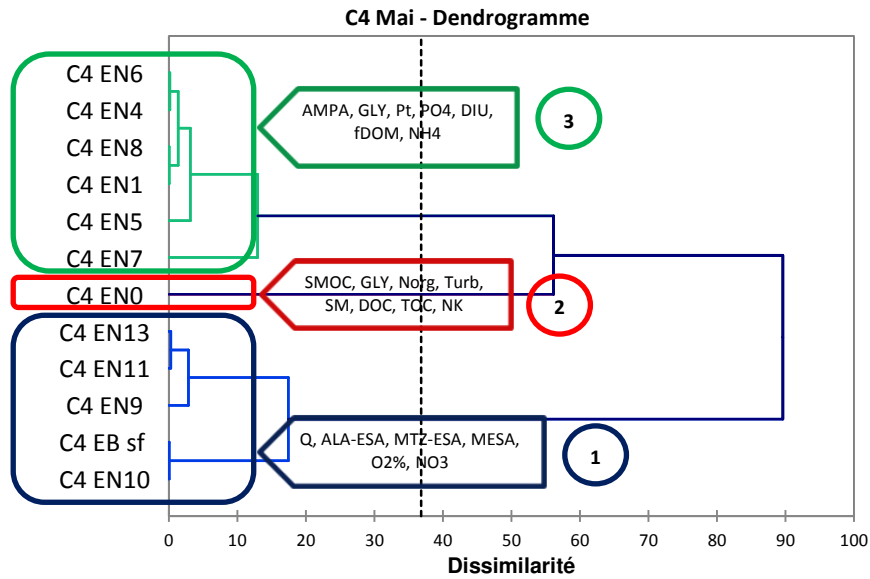
		pH	O2%	fDOM	Q	PO4
Cluster 2	min	8.54	96.79	34.86	29.29	0.26
	moy	8.62	99.48	38.25	37.16	0.36
	max	8.71	103.76	44.13	41.10	0.55

		Turb	NH4	NK	DOC	TOC	Norg	DIU	GLY
Cluster 3	min	5.32	0.05	0.80	5.50	6.10	0.61	0.03	0.04
	moy	15.40	0.17	0.95	5.87	6.45	0.78	0.05	0.13
	max	45.60	0.22	1.20	6.50	6.90	1.15	0.06	0.56

Figure 50 : Classification ascendante hiérarchique de la campagne C3.

Note : Diu, ALA ESA, MTZ ESA, MTZ OXA, SMOC, MESA, MOXA, Gly, AMPA exprimées en $\mu\text{g/L}$; O_2 , NH_4 , NK, COD, COT, MES, NO_3 , NO_2 , PO_4 , P_t exprimés en mg/L ; Cond en $\mu\text{S/cm}$; Turb en NTU ; fDOM en RFU ; T° en $^\circ\text{C}$; Q_{d-1} ; Q_d ; Q_{d+1} exprimés en m^3/s

Résultats et discussion



		O2%	NO3	ALA-ESA	MTZ-ESA	MESA
Cluster 1	min	86.43	11.80	0.04	0.12	0.23
	moy	90.37	18.98	0.13	0.35	0.36
	max	93.40	27.70	0.20	0.76	0.70

		Turb	NK	DOC	TOC
Cluster 2 (C4 EN0)		60.23	2.80	12.00	15.30
		Norg	SM	GLY	
		2.39	84.00	0.58	

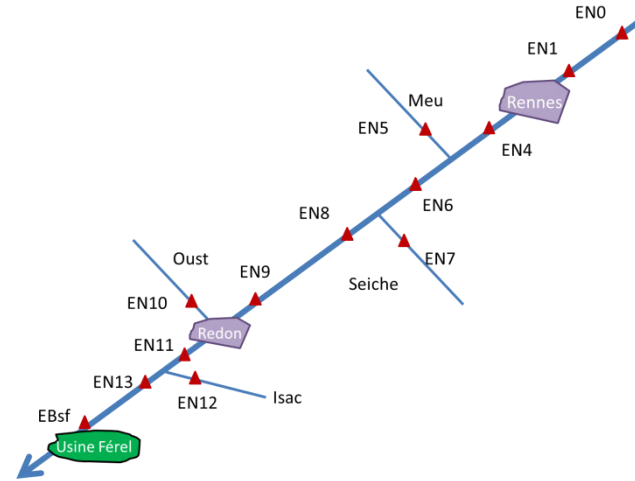
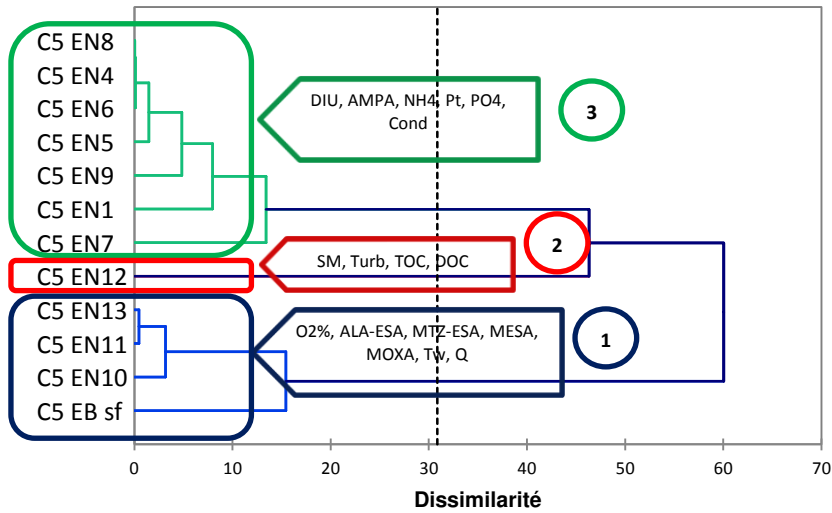
		fDOM	NH4	DIU	GLY	AMPA	PO4	Pt
Cluster 3	min	19.41	0.16	0.01	0.16	0.09	0.14	0.34
	moy	28.38	0.32	0.03	0.23	0.69	0.38	0.61
	max	33.03	0.74	0.07	0.44	1.35	0.72	1.09

Note : Diu, ALA ESA, MTZ ESA, MTZ OXA, SMOC, MESA, MOXA, Gly, AMPA exprimées en µg/L ; O₂, NH₄, NK, COD, COT, MES, NO₃, NO₂, PO₄, P_t exprimés en mg/L ; Cond en µS/cm ; Turb en NTU ; fDOM en RFU ; T° en °C ; Q_{d-1} ; Q_d ; Q_{d+1} exprimés en m³/s

Figure 51 : Classification ascendante hiérarchique de la campagne C4.

Résultats et discussion

C5 Novembre - Dendrogramme



		O2%	Tw	Q	NO3	ALA-ESA	MTZ-ESA	MESA	MOXA
Cluster 1	min	76.41	8.40	3.82	3.90	0.05	0.01	0.07	0.04
	moy	85.05	9.34	16.18	6.63	0.07	0.08	0.10	0.04
	max	100.89	10.91	20.30	8.20	0.11	0.14	0.14	0.04

	Turb	DOC	TOC	SM
Cluster 2 (C5 EN12)	16.46	8.40	9.30	46.00

		Cond	NH4	PO4	Pt	DIU	AMPA
Cluster 3	min	382.00	0.05	0.03	0.29	0.01	0.49
	moy	467.14	0.21	0.26	0.36	0.03	0.97
	max	651.00	0.37	0.49	0.48	0.03	1.52

Note : Diu, ALA ESA, MTZ ESA, MTZ OXA, SMOC, MESA, MOXA, Gly, AMPA exprimées en µg/L ; O₂, NH₄, NK, COD, COT, MES, NO₃, NO₂, PO₄, P_i exprimés en mg/L ; Cond en µS/cm ; Turb en NTU ; fDOM en RFU ; T° en °C ; Q_{d-1} ; Q_d ; Q_{d+1} exprimés en m³/s

Figure 52 : Classification ascendante hiérarchique de la campagne C5

Résultats et discussion

Le cluster 3 est essentiellement composé des stations de la partie amont du bassin versant, d'EN1 à EN8, Les paramètres physico-chimiques associés à ce cluster sont l'ammonium, les orthophosphates et la conductivité. Les herbicides et métabolites associés sont le glyphosate, l'AMPA, et le diuron. L'occupation des sols est caractéristique d'un milieu urbanisé avec :

- de faibles surfaces agricoles, avec respectivement d'EN1 à EN8 les surfaces dédiées suivantes : EN1 - 538,6 km² (70,8 %), EN4 - 420,6 km² (53,6 %), EN5 - 491,9 km² (66,1 %), EN6 - 9,9 km² (44,4 %), EN7 - 603,6 km² (75,3 %) et EN8 - 128,9 km² (76,6 %) ;
- une forte concentration de voies ferrées : EN1 - 234,5 km, EN4 - 440,4 km, EN5 - 123,1 km, EN7 - 217,1 km, et EN8 - 23,1 km ;
- des stations d'épuration avec une capacité épuratoire importante (particulièrement en EN4) : EN1 - 155k EH (équivalents habitants) soit 203,7 EH/km², EN4 - 540k EH soit 688,7 EH/km², EN5 - 122k EH soit 163,9 EH/km², EN6 - 11k EH soit 493,2 EH/km², EN7 - 110k EH soit 137,2 EH/km² et EN8 - 13k EH soit 77,3 EH/km² ;
- et les plus grandes surfaces imperméabilisée du bassin versant soit 369 km² sur l'ensemble des stations EN1 à 8 (1 à 5 % du territoire est imperméabilisé) (voir également paragraphe 3.1).

Ainsi ce cluster représente l'influence « urbaine » que subissent les cours d'eau attenants.

D'après la classification ascendante hiérarchique, la Seiche présente une qualité d'eau comparable à celle de la Vilaine à leur confluence en toutes saisons (EN7 et EN6), dans le cluster 3. Quant au Meu, il présente une qualité d'eau différente de celle de la Vilaine lors des campagnes C1 et C2. Par conséquent, il n'est pas retrouvé dans le même cluster que celui de la Vilaine : la station de mesure sur le Meu est dans le cluster 2 tandis que la station de mesure sur la Vilaine se situe dans le cluster 3. Les différences entre les deux stations (EN4 et EN5) portent sur les paramètres ammonium, fluorescence de la matière organique dissoute, conductivité, AMPA. Lors des campagnes C3, C4 et C5, le Meu et la Vilaine présentent des qualités d'eau similaires et sont en conséquence dans le même cluster (3). Les stations sur la Vilaine en amont et aval du Meu (EN4 et EN6), font toujours partie du cluster 3, ce qui induit que les variations de qualité du Meu n'influencent pas la qualité de l'eau de la Vilaine.

Le cluster 2 est alternativement composé des stations EN0, EN5, EN9, EN11, EN12, EN13 et EBsf. Ces stations peuvent également être retrouvées dans le cluster 1, caractérisé par les sous-produits de chloroacétamides et les nitrates. Les paramètres associés au cluster 2 sont la turbidité, les MES et la matière organique carbonée. L'influence de ces paramètres peut être interprétée comme une conséquence des précipitations sur la qualité de l'eau. Dans ce bassin versant, Delpla (2011) a

Résultats et discussion

montré que la qualité de l'eau du Meu (EN5) est très sensible aux événements pluvieux, induisant des augmentations importantes du carbone organique dissous et total et dans une moindre mesure des matières en suspension et de la turbidité. Ainsi ce cluster représente les stations influencées par les conditions hydroclimatiques.

Le cluster 4, identifié uniquement lors de la campagne C1, est associé à des contaminations ponctuelles en métolachlore sur les stations EN11 à EBSf à l'aval du bassin versant, permettant la différenciation et la création d'un nouveau cluster. Ces stations se situent dans une région où la culture céréalière, et notamment celle du maïs, représente la majorité des activités agricoles (11 à 21,9 % de la surface agricole cultivée en maïs). La saisonnalité de la contamination (juillet) correspond également aux périodes de désherbage.

L'occupation agricole des sous-bassins des stations EN9 et EN10 (Oust) représente une influence majeure sur la qualité de l'eau échantillonnée. Un changement de qualité d'eau est observé entre EN8 et EN9 lors des campagnes C1 à C4. La station EN8 présente des influences nettement plus urbaines que la station EN9, faisant chacune partie de deux clusters aux caractéristiques différentes (Clusters 1 « agricole » et 3 « urbain »).

La ressource de l'usine de potabilisation (station EBSf), à l'extrême aval de la Vilaine, est majoritairement influencée par une contamination aux sous-produits de chloroacétamides durant cinq des six campagnes (hors campagne C1). Les analytes glyphosate, AMPA et diuron, indicateurs de contamination urbaine, ne sont pas ou peu quantifiés dans la ressource au site de Férel. Un phénomène d'autoépuration (photodégradation, digestion biologique...) ou de stockage dans les sédiments, notamment pour le glyphosate, l'AMPA et le diuron, peut avoir lieu entre les stations EN8 et EN9. En revanche, d'après les données de la littérature et les données de débit recensées, il est peu probable que la dégradation puisse avoir lieu le long des 50 km de rivière concernée :

- le temps de demi-vie du glyphosate dans l'eau est compris entre 49 et 70 jours (Montgomery and CRC Press., 1997 ; Pesticides Properties Database, 2018),
- le temps de demi-vie du diuron dans l'eau est de 43 jours (PPDB DIURON, 2018),
- et le temps de demi-vie de l'AMPA dans l'eau est de 52 jours (Desmet et al., 2016).

Concernant le stockage dans les sédiments, certains auteurs ont montré que le glyphosate et l'AMPA peuvent être stockés dans les sédiments de rivière dans de faibles proportions, entre 0,11 et 0,39 µg/g pour le glyphosate et 0,24 et 0,82 µg/g pour l'AMPA ; c'est-à-dire entre la limite de détection (0,24 µg/g) et la limite de quantification (0,82 µg/g) (Exterkoetter et al., 2019). Par comparaison, les PCB (polychlorobiphényles), polluants persistants et très facilement stockés dans

les sédiments, ont été quantifiés jusqu'à 186 mg/kg dans des cours d'eau aux USA (Chahal, 2014). Le diuron peut être stocké dans des proportions plus importantes, entre 0,07 et 0,58 µg/kg (dans cinq rivières différentes) d'après Kitada et al. (2008), pour y être rapidement dégradés avec un temps de demi-vie de 13 à 27 jours (Camenzuli et al., 2012 ; Pesce et al., 2009).

Par ailleurs, les chloroacétamides peuvent être considérés comme des traceurs conservatifs dans l'eau, tels que les nitrates ou la conductivité. En effet, le temps de demi-vie du métolachlore est supérieure à 200 jours dans l'eau et les métabolites MESA et MOXA sont stables dans l'eau, d'après Rose et al. (2018). La dégradation dans l'eau et le stockage dans les sédiments du métazachlore ESA et de l'alachlore ESA n'ont pas été investigués.

3.4.2. Conclusion intermédiaire

Cette partie concernant l'influence de l'occupation des sols sur la qualité des eaux a permis de comprendre quelles stations sont sensibles aux différentes pollutions constatées lors de l'évaluation de la contamination, puis de les relier à l'occupation du sol dans les sous bassins correspondants. La classification ascendante hiérarchique a permis d'établir 3 clusters de composition (stations) et d'influences (paramètres mesurés) relativement stables lors des 5 campagnes où il a été possible d'appliquer ce traitement statistique.

Le premier cluster regroupe les stations d'influence agricole, c'est-à-dire exposées à la présence des nitrates et des sous-produits de chloroacétamides. Ces stations sont localisées dans le sud du bassin versant où les activités de cultures céréalières occupent de grandes surfaces de terres agricoles. Des variations saisonnières sont toutefois observées quant aux paramètres définissant ce cluster, les conditions hydroclimatiques sont aussi à prendre en compte pour comprendre les pressions sur ces stations (EN9 à 13 ainsi qu'EBsf).

A l'inverse, le cluster d'influences urbaines regroupe des stations du pourtour de l'agglomération Rennaise, quatre stations sont toujours dans ce groupe : EN4 aval de Rennes ; EN6 aval de Rennes après la confluence du Meu ; EN7 la Seiche ; EN8 aval de la confluence avec la Seiche. L'occupation du sol de ces quatre stations est caractéristique d'une zone urbaine, surtout pour le site EN4 situé dans le sous-bassin le plus imperméabilisé et supportant la plus grande capacité d'épuration du bassin versant de la Vilaine. Le cas de la Seiche est intéressant car ce cours d'eau présente toujours des influences urbaines quelles que soient les périodes ; l'occupation du sol dans le sous-bassin de la Seiche est similaire à celle du sous-bassin du Meu, et pourtant le Meu présente des influences

Résultats et discussion

variables temporellement, montrant ainsi que dans ce sous bassin, l'occupation du sol seule ne peut expliquer les variations de qualité de l'eau. C'est donc le dernier cluster (n°2) qui regroupe les stations dont les conditions hydroclimatiques priment sur l'occupation du sol.

3.5. Origine et devenir du glyphosate et de l'AMPA sur le bassin versant de la Vilaine

Les importants tonnages vendus et le large spectre d'utilisation du glyphosate ont conduit à sa détection dans les eaux de surface, comme il a pu être démontré dans les parties précédentes. Son sous-produit principal, l'AMPA, est ubiquitaire dans le bassin versant de la Vilaine. Il est cependant difficile de déterminer si la présence d'AMPA dans les cours d'eau est liée au glyphosate ou si son origine est en lien avec les détergents.

3.5.1. Présence et devenir dans la station d'épuration de Betton.

Les Figure 54 et Figure 55 présentent les bilans des concentrations en AMPA en entrées et sortie des filières biologiques et membranaires de la station d'épuration étudiée, puis les Figure 56 et Figure 57 présentent les bilans des concentrations en glyphosate. Le suivi du glyphosate puis de l'AMPA est commenté simultanément pour expliquer les mécanismes et phénomènes menant à la présence d'AMPA.

Une prédominance de l'AMPA par rapport au glyphosate en entrée de station est observée sur les deux filières (biologique/membranaire) :

- U1 avec un ratio AMPA/glyphosate de 6,8 pour la filière membranaire. Le glyphosate n'ayant pas été quantifié dans la filière biologique (LQ = 0,50 µg/L), il n'est pas possible de calculer un ratio. L'AMPA est néanmoins quantifié avec une concentration moyenne de 6,74 µg/L.
- U2 avec un ratio AMPA/glyphosate de 9,4 pour la filière biologique et 6,2 pour la filière membranaire.
- U3 le glyphosate n'a pas été quantifié lors de cette période (LQ = 0,50 µg/L). Il n'est pas possible de calculer un ratio. L'AMPA a été quantifié avec des concentrations moyennes de 1,87 et 1,96 µg/L.
- U4 avec un ratio AMPA/glyphosate de 1,33 pour la filière biologique et 0,4 pour la filière membranaire, seule occasion pour laquelle le glyphosate est plus concentré que l'AMPA dans l'eau brute.

L'AMPA est quantifié dans 91 % des échantillons d'eaux brutes, alors que le glyphosate n'est quantifié que dans 47 % des 32 échantillons. La concentration en AMPA atteint un maxima de 30,08 µg/L pour la campagne U2-Août 2017 et le glyphosate un maxima de 4,57 µg/L pour la campagne U4-Juin 2018.

Résultats et discussion

Afin d'expliquer l'absence du glyphosate dans les eaux résiduaires durant les campagnes U1-Octobre 2017 et U3-Décembre 2017, il faut d'abord noter qu'il ne s'agit pas des périodes les plus propices à l'usage intensif d'herbicides. En effet, les chambres d'agriculture conseillent d'employer le glyphosate lors des périodes de croissance des plantes, à des températures comprises entre 15 et 25 °C, hors période pluvieuse et venteuse et enfin hors stress hydrique comme c'était le cas lors de la campagne U1 (Chambre de l'agriculture Bourgogne-Franche Comté, 2017).

D'après ces conseils de pratiques, les usages du glyphosate en tant que désherbant sont limités pendant les campagnes U1 en octobre 2016 et U3 en décembre 2017. Soleilhavoup (2016) rapporte cependant que les consignes d'emploi des herbicides ne sont pas toujours suivies par les agriculteurs utilisateurs d'herbicides. De plus, les usages en zones urbaines sont désormais l'usage exclusif des particuliers (depuis le 1^{er} janvier 2017) qui ne sont pas formés aux bonnes pratiques des herbicides.

D'autre part, la dégradation rapide dans les sols du glyphosate (demi-vie de 4-20 jours selon la quantité de carbone organique dans le sol jusqu'à 105 jours dans des sols imperméabilisés - Desmet et al. 2016), combinée à sa mobilisation lors du premier évènement pluvieux survenant (Tang et al., 2015; X. Yang et al., 2015a), permettent d'expliquer la quantification ponctuelle du glyphosate dans les eaux brutes lors des campagnes U1-octobre 2016 (1,64 µg/L) et U3-décembre 2017 (<LQ).

Les concentrations en AMPA dans les eaux brutes peuvent être classées comme suit :

U2 Août 2017 > U1 Octobre 2016 > U3 Décembre 2017 > U4 Juin 2018.

Les concentrations maximales de l'AMPA, ainsi que du glyphosate, sont retrouvées pendant la période d'usage intensif de l'herbicide glyphosate, entre mai et septembre, ce qui n'exclut pas l'autre source potentielle pour l'AMPA : les détergents. De plus, pendant cette même période, les volumes entrants dans la station d'épuration sont les plus faibles, soit lors des campagnes U1 et U2 (

Résultats et discussion

Tableau 39), ce qui conduit fréquemment à la concentration des détergents dans les eaux usées comme l'ont démontré Camacho-Muñoz et al. (2014), mais aussi à la concentration des herbicides (Launay et al., 2016). En effet, ces deux campagnes ayant eu lieu en période de nappe basse (Figure 53) et temps sec ou faiblement pluvieux, car aucune pluie n'a été enregistrée les deux jours précédant la campagne U1 (octobre 2016) et 2,8 mm de pluie ont été relevés pour la campagne U2 (août 2017), les eaux claires parasites sont donc moins présentes dans les réseaux assainissement que lors des campagnes U3 et U4 (période de nappe haute), ce qui explique des effluents plus concentrés.



Figure 53 : Evolution du niveau de nappe relevé sur le piézomètre le plus proche de la station de Betton, La Petite Noë (Saint-Grégoire - 35), d'après les données issues du Portail national eaux souterraines du SIE, ADES

L'AMPA et le glyphosate coexistent dans 100 % des échantillons de la campagne U2, avec une concentration moyenne de 21,2 et 2,7 $\mu\text{g/L}$ respectivement. En revanche, l'AMPA ne coexiste avec le glyphosate que dans 1 échantillon sur 8 lors de la campagne U1 alors que l'AMPA est à nouveau présent dans 100 % des échantillons. Leur concentration moyenne est respectivement de 8,9 et 0,2 $\mu\text{g/L}$.

Résultats et discussion

Tableau 39 : Statistiques descriptives des paramètres physicochimiques des eaux résiduaires brutes

N =	U1 8	U2 8	U3 8	U4 8
	DCO (mg/L)			
MIN	482,0	631,0	248,0	197,0
MOY	621,0	756,8	460,3	349,4
MAX	850,0	898,0	558,0	502,0
ECARTYPE	157,3	82,3	111,6	92,5
	MES (mg/L)			
MIN	150,0	320,0	160,0	100,0
MOY	300,0	375,0	216,3	187,5
MAX	470,0	430,0	280,0	300,0
ECARTYPE	131,6	41,4	42,4	57,8
	NH4 (mg-N/L)			
MIN	60,8	58,3	32,8	25,9
MOY	72,7	66,9	44,0	33,3
MAX	91,5	80,9	55,4	41,1
ECARTYPE	11,2	7,7	7,2	4,8
	Température (°C)			
MIN	5,0	0,8	2,0	6,0
MOY	7,1	3,5	4,0	7,6
MAX	9,8	5,5	6,0	11,3
ECARTYPE	1,5	1,6	1,5	1,6
	Conductivité (µS/cm)			
MIN	1215,0	1320,0	1015,0	753,0
MOY	1343,6	1464,6	1101,1	825,5
MAX	1514,0	1609,0	1192,0	871,0
ECARTYPE	94,1	96,1	53,0	42,3
	DBO5 (mg-O2/L)			
MIN	190,0	240,0	140,0	87,0
MOY	248,8	276,3	198,8	125,9
MAX	350,0	300,0	230,0	190,0
ECARTYPE	53,8	21,3	32,7	30,3
	NK (mg-N/L)			
MIN	78,0	77,0	43,0	37,0
MOY	92,9	87,5	58,5	46,1
MAX	133,0	106,0	73,0	57,0
ECARTYPE	18,4	9,9	9,6	7,1
	P tot (mg-P/L)			
MIN	8,0	8,8	4,7	3,8
MOY	9,6	9,8	6,3	5,1
MAX	12,4	11,6	7,7	6,6
ECARTYPE	1,4	0,9	1,0	1,0
	pH -			
MIN	7,8	7,7	7,4	7,6
MOY	8,0	7,8	7,5	7,7
MAX	8,3	7,9	7,7	7,9
ECARTYPE	0,2	0,1	0,1	0,1
	Oxygène dissous (mg-O2/L)			
MIN	0,4	0,1	0,9	0,5
MOY	1,0	0,9	1,4	1,1
MAX	2,0	2,0	2,3	2,0
ECARTYPE	0,5	0,6	0,5	0,5

Lors de la campagne U2 en août 2017, plusieurs paramètres physico-chimiques présentent également une concentration maximale, période avec une nappe particulièrement basse (Figure 53), donc des effluents peu dilués par les eaux claires parasites : la demande biochimique en oxygène atteint sa concentration moyenne maximale de 757 mg/L ; ainsi que la demande chimique en oxygène 276 mg/L ; il en va de même pour les matières en suspension 375 mg/L ; l'azote kjeldhal 93 mg/L ; l'ammonium 73 mg/L ; le phosphore total 9,8 mg/L ; la conductivité 1 465 µS/cm ; l'oxygène dissous atteint également un minimum durant cette campagne avec 0,9 mg/L. Barrenha et al. (2018) confirment en partie ces observations quant à la saisonnalité de la pollution. Durant les saisons sèches, ils ont observé une charge entrante supérieure en ammonium, phosphore total et

Résultats et discussion

matières en suspension ; avec cependant une conductivité inchangée et une concentration entrante en azote kjeldhal similaire quelle que soit la saison.

Les résultats de la campagne U2 montrent que l'AMPA dans les eaux résiduaires brutes est issu du cumul des rejets domestiques et du lessivage des sols. A l'inverse, en U1, de par l'absence de précipitations et la faible concentration en glyphosate, l'AMPA dans les eaux résiduaires brutes est issu pour majorité des rejets domestiques : lors de la campagne U2, les précipitations survenues sont en quantités insuffisantes pour introduire des eaux parasites (contenant glyphosate et AMPA) dans le réseau d'assainissement. Ce constat est répété lors de la campagne U1 où l'on observe l'absence totale de précipitations. En conséquence, l'AMPA dans les eaux résiduaires de la station de Betton est principalement issu des rejets domestiques lors de U1, donc des détergents phosphonates. Botta et al. (2009) ont également observé ce phénomène lors des périodes sèches et démontré que la concentration de l'AMPA dans les eaux résiduaires varie peu avec les événements hydrologiques, et que l'AMPA et le glyphosate n'ont pas la même origine en milieu urbain.

De plus Ramwell et al. (2014) ont démontré que le glyphosate répandu dans les zones résidentielles (sol majoritaire imperméabilisé) était faiblement exporté vers les réseaux d'assainissement (< 1% de la masse totale appliquée), et ce majoritairement sous forme de glyphosate (ratio AMPA/glyphosate = 0,35), à l'opposé des résultats obtenus lors des campagnes U1 et U2 avec des ratios AMPA/glyphosate supérieurs à 6.

Concernant les sources possibles de l'AMPA lors de la campagne U3 décembre 2017, celui-ci est principalement issu des détergents phosphonates du fait de la période non propice à l'usage d'herbicides comme cité précédemment. L'hypothèse que l'AMPA présent dans les eaux usées brutes soit issu du lessivage des sols, puis importé dans le réseau via les eaux parasites est écartée car il a été démontré qu'un stock du sol est rapidement lixivié par la pluie (Coupe et al., 2012; X. Yang et al., 2015b). Dans le cas présent, les pluies importantes des jours précédents la campagne (30 mm de pluie à -3 jours) ont pu emporter l'AMPA présent dans les sols, comme l'ont déjà démontré plusieurs auteurs (Coupe et al., 2012; Daouk et al., 2013; La Jeunesse et al., 2015).

L'AMPA présente une fréquence de quantification et les concentrations les plus faibles dans les eaux brutes lors de la campagne U4-Juin 2018 ($C_{\text{moy}} = 2,89 \mu\text{g/L}$ et 63 % de quantification). La concentration minimale observée en AMPA lors de la campagne de juin 2018 peut être expliquée par les conditions météorologiques : en effet, les précipitations orageuses survenues lors des jours précédant la campagne de mesure ont pu lessiver le glyphosate et empêcher la formation puis l'export d'AMPA, comme il a déjà été observé par Botta et al. (2009) et Poiger et al. (2016).

Résultats et discussion

En revanche, le glyphosate est quantifié dans 75 % des échantillons avec une concentration moyenne de 3,25 µg/L, ce qui est en accord avec les pratiques de désherbage et la période de croissance végétale. Afin d'expliquer la concentration relativement faible de l'AMPA, plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- i) la lixiviation du glyphosate a eu lieu avant qu'il ne soit biodégradé en AMPA dans le sol ;
- ii) la teneur en AMPA est diluée puisque lors de cette campagne le volume entrant de la station d'épuration est de 5 863 m³/j (U4) soit 2 fois plus élevé que lors des campagnes réalisées en période de nappe basse (U2 et U1).

Les fortes précipitations ayant eu lieu pendant la campagne U4 en juin 2018 (31,2 mm le jour du prélèvement des eaux brutes) suivent trois journées sans précipitation pendant lesquelles le glyphosate a pu être utilisé. Le délai entre l'application et la mobilisation est inférieur au temps de demi-vie du glyphosate dans les sols (4 à 20 jours, 105 dans les sols imperméables), il est donc peu probable que l'AMPA ait été créé en large proportions. Malgré un réseau séparatif, 28 % des eaux reçues à station d'épuration de Betton sont des eaux parasites sur la période octobre 2015 – septembre 2016 avec une pluviométrie (680 mm/365j) légèrement inférieure à la moyenne décennale de 714 mm/an (SAUR, 2016) ; ainsi la pluviométrie importante des jours précédents combinées à une nappe encore haute (Figure 53) en juin 2018 peut conduire à un surplus d'eaux claires parasites dans les réseaux d'assainissement, diluant ainsi l'AMPA.

L'augmentation d'un facteur 2 de la charge entrante entre les campagnes U2-Août 2017 et U4-Juin 2018 ne permet pas d'expliquer par la dilution les différences constatées dans les concentrations d'AMPA (respectivement 21,30 µg/L et 2,89 µg/L). En conséquence, l'hypothèse privilégiée pour expliquer la relative absence d'AMPA en juin est la suivante : une lixiviation rapide du glyphosate avant dégradation conduit à la diminution du stock potentiellement transformable en AMPA. Cette hypothèse est appuyée par Dufour et al. (2018), qui ont démontré que le rapport glyphosate/AMPA dans les eaux pluviales est d'environ 7.

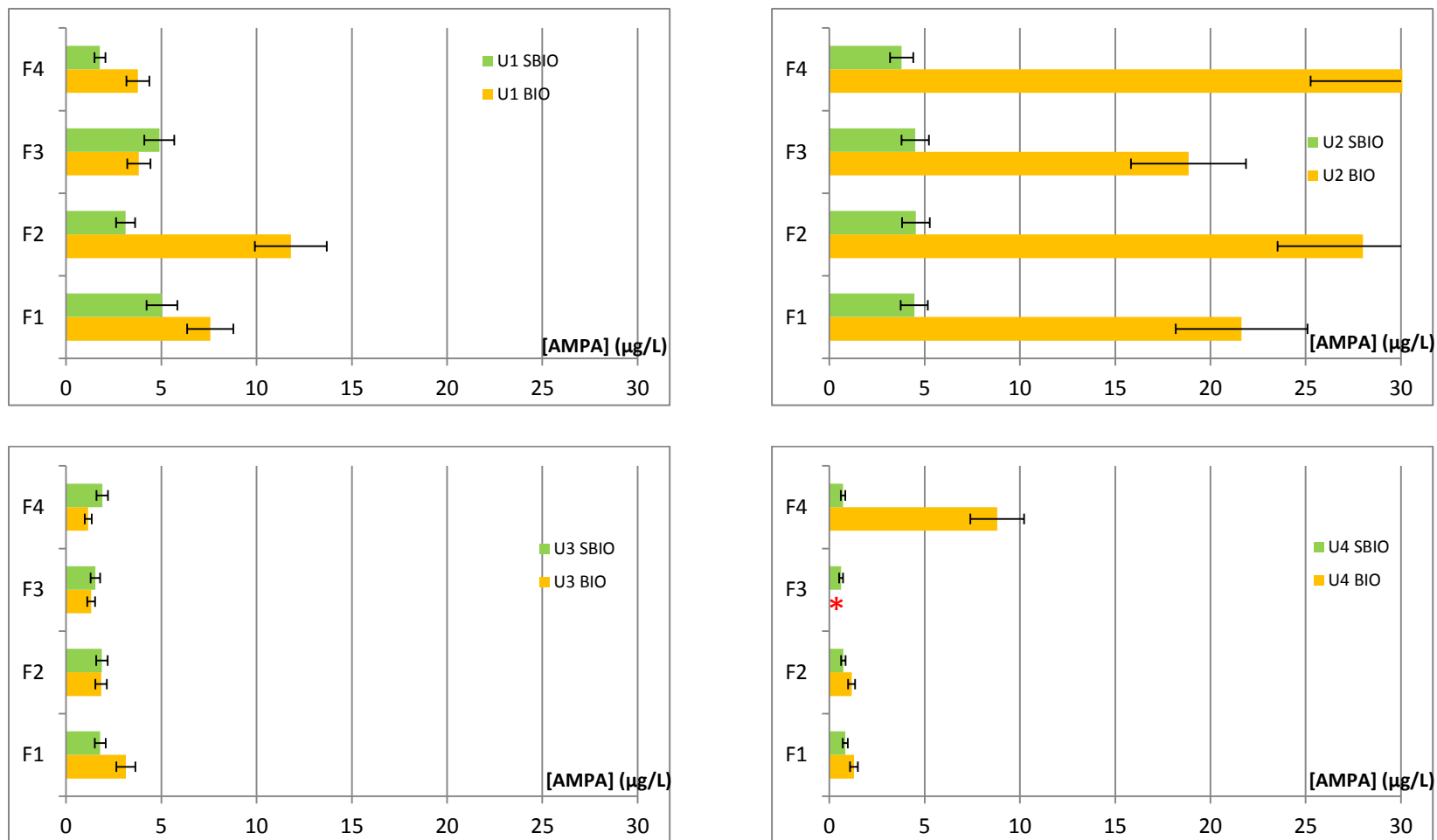
En résumé, l'AMPA présent en entrée de station d'épuration semble être majoritairement issu des rejets domestiques (détergents) lors de des périodes hivernales, automnales et printanières.

En été, lorsque le glyphosate a été dégradé dans les sols urbains, les deux molécules coexistent et il est possible d'attribuer l'origine de l'AMPA en majorité au désherbant. Quant au glyphosate, il est transporté dans le réseau d'assainissement lors des périodes printanières et estivales où il est utilisé pour le désherbage, dès lors que des précipitations, mêmes faibles, surviennent.

Résultats et discussion

Il n'est cependant pas possible, avec ce jeu de données, de déterminer la proportion exacte d'AMPA attribuable au glyphosate et aux détergents en été.

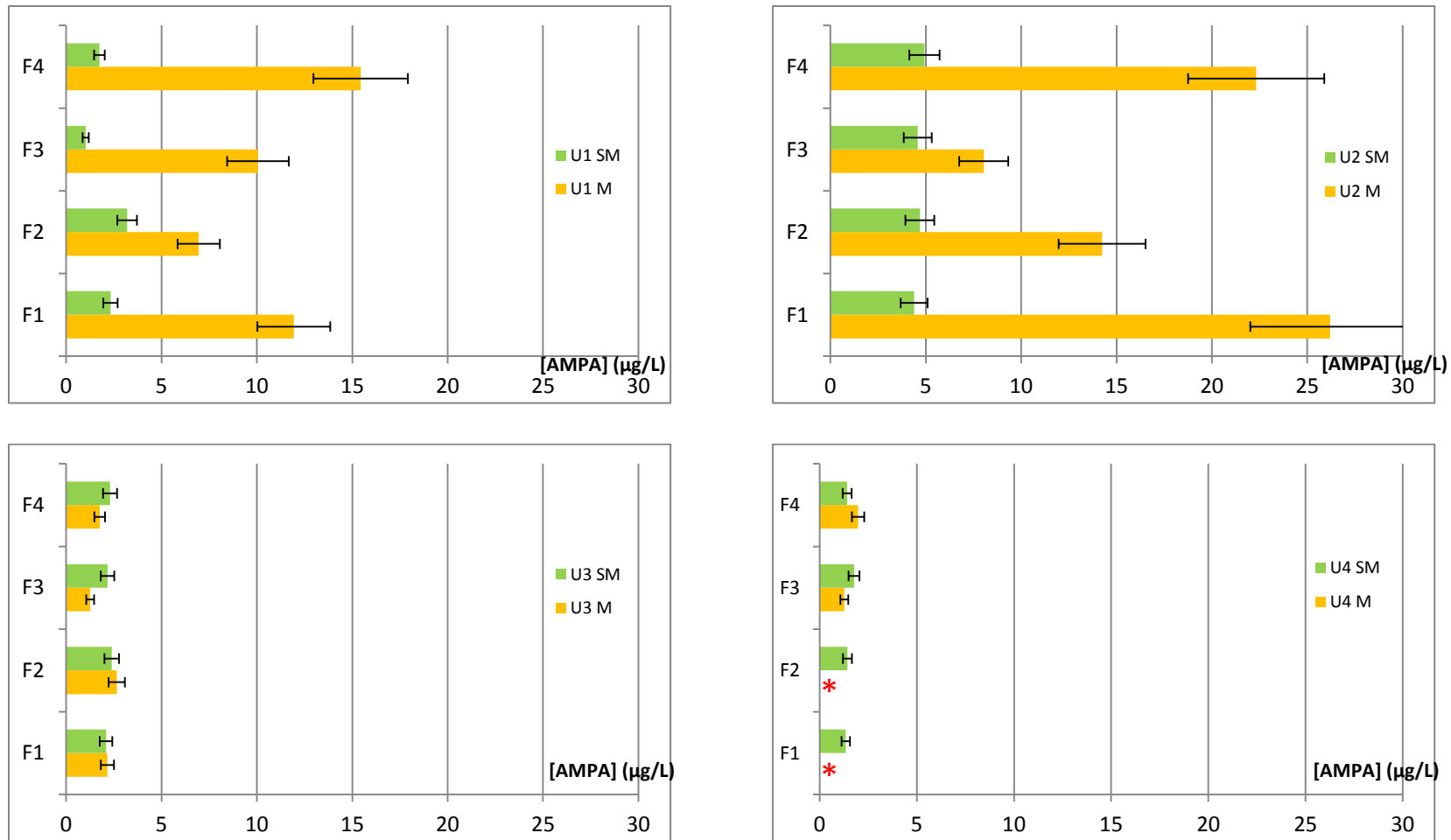
Résultats et discussion



Note : F1 à F4 sont les flacons remplis automatiquement sur une période de 6h. Ils représentent donc l'échantillon moyen de l'eau usée prélevée. L'abréviation BIO correspond aux eaux brutes à l'entrée de la filière de traitement biologique par boues activées. Par extension SBIO correspond aux eaux traitées sorties de cette filière. * : mesure < LQ.

Figure 54 : Bilan des concentrations en AMPA en entrée et sortie de la filière biologique.

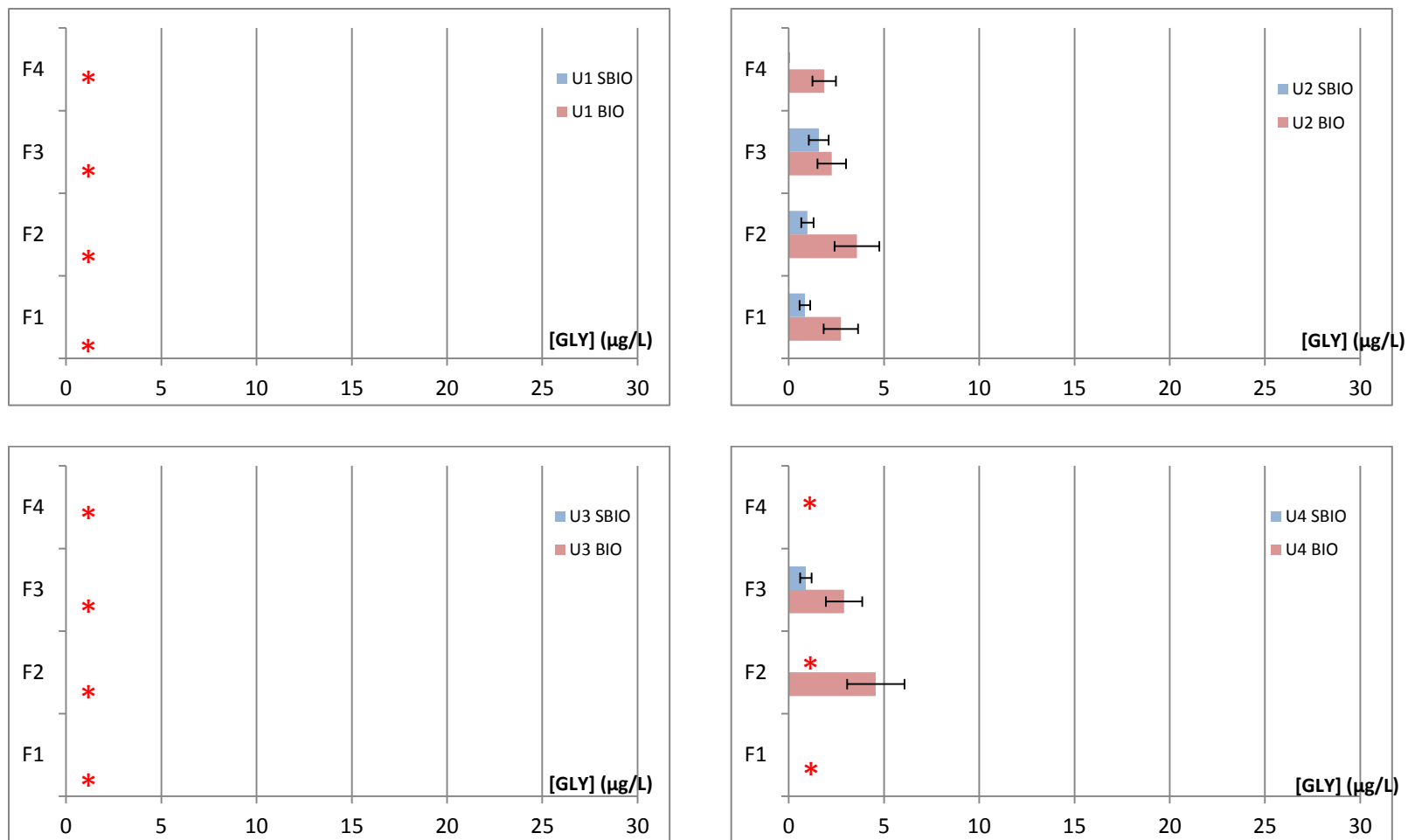
Résultats et discussion



Note : F1 à F4 sont les flacons remplis automatiquement sur une période de 6h. Ils représentent donc l'échantillon moyen de l'eau usée prélevée. L'abréviation M correspond aux eaux brutes à l'entrée de la filière de traitement membranaires. Par extension SM correspond aux eaux traitées sorties de cette filière. * : mesure < LQ.

Figure 55 : Bilan des concentrations en AMPA en entrée et sortie de la filière membranaire.

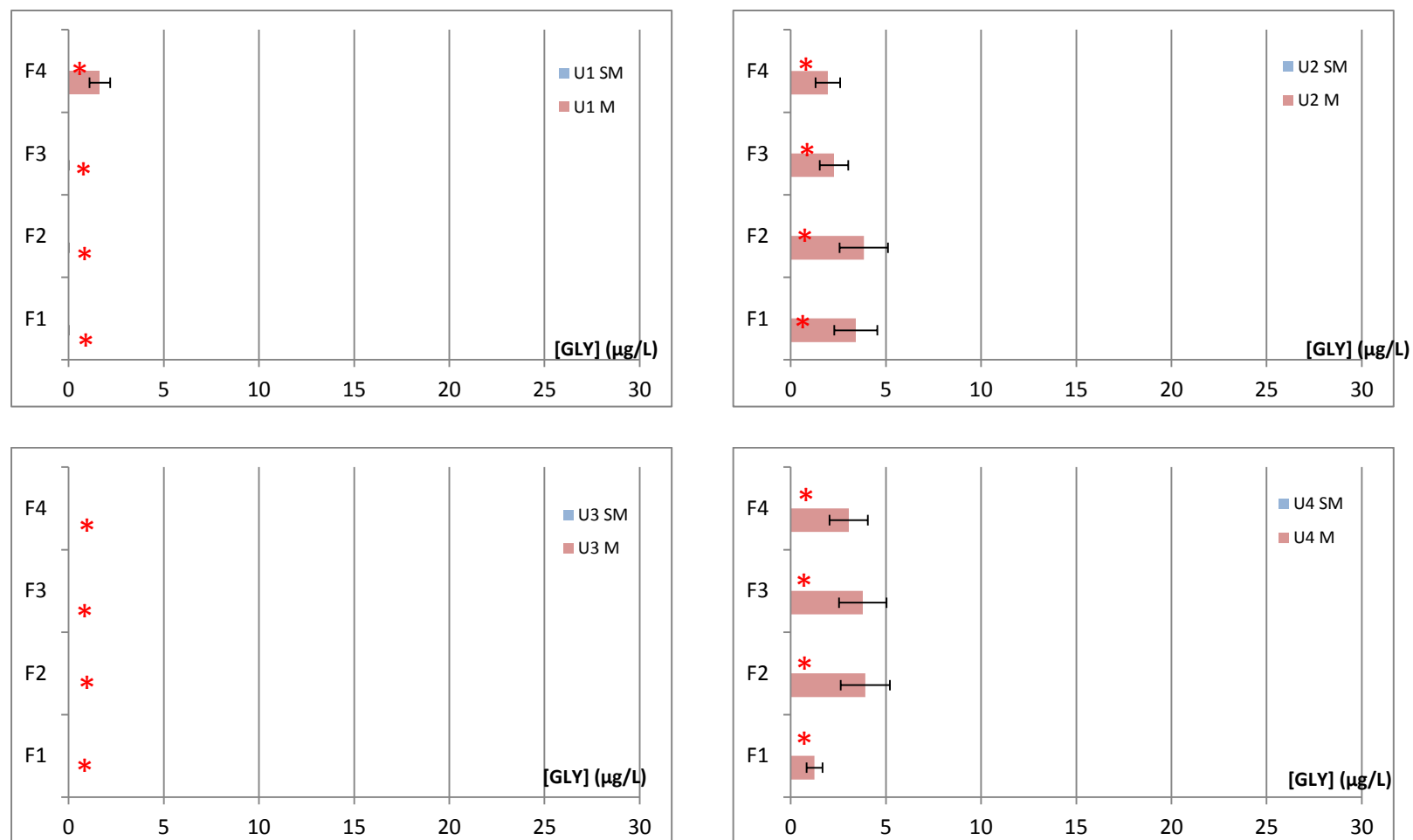
Résultats et discussion



Note : F1 à F4 sont les flacons remplis automatiquement sur une période de 6h. Ils représentent donc l'échantillon moyen de l'eau usée prélevée. L'abréviation BIO correspond aux eaux brutes à l'entrée de la filière de traitement biologique par boues activées. Par extension SBIO correspond aux eaux traitées sorties de cette filière. * : mesure < LQ.

Figure 56 : Bilan des concentrations en glyphosate en entrée et sortie de la filière biologique.

Résultats et discussion



Note : F1 à F4 sont les flacons remplis automatiquement sur une période de 6h. Ils représentent donc l'échantillon moyen de l'eau usée prélevée. L'abréviation M correspond aux eaux brutes à l'entrée de la filière de traitement membranaires. Par extension SM correspond aux eaux traitées sorties de cette filière. * : mesure < LQ.

Figure 57 : Bilan des concentrations en glyphosate en entrée et sortie de la filière membranaire.

Résultats et discussion

Rappelons que dans la station d'épuration étudiée, une répartition automatique des eaux entrantes est effectuée dans le but de maintenir la filière membranaire au maximum de sa capacité épuratoire, conformément à la demande de la Collectivité. Malgré cette répartition conduisant à des périodes où la filière biologique n'est pas alimentée, des concentrations comparables en AMPA et glyphosate sont observées dans les eaux brutes des deux filières, indiquant que les effluents d'entrée de la station d'épuration sont stables dans le temps. Ce constat permettra aussi par la suite de comparer les performances d'élimination des deux filières.

Les abattements de chaque filière sont présentés dans le

Tableau 40. Tout d'abord, lors de la campagne U1-Octobre 2017, les performances d'élimination sont supérieures pour la filière membranaire dans ¾ des échantillons (F1 ; F3 ; F4). Elles sont comprises entre 36,4 et 92,7 % sur la filière membranaire et entre 7,1 et 80,9 % sur la filière biologique.

Cette différence de performance n'est pas retrouvée lors de la campagne U2-Août 2017. Les abattements sont comparables, voir meilleurs pour la filière biologique avec 67,0 à 90,9 % et 21,3 à 87,9 % pour la filière membranaire. Les performances observées sur les 2 filières de la station d'épuration de Betton qui ne dispose par ailleurs pas de traitement d'affinage, sont sensiblement plus élevées que celles observées dans d'autres stations similaires en France. En effet, Choubert et al. (2011) ont estimé une élimination de l'AMPA inférieure à 30 % par les traitements primaires (boues activées) et secondaires (clarification) de station d'épuration, soit des traitements similaires à la filière biologique de l'usine de Betton.

Par comparaison, les procédés tertiaires (d'affinage) sont une solution efficace pour éliminer l'AMPA comme le rapportent Besnault et al. (2015). Une élimination supérieure à 90 % est atteinte avec un charbon âgé de 2 jours ($0,2 \text{ m}^3/\text{kg}$ de charbon en grain), mais une baisse d'efficacité est constatée dès le 20^e jour de contact ($< 30 \%$; $2,5 \text{ m}^3/\text{kg}$ de charbon en grain). Ces mêmes auteurs rapportent que le traitement de l'AMPA par l'ozone seul est modérément efficace (30 – 70 % abattement ; $5 \text{ gO}_3/\text{m}^3$). Aucune donnée d'élimination de l'AMPA par filtration membranaire n'a été publiée à ce jour, à notre connaissance.

Lors de la campagne U4-juin 2018, l'AMPA a seulement été détecté dans 5 des 8 flacons d'échantillon moyen de 6h, ne permettant pas de calculer son abattement. De plus, lors de la campagne U3-décembre 2017, l'ensemble des abattements calculés sont négatifs (de 43% à -64% pour la filière biologique et de 10 à -72% pour la filière membranaire). Certains auteurs ont déjà rapporté des rendements négatifs d'élimination, notamment lors du traitement par boues activées (Campo et al., 2013; J M Choubert et al., 2011b; Coquery et al., 2011). La dégradation de précurseurs ou de formes conjuguées conduit à la formation de glyphosate ou d'AMPA selon ces études.

Par ailleurs plusieurs limitations de l'étude peuvent aussi expliquer ce phénomène :

- Les incertitudes de mesures sur l'AMPA (16 %) peuvent conduire à un abattement négatif lorsque les concentrations en entrée et sortie de station sont relativement proches.
- Le calcul du temps de séjour peut être faussé par des précipitations importantes lors des prélèvements et ainsi conduire à un décalage entre la qualité de l'échantillon prélevé en entrée de la filière et la qualité de l'effluent brut de l'échantillon prélevé en sortie de traitement, ne permettant pas la comparaison entre ces 2 échantillons. Campo et al. (2013)

Résultats et discussion

ont également observé ce phénomène perturbant leur suivi des effluents de station d'épuration. Camacho-Muñoz et al. (2014) ont démontré que la composition d'une eau résiduaire brute évolue rapidement : les paramètres COD, MES, DBO peuvent voir leur concentration multipliée par 3 en une heure, les détergents par 2,5 en une heure.

- Dans le cas de la campagne U3-décembre 2017, les précipitations importantes des jours précédents induisent une erreur sur le calcul du temps de séjour, hypothèse privilégiée pour expliquer les abattements peu pertinents sur les 2 filières.

Résultats et discussion

Tableau 40 : Abattements de l'AMPA sur les 2 filières de traitement de la station d'épuration

	U1 OCT 16					
	Filière biologique			Filière membranaire		
	[abattement]	[abattement]
F1	8,1	33,4	51,8	73,1	80,5	85,9
F2	63,5	73,6	80,9	36,4	54,0	66,7
F3	<u>-77,1</u>	<u>-28,3</u>	7,1	86,0	89,9	92,7
F4	34,8	52,8	65,8	84,3	88,7	91,8

	U2 AOUT 17					
	Filière biologique			Filière membranaire		
	[abattement]	[abattement]
F1	71,5	79,4	85,1	76,9	83,2	87,9
F2	77,6	83,8	88,3	54,5	67,1	76,2
F3	67,0	76,1	82,7	21,3	43,0	58,7
F4	82,6	87,4	90,9	69,5	77,9	84,0

	U3 DEC 17					
	Filière biologique			Filière membranaire		
	[abattement]	[abattement]
F1	21,3	43,0	58,7	<u>-33,6</u>	3,2	29,9
F2	<u>-41,1</u>	<u>-2,2</u>	26,0	<u>-24,1</u>	10,2	34,9
F3	<u>-61,1</u>	<u>-16,7</u>	15,5	<u>-137,8</u>	-72,2	<u>-24,7</u>
F4	<u>-126,2</u>	<u>-63,8</u>	<u>-18,6</u>	<u>-80,5</u>	-30,7	<u>5,4</u>

	U4 JUIN 18					
	Filière biologique			Filière membranaire		
	[abattement]	[abattement]
F1	11,2	35,7	53,5	-	-	-
F2	12,7	36,8	54,2	-	-	-
F3	-	-	-	<u>-92,6</u>	-39,5	<u>-1,0</u>
F4	88,7	91,8	94,1	1,1	28,4	48,1

Note : Lorsque la concentration en AMPA dans les eaux brutes est inférieure à la limite de quantification, aucun abattement n'a été calculé (-).

Le Tableau 41 présente les débits d'exhaure de la station d'épuration, les débits journaliers du cours d'eau récepteur, ainsi que les concentrations en AMPA en amont et aval du rejet et les flux d'AMPA. Ces données permettent d'estimer la contribution du rejet de la station d'épuration au débit du cours d'eau récepteur, à l'aide du quotient des débits selon la formule Q_{STEP}/Q_{Ile} (nombre adimensionnel), et son influence sur la qualité du cours d'eau, par la différence des concentrations amont/aval en AMPA. En période d'étiage, soit lors des campagnes U1-Octobre 2017 et U2-Août

Résultats et discussion

2017, la concentration en AMPA est multipliée par environ 3 dans le cours d'eau récepteur en aval du rejet.

Lors de la campagne U1-Octobre 2017, la station d'épuration a un effet majeur sur le cours d'eau puisque le rapport Q_{STEP}/Q_{Ile} est égal à 1,06 et induit également une augmentation d'un facteur 3,5 de la concentration en AMPA en aval du rejet. Lors de la campagne U2-Août 2017, le rapport Q_{STEP}/Q_{Ile} est égal à 0,67 et la concentration d'AMPA dans l'Ille augmente seulement de 0,28 $\mu\text{g/L}$ mais cela induit tout de même une multiplication par 2,75.

En revanche, en période de hautes eaux, soit lors des campagnes U3 Décembre 2017 et U4 Juin 2018, les concentrations en AMPA sont du même ordre de grandeur en amont et aval du rejet avec des rapports Q_{STEP}/Q_{Ile} de 0,03 (U3), et 0,04 (U4). La station d'épuration a donc peu d'impact sur le débit et sur la concentration en AMPA du cours d'eau récepteur.

Le flux a été calculé uniquement pour l'AMPA, car le glyphosate n'a été quantifié que 4 fois dans les eaux traitées (3 fois en U2 et 1 fois en U4) (voir également ANNEXE XII).

Pour toutes les campagnes, le flux d'AMPA entrant dans la filière biologique est supérieur à celui entrant dans la filière membranaire, car à concentrations similaires, le volume dirigé vers la filière biologique est environ du double (U1-octobre 2017 : 2 519 m^3 contre 1 064 m^3 ; U2-août 2017 1 920 m^3 contre 1 052 m^3 ; U4-juin 2018 : 4 088 m^3 contre 1 775 m^3) jusqu'au quintuple (U3-décembre 2017 : 7 695 m^3 contre 1 709 m^3) de celui dirigé vers la filière membranaire du fait de l'alimentation en continu de cette filière, le filière biologique venant en appui en période de forts débits entrants. En conséquence, une différence notable en matière de flux de pollution est attendue en entrée de ces deux filières.

Les flux d'AMPA entrant dans la station d'épuration ont été calculés pour les 4 campagnes (Tableau 41), le maximum est atteint lors de la campagne U2-août 2017 ($65,93 \pm 10,55 \text{ g/j}$), suivi de la campagne U1-octobre 2016 ($28,79 \pm 4,61 \text{ g/j}$). Les flux entrant lors des campagnes U3-décembre 2017 et U4-juin 2018 sont de 2 à 6 fois moins importants que les précédents ($17,70 \pm 2,83 \text{ g/j}$ et $14,30 \pm 2,29 \text{ g/j}$ respectivement).

Les flux sortants lors des campagnes U1, U2 et U3 sont comparables, de l'ordre de $12,4 \pm 3,2 \text{ g/j}$, en dépit des différentes conditions hydroclimatiques, des usages du glyphosate, et des nettes variations de concentration en AMPA dans les eaux brutes et traitées. Ce phénomène peut être expliqué par la variabilité des charges entrantes dans la station d'épuration. En effet, lors d'U1-Octobre 2016 et U2-août 2017, les volumes étant faibles, les temps de séjour sont longs et le traitement plus performant

Résultats et discussion

(42,9 h et 56,3 h respectivement) ; alors que pour des volumes à traiter plus importants, le temps de séjour plus court (14 h) réduirait les performances d'abattement de l'AMPA.

Aucune donnée comparative pour le glyphosate et l'AMPA n'a pu être recueillie dans la littérature, cependant, quelques éléments de comparaison avec d'autres molécules peuvent apporter un complément d'information : Eker and Kargi (2006) ont démontré que l'augmentation du temps de séjour de l'eau dans une station d'épuration à boues activées augmente l'élimination du COD, mais également du 2,4-dichlorophénol (sous-produit d'herbicide). Vieno et al. (2007) ont également observé qu'une diminution du temps de séjour hydraulique réduit l'élimination de bêtabloquants comme l'aténolol ou le métoprolol (molécules très hydrophiles et solubles dans l'eau, comme l'AMPA). Ces informations tendraient à confirmer le constat fait dans ce travail, à savoir qu'une réduction du temps de séjour abaisse l'élimination de l'AMPA.

Tableau 41 : Bilan des débits d'exhaure de la station d'épuration de Betton et de son cours d'eau récepteur l'Ille, flux d'AMPA entrant/sortant de la station d'épuration, et concentrations en amont/aval du rejet.

AMPA	U1	U2	U3	U4
Q exhaure Betton (m ³ /s)	0,041	0,035	0,079	0,072
Q Ille (m ³ /s)	0,039	0,052	2,37	2,01
Q (exhaure Betton)/Q (Ille)	<u>1,06</u>	<u>0,67</u>	<u>0,03</u>	<u>0,04</u>
[AMPA] Amont (µg/L)	0,66 ± 0,13	0,16 ± 0,03	0,21 ± 0,04	1,02 ± 0,20
[AMPA] Aval (µg/L)	2,35 ± 0,47	0,44 ± 0,09	0,22 ± 0,04	0,80 ± 0,16
Flux total AMPA entrée (g/j)	28,79 ± 4,61	65,93 ± 10,55	17,70 ± 2,83	14,30 ± 2,29
Flux total AMPA rejet (g/j)	10,93 ± 1,75	13,48 ± 2,16	12,94 ± 2,07	5,82 ± 0,93

3.5.2. Bilan dans les eaux du bassin versant de la Vilaine

La distinction des sources de l'AMPA dans un bassin versant est complexe, elle dépend de l'ampleur des activités agricoles mais aussi du nombre de stations d'épurations et de la qualité des rejets qu'elles reçoivent comme a pu le montrer (Struger et al., 2015). Lors des parties 3.3 et 3.4, il a été observé que l'AMPA avait des origines urbaines très marquées en toutes saisons, et qu'il ne coexistait pas ou peu avec son parent le glyphosate. Comme il a ensuite été démontré dans la partie Présence et devenir dans la station d'épuration de Betton, les eaux usées traitées issues de la station d'épuration de Betton (rejetant dans l'Ille) peuvent être une source majeure d'AMPA lors des périodes d'étiage, et la lixiviation des sols (donc du glyphosate dégradé) peut être la principale source lors des périodes hivernales et printanières. Durant les quatre périodes étudiées, il ne semble pas y avoir de contributions mixtes (station d'épuration – lixiviation des sols) au flux d'AMPA. De plus, il semble que les eaux pluviales soient un contributeur mineur à la charge d'AMPA dans la station d'épuration, indiquant que les détergents phosphonates sont la source principale d'AMPA dans les eaux usées.

Afin de distinguer les sources et la saisonnalité dont dépendent les concentrations en AMPA dans le bassin versant de la Vilaine, des flux ont été établis et présentés dans la Figure 58 pour l'ensemble des campagnes réalisées sur le bassin versant, d'après la méthode proposée par Heeb et al. (2012) dans un bassin près de Pékin (Chine), une zone présentant des similitudes avec le bassin versant de la Vilaine : le fleuve étudié (175 km de long), peu pollué avant d'atteindre la zone urbanisée, traverse une agglomération importante, puis continue sa course dans un territoire à dominante agricole, où l'eau du fleuve est prélevée pour l'irrigation. La différence entre les bassins versants tient au fait que Pékin est une mégapole, et que dans le bassin versant de la Vilaine, l'eau est prélevée dans un but de potabilisation et non d'irrigation. (voir le détail des flux d'AMPA sur le bassin versant de la Vilaine en ANNEXE XII).

Les flux maximum d'AMPA sont atteints lors des campagnes C3 et C4, pour les stations EN9 (amont Redon) et EN11 (aval Redon) avec respectivement $2\,865 \pm 487$ g/j et $2\,798 \pm 476$ g/j, puis $2\,536 \pm 431$ g/j et $2\,593 \pm 441$ g/j. Ces deux campagnes présentent les débits maximums relevés (17,13 et 22,65 m³/s en moyenne) et des concentrations en AMPA élevées (0,61 ± 0,1 et 0,59 ± 0,1 µg/L en moyenne). C'est donc la lixiviation des sols lors des périodes pluvieuses qui conduit aux plus grands flux d'AMPA dans la Vilaine.

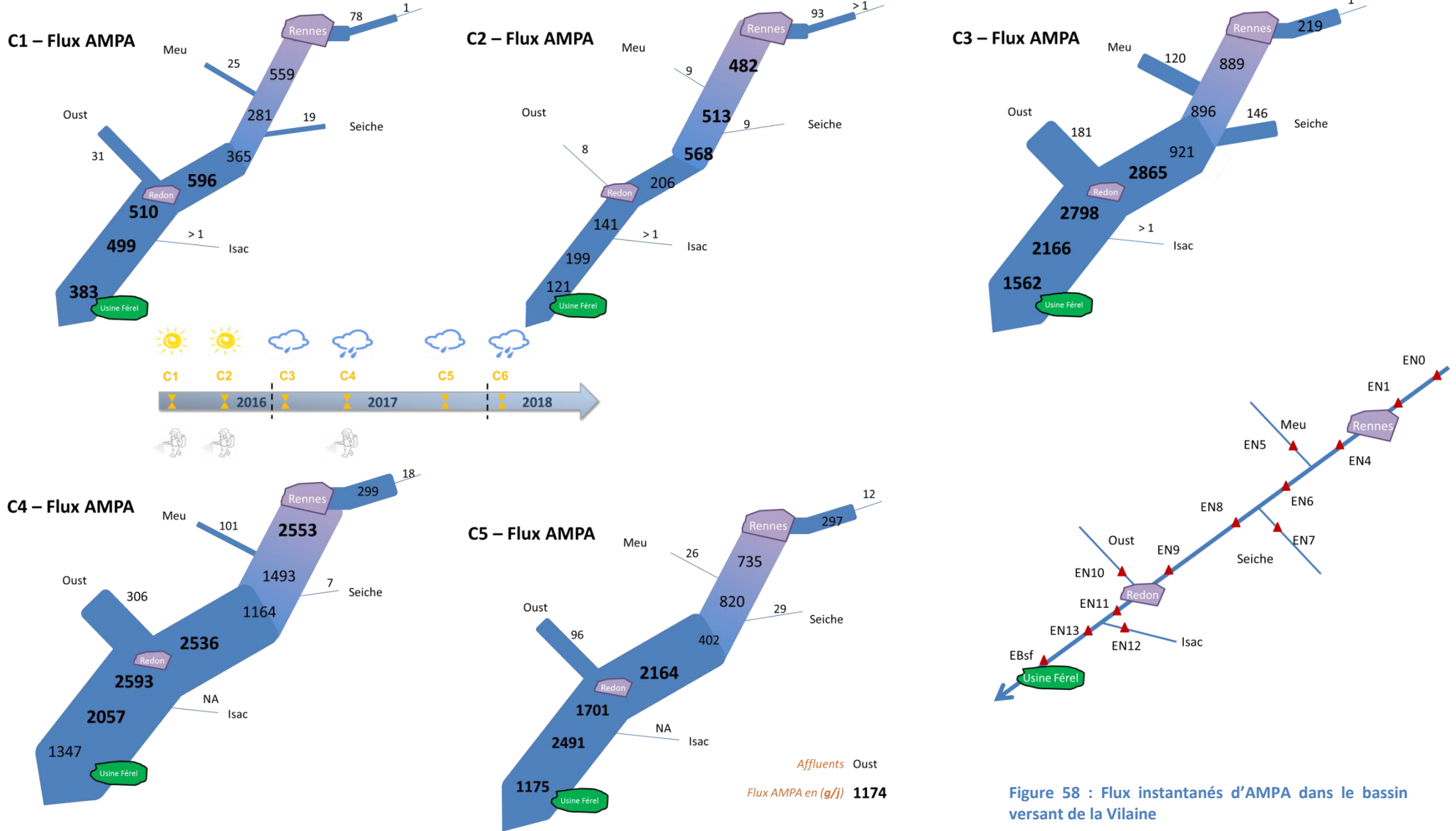
Puis, par ordre décroissant d'importance des flux, l'on retrouve ensuite les campagnes C5, C1 et enfin C2. Lors de C5 et C1, le flux maximum est atteint à la station EN9 avec respectivement $2\,164 \pm 368$ g/j

Résultats et discussion

et 596 ± 101 g/j, puis à la station EN8 pour la campagne C2 (568 ± 97 g/j). Les concentrations en AMPA sont pourtant à leur maximum durant ces périodes : concentration moyenne en AMPA égale à $1,10 \pm 0,19$ µg/L en C2 ; $0,69 \pm 0,12$ µg/L en C1 et $0,82 \pm 0,14$ µg/L en C5. Les faibles débits moyens (C5 $8,81$ m³/s) ; (C1 $4,50$ m³/s) ; (C2 $1,50$ m³/s) expliquent que les flux soient 4 à 5 fois inférieurs aux campagnes C3 et C4, malgré la concentration de la pollution. La quantité de précipitations et le débit des cours d'eau sont donc les paramètres les plus importants pour expliquer le flux d'AMPA dans les eaux de surface.

En résumé, il semble que les périodes de lixiviation des sols soient les plus propices à l'augmentation du flux d'AMPA dans les eaux de surfaces, et ce même en période hivernale (C3) où les usages d'herbicide sont réduits. Il n'est pas possible de déterminer si des sols agricoles ou urbains sont à l'origine de ces flux.

Résultats et discussion



Résultats et discussion

Les flux mesurés dans le bassin de la Vilaine sont cohérents avec les résultats de Coupe et al. (2012), qui ont étudié les flux d'AMPA dans plusieurs bassins versants de tailles et de climats différents, aux USA le long du fleuve Mississippi. Aucun contexte ne correspond parfaitement au bassin de la Vilaine mais certaines caractéristiques sont communes :

- *Bogue Phalia* de surface égale à 1 250 km² avec un climat subtropical, est une plaine à dominante agricole (80 % du sol), dont le réseau hydrique est similaire à la Bretagne avec une majorité des précipitations dirigées vers les eaux de surfaces, peu de drainages et de pénétrations vers les aquifères.
- *South Fork* de surface égale à 570 km² - dans un climat continental, est une région de à faible relief, et de dominante agricole avec plus de 85 % de la surface consacré à l'agriculture quasi exclusive du soja. Le réseau hydrographique draine 65 % des volumes d'eaux annuels via des écoulements peu profonds
- mais aussi en France avec le sous-bassin de *Rouffach* d'une surface de 0,42 km² sous climat semi-continental (Alsace). Ce sous-bassin présente de fortes pentes (150 m/km) et un contexte viticole prépondérant.

Les flux annuels d'AMPA qu'avancent les auteurs sont respectivement de 1 989 – 2 808 g/j (*Bogue Phalia*) ; puis 246 – 273 g/j (*South Creek*) ; et 3 – 7 g/j (*Rouffach*).

Concernant les flux d'AMPA sortants de la station d'épuration, ils sont compris entre 13,48 ± 2,16 g/j (étiage) et 5,82 ± 0,93 g/j (hautes eaux). Les flux d'AMPA issus de station d'épuration peuvent donc représenter un apport non négligeable au flux d'AMPA dans la Vilaine.

Lorsque l'on compare les flux d'AMPA mesurés dans la Vilaine amont et aval de Rennes), ceux-ci sont de 2,5 (C5) à 8,5 (C4) fois supérieurs en aval. En comparaison, Dufour et al. (2018) ont estimé les différents flux d'AMPA dans un petit bassin versant (350 km²) en région bordelaise (France), avec une méthodologie similaire à celle utilisée dans cette thèse. Les flux annuels en AMPA d'origine agricole (amont de station d'épuration) sont estimés à environ 19,2 g/j, tandis que les flux attribués à la station d'épuration étudiée sont d'environ 21,9 g/j (soit 53 % du total), faisant de la station d'épuration la principale source d'AMPA dans la rivière. Cette étude démontre également que les flux d'AMPA issus des eaux pluviales sont inférieurs à 1 000 g/an, alors qu'il s'agit de la principale source de glyphosate (3 à 7 000 g/an). Les flux d'AMPA sortants de station d'épuration mesurés par Dufour et al. (2018) sont comparables aux flux mesurés lors de cette étude (d'un ordre de 1,6 à 3,8 fois plus), malgré un contexte régional différent (région viticole avec utilisation massive du glyphosate ; La Jeunesse et al., 2015).

Résultats et discussion

La station d'épuration étudiée (Betton) dispose d'une capacité nominale de 40 000 équivalents habitants, les quantités réelles traitées sont d'environ 30k équivalents habitants/jour en 2016 et 19k équivalents habitants/jour en 2017. Les études sur les eaux résiduaires dans différents contextes français ont permis d'observer que l'AMPA est omniprésent et traverse les stations d'épuration, pour être rejeté dans les rivières, sauf dans les rares cas où la station est équipée de traitements d'affinage (Besnault et al., 2015; Botta et al., 2012; Dufour et al., 2018a). Sur la base de ces informations, l'hypothèse est faite que les rejets de stations d'épuration locales, vis-à-vis de l'AMPA sont similaires à ce qui a pu être observé en France.

Dès lors, considérant d'une part que le bassin versant de la Vilaine dispose d'une capacité totale d'environ 1,6 millions d'équivalents et d'autre part l'importance des flux d'AMPA présents dans les eaux résiduaires traitées (de l'ordre de 10 g/j), alors il est possible d'en conclure que les stations d'épuration représentent une source majeure d'AMPA dans les cours d'eau du bassin versant de la Vilaine.

Au niveau de l'usine de potabilisation de Férel, l'AMPA représente l'une des principales contaminations, avec de C1 à C6 des concentrations de 0,36 - 0,58 - 0,44 - 0,32 - 0,67 - <LQ (0,50 µg/L). Une diminution des concentrations en AMPA est observée au fil de la Vilaine, mais il représente néanmoins la première molécule dans le flux total d'herbicides et sous-produits mesurés à l'usine de Férel lors des campagnes C2, C3 et C5 (voir ANNEXE XII).

Enfin, les sous-bassins à forte pression urbaine (nord du bassin versant de la vilaine) où l'AMPA est présent aux plus fortes concentrations sont également des sous-bassins à forte implantation ferroviaire (EN1 à EN8). L'influence du désherbage des voies ferrées sur la pollution des cours d'eau reste méconnue dans cet environnement imperméabilisé (Torstensson et al., 2005), et il est impossible à ce stade, de distinguer les flux d'AMPA d'origine ferroviaire, urbain ou encore agricole sur le bassin versant de la vilaine.

3.5.3. Conclusion intermédiaire

Cette partie portant sur les origines du glyphosate et de l'AMPA dans le bassin versant de la Vilaine a permis de déterminer les niveaux de contamination des eaux usées brutes et traitées d'une station d'épuration, ainsi que l'influence du rejet dans le cours d'eau récepteur. L'AMPA est quantifié toute l'année dans les effluents bruts, mais ses concentrations sont à leur maximum en fin d'été et à leur minimum au printemps lorsque le glyphosate n'a pas encore été dégradé. Le glyphosate, quant-à-lui,

Résultats et discussion

suit une temporalité différente dans les effluents bruts, où il est présent seulement au printemps et en été. Ce constat est similaire à ce qui a pu être observé dans les eaux naturelles, également dans ce travail, rendant impossible l'identification des sources du glyphosate (désherbage urbain/agricole). L'AMPA est majoritairement issu des détergents phosphonates toute l'année sauf l'été, où il semble que ce soit la dégradation du glyphosate qui contribue à l'augmentation importante des concentrations et flux d'AMPA dans les effluents bruts. La contribution de la station d'épuration aux niveaux d'AMPA dans le cours d'eau récepteur est majoritaire en été et dans une moindre mesure en automne (sec).

La pollution diffuse liée au lessivage des sols agricoles existe toute l'année dans les cours d'eau, les flux d'AMPA maximum sont cependant atteints lors des périodes pluvieuses où l'AMPA est entraîné vers les eaux de surface. Ce sont également les périodes où les stations d'épuration contribuent le moins au flux d'AMPA (printemps/hiver dans ce travail). Chaque activité ou installation a donc une saisonnalité où elle devient source majoritaire de l'AMPA. A ce titre, une approche globale comprenant les usages agricoles de glyphosate et les détergents dans les stations d'épuration serait à envisager pour réduire la présence et la concentration de l'AMPA dans les ressources en eau de surface.

3.6. Herbicides et sous-produits sur les filières de potabilisation du bassin versant et bilan des essais d'ozonation

Cette partie présente les résultats obtenus lors de la surveillance de deux usines de potabilisation, puis les résultats de l'ozonation du MESA.

3.6.1. Etat des lieux des herbicides et leurs sous-produits dans les eaux destinées à la consommation humaine

Les concentrations des herbicides étudiés ont été suivies dans 2 ressources, une en eau de surface et une en eau souterraine, ainsi que dans les eaux traitées des usines de potabilisation exploitant ces ressources.

Le premier site étudié, l'usine de Lillion, exploite les eaux de la nappe alluviale de la Vilaine pour la production d'eau potable et le second site, l'usine de Férel, utilise les eaux de la Vilaine.

La Figure 59 présente les concentrations en herbicides et sous-produits mesurées lors des campagnes C1 à C6. Tout d'abord, les sous-produits du diuron (DCPU, DCPMU, 3,4-DCA), le métazachlore, le MTZ OXA, l'alachlore et l'ALA OXA n'ont pas été quantifiés dans les 2 ressources. Indépendamment des campagnes, l'eau de nappe est contaminée par un mélange de 4 molécules : l'AMPA, le MESA, le MOXA, l'ALA ESA et le MTZ ESA. Leur concentration varie de 0,02 µg/L à 0,7 µg/L. Les molécules mères de ces composés n'ont pas été quantifiées, à l'exception du métolachlore lors des campagnes d'étiage C1 et C2. Ces campagnes correspondent à la période d'utilisation de l'herbicide mais sont aussi propice à la concentration des polluants dans l'eau.

Pour rappel les composés retrouvés dans les eaux de surface prélevées à la station EN4 située au-dessus de cette nappe sont l'AMPA (C_{moyenne} 1,50 µg/L), le MESA (C_{moyenne} 0,13 µg/L), le glyphosate (C_{moyenne} ,11 µg/L), l'ALA ESA (C_{moyenne} 0,05 µg/L), le MTZ ESA (C_{moyenne} 0,05 µg/L), le MOXA (C_{moyenne} 0,04 µg/L), et le diuron (C_{moyenne} 0,03 µg/L). En dépit des effets de filtre du sol qui permettent de retenir ou de dégrader une partie des micropolluants (Hildebrandt et al., 2008; Katagi, 2013), la ressource souterraine est polluée par une partie des herbicides et sous-produits de l'eau de surface en équilibre avec elle.

La contamination des eaux souterraines varie selon les campagnes et les puits échantillonnés mais ne dépasse pas une concentration totale de 0,35 µg/L pour les 4 molécules (C4). Par exemple, lors de C1 le puits 2 présente une concentration en métolachlore de 0,17 µg/L, tandis que ce composé est

absent des autres puits. Le même constat peut être fait sur le puits 4 qui montre des traces de diuron lors des 5 campagnes (0,05 µg/L). Les formes ESA des chloroacétamides sont présentes près du seuil de quantification (0,02 µg/L) dans tous les puits durant toutes les campagnes sauf C4 où les concentrations des formes ESA sont nettement plus élevées (jusqu'à 0,2 µg/L pour le MTZ ESA). L'existence d'écoulements préférentiels dans le sol peut mener localement au transport des chloroacétamides vers les eaux souterraines d'après Rose et al. (2018) ; il n'est cependant pas possible de confirmer cette hypothèse sans une connaissance approfondie de la géologie du champ captant.

Le recharge de la nappe a eu lieu le mois précédent la campagne C4 d'après les niveaux piézométriques de la nappe (ADES, 2019). Lors de cette période, l'eau de la nappe est donc influencée par la Vilaine, permettant le transfert dans l'eau de nappe du MESA, de l'ALA ESA, du MTZ ESA, de l'AMPA, du métolachlore et du diuron.

Le glyphosate n'apparaît dans les eaux souterraines que lors de la campagne C5 (Novembre 2017), alors qu'il est absent des eaux de surface à cette période. D'après Vereecken (2005), la migration du glyphosate à travers le sol est un phénomène lent et mineur, il est donc possible que ce soit la résultante du glyphosate présent les mois précédents qui est détectée lors de C5.

Les eaux traitées de l'usine de Férel ont été échantillonnées lors des campagnes C2 à C6. Les formes ESA du métolachlore et du métazachlore ainsi que le MOXA γ sont quantifiées dans toutes les campagnes entre 0,02 et 0,11 µg/L. L'AMPA est également présent dans les eaux traitées lors des campagnes C3, C4 et C5 avec un maximum de 0,16 µg/L en C3. Le glyphosate n'est présent dans l'eau traitée que lors de la campagne C5 à une concentration de 0,04 µg/L. Enfin, le métolachlore apparaît une seule fois dans l'eau traitée lors de la campagne d'été C2 avec une concentration de 0,17 µg/L. Ces composés sont retrouvés dans les eaux traitées en dépit des différentes étapes de traitement présentes sur l'usine (clarification, ozonation, filtres à charbon actif en grain et chloration). Certains auteurs ont déjà constaté que l'AMPA, le MESA, le MOXA, et le métolachlore pouvaient traverser la filière de traitement (voir également la partie 1.4.2) :

- La clarification permet d'éliminer 30 à 98 % du glyphosate et de l'AMPA selon les auteurs et les conditions d'exploitation (pH, dose et type de coagulant, teneur en matière organique...) (Jönsson et al., 2013; Mohsen Nourouzi et al., 2012; Silva et al., 2018). Cette étape n'est cependant pas adaptée au traitement des chloroacétamides tels que le métolachlore et ses sous-produits, comme le rapportent Hladik et al. (2005), avec moins de 10 % d'abattement.
- La filtration sur charbon actif en grain est un procédé destiné à l'élimination des micropolluants. Les performances sur le métolachlore sont comprises entre 30 et 100 %

Résultats et discussion

selon l'âge et la qualité du charbon utilisé comme l'on démontré Gustafson et al. (2003) lors d'une étude sur 175 usines de potabilisation. Stackelberg et al. (2007) quant à eux ont éliminé 100 % du métolachlore de concentration 0,05 µg/L dans la ressource lors de l'étape de filtration sur charbon actif en grains (91 cm de charbon bitumeux, temps de contact 1,5 à 3 minutes).

- Le MESA et le MOXA sont difficilement adsorbables avec respectivement 31-41 % et 27-45 % d'élimination d'après Gustafson et al. (2003) qui ont compilé les performances de 175 filières différentes. La faible adsorption du MESA peut être expliquée par son caractère extrêmement hydrophile (Rose et al., 2018), c'est aussi vrai dans une moindre mesure pour le MOXA. Il en va de même pour le glyphosate et l'AMPA qui sont peu ou pas adsorbés : 0-22 % et 0-31 % respectivement, d'après Jönsson et al. (2013). Aucune donnée concernant l'adsorption du MTZ ESA n'a pu être recueillie.
- L'ozonation du métolachlore atteint 50 à 70 % d'abattement selon les conditions d'ozonation (Boucherie et al., 2010; Hladik et al., 2005; Ormad et al., 2008). Ce traitement permet également d'éliminer 79 % du MESA et du MOXA dans des conditions réelles de traitement observées par Verstraeten et al. (2002) : 1,5 mgO₃/L avec un temps de contact variant de 12 à 32 minutes.
- Dans le cas du glyphosate et de l'AMPA, l'ozone est très performant et permet d'atteindre au minimum 88 % d'élimination sur ces deux composés (Boucherie et al., 2010; Jönsson et al., 2013). Les procédés d'oxydation sont particulièrement efficaces sur le glyphosate et l'AMPA, car Brosillon et al. (2006) ont démontré que la chloration en conditions réelles (glyphosate 10⁻⁴ à 10⁻² M soit 0,02 - 2 µg/L ; 24 h sans lumière, ration hypochlorite de sodium/glyphosate de 1 à 200) suffisait à éliminer jusqu'à 2 µg/L de glyphosate ainsi que ses sous-produits.

Les procédés existants sont donc efficaces, et leur succession ne peut qu'augmenter l'efficacité globale de la potabilisation. Cependant de nombreux auteurs ont démontré que les herbicides et leurs sous-produits sont quantifiés dans les eaux potables quels que soient les traitements (voir le paragraphe 1.5.1 Occurrence dans les eaux potables). La situation générale en France est similaire, car la surveillance réglementaire a mis en évidence de fréquents dépassements du seuil de 0,1 µg/L pour le métolachlore, le MESA, l'ALA ESA et l'AMPA dans les eaux de consommation humaine, quel que soit le contexte et la ressource (Ministère de de la Santé, 2015).

Comme il a été démontré au début de cette partie, l'eau souterraine traitée n'est pas non plus exempte de contamination, malgré la présence d'une filtration sur charbon actif en grain et d'une chloration. L'AMPA, le MESA, le MOXA, l'ALA ESA et le MTZ ESA sont retrouvés dans l'eau potable à diverses périodes avec des concentrations respectives de :

Résultats et discussion

- 0,02 à 0,04 µg/L (AMPA)
- 0,02 à 0,08 µg/L (MESA)
- <LQ – 0,02 µg/L (MOXA)
- 0,02 à 0,04 µg/L (ALA ESA)
- 0,02 à 0,20 µg/L (MTZ ESA)

De manière générale la ressource d'eau de surface est plus contaminée que l'eau de nappe, avec un total des concentrations en herbicides et métabolites compris entre 0,96 et 1,72 µg/L pour l'eau de surface et de 0,06 à 0,35 µg/L pour l'eau de nappe. Le maximum des concentrations dans l'eau traitée est atteint lors de la campagne C4 en mai 2017, représentative de la période d'usage des herbicides pour laquelle les chloroacétamides (sous-produits comme molécule mère) sont les principaux composés présents. La littérature confirme que les ressources de nappe sont quantitativement moins contaminées que les eaux de surface, par le glyphosate, l'AMPA, et les chloroacétamides (Battaglin et al., 2014; Hladik et al., 2008; Scribner et al., 2007; Struger et al., 2008; Van Stempvoort et al., 2016).

Résultats et discussion

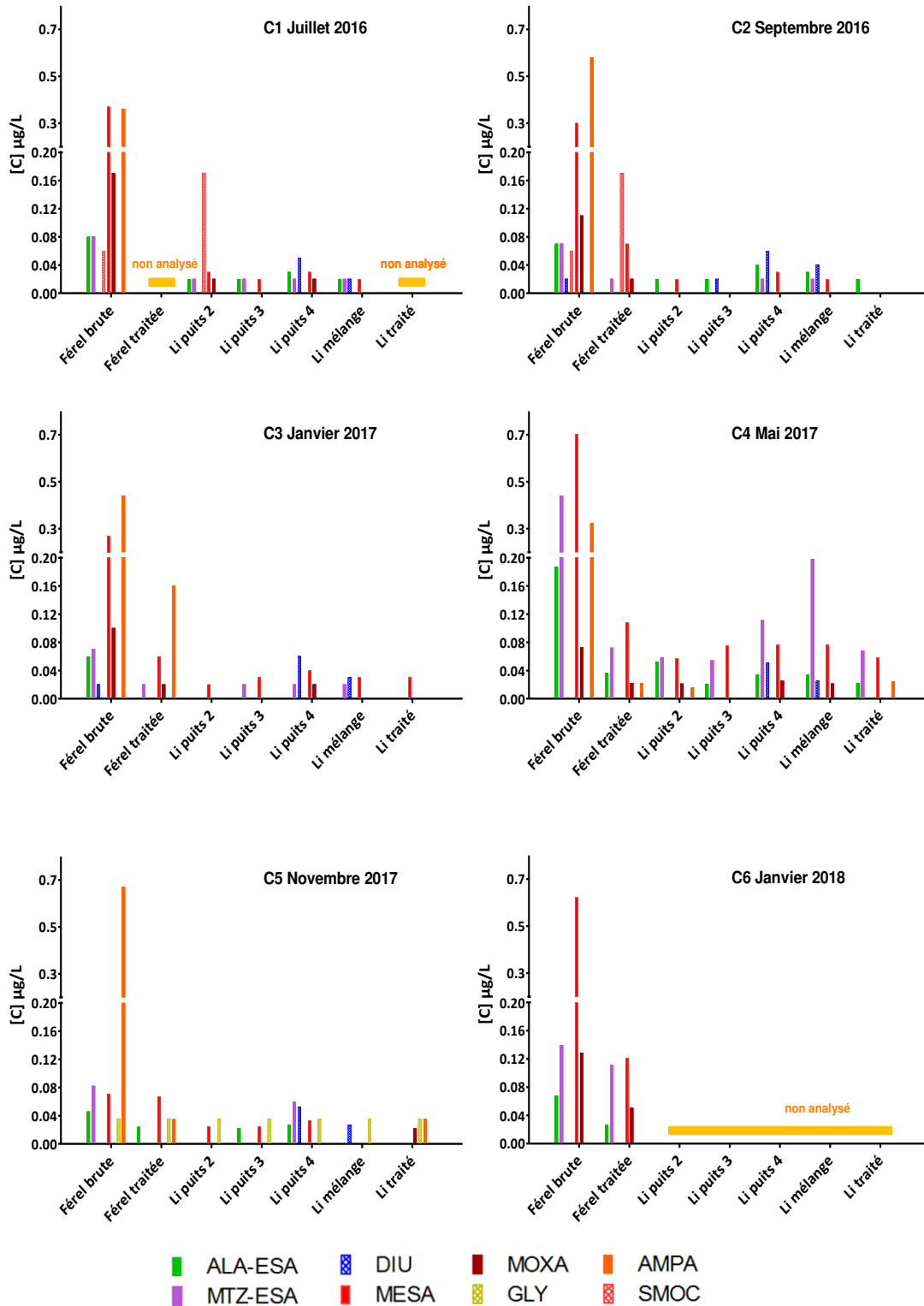


Figure 59 : Contamination des eaux brutes et traitées des usines de Férel (eau de surface) et Lillian (eau souterraine).

Résultats et discussion

Concernant les micropolluants, les concentrations maximales autorisées par la réglementation sont de 2 µg/L pour chaque substance et 5 µg/L pour la somme des substances dans les eaux brutes puis, de 0,1 µg/L pour chaque substance et 0,5 µg/L pour la somme des substances dans les eaux traitées destinées à la consommation humaine (JORF, 2007b). Aucun dépassement de la limite réglementaire n'a été mesuré sur les ressources brutes et sur l'eau souterraine traitée. En revanche 4 dépassements du seuil réglementaire, de 0,11 à 0,17 µg/L, ont été recensés dans l'eau de surface traitée destinée à la consommation humaine.

Afin d'évaluer le risque sanitaire induit par les herbicides et sous-produits quantifiés dans l'eau traitée, les concentrations recensées sont comparées avec les valeurs toxicologiques de référence (VTR) et les valeurs sanitaires maximales (V_{max}) élaborées par l'ANSES. Les VTR sont des indices toxicologiques qui sont comparés à aux données d'exposition des populations, pour qualifier ou quantifier un risque vis-à-vis de la santé humaine. Les VTR sont élaborées à partir des données sur le mode d'action toxicologique de substances telles que la reprotoxicité ou le caractère cancérigène (la plupart du temps à partir d'expérimentations sur des animaux). Les VTR sont utilisées pour fixer les seuils réglementaires d'exposition par divers modes, tels que l'alimentation, l'eau de boisson, l'air. Les V_{max} correspondent à une concentration maximale admissible pour une molécule dans un aliment ou dans le cas présent dans l'eau. Le dépassement induit un retrait des produits de consommation concernés. Dans le cas de l'eau potable, l'Agence Régionale de Santé informe la population de la situation, et distribue des bouteilles d'eau minérale aux populations concernées.

Tableau 42 : Valeurs toxicologiques de référence et valeurs sanitaires maximales admissibles dans les eaux de consommation humaine pour les composés étudiés.

Composé	VTR (mg/kg p.c./j)	VTR _{calc} (mg/j)		V _{max} (µg/L)	[Eau traitée] (µg/L)	Masse induite par l'eau de boisson (mg)	Réf.
		♀	♂				
SMOC	0,00358	0,23	0,28	10	<LQ – 0,06	0,00012	(ANSES, 2017)
MTZ	0,08	5,04	6,16	240	< LQ		(ANSES, 2016)
MTZ ESA	0,08	5,04	6,16	240	<LQ – 0,11	0,00022	
GLY et AMPA (somme)	0,3	18,90	23,10	900	<LQ – 0,16	0,00032	(ANSES, 2007)
DIU	0,007	0,44	0,54	21	< LQ		
ALA ESA	0,0157	0,99	1,21	50	<LQ – 0,04	0,00008	(ANSES, 2014a)
ALA OXA	0,0157	0,99	1,21	50	<LQ		
MESA	0,17	10,71	13,09	510	<LQ – 0,12	0,00024	
MOXA	0,17	10,71	13,09	510	<LQ – 0,05	0,00010	

D'après le Tableau 42 les quantités de métolachlore, MESA et MTZ ESA dans l'eau traitée sont très inférieures aux V_{\max} . Des VTR ont été calculées à partir des concentrations relevées dans l'eau traitée de l'usine de Férel afin de les comparer aux VTR recommandées. D'après ces données, les concentrations recensées ne présentent pas de préoccupation sanitaire liée à ces substances.

3.6.2. Résultats des essais d'ozonation du métolachlore ESA (MESA)

3.6.2.1. Dégradation du MESA

La dégradation du MESA par l'ozone dans l'eau a été étudiée, afin d'évaluer l'efficacité du traitement, la cinétique de dégradation du MESA, et d'identifier les sous-produits d'oxydation. Les doses d'ozone recensées dans le Tableau 43 correspondent à la quantité d'ozone gazeux introduite dans le réacteur, la quantité réelle d'ozone dissoute dans l'eau étant calculée à partir des concentrations d'ozone gazeux et dissous résiduels en fin d'expérience.

Dans un premier temps, l'efficacité de la dégradation du MESA par l'ozone est décrite dans les diverses conditions expérimentales appliquées (Tableau 43). Les trois premières séries d'expérimentations ont permis de rechercher la dose nécessaire d'ozone pour dégrader 5 à 100 % du MESA. La dégradation du MESA obtenue varie de 8 à 97 % pour des doses d'ozone de $0,16 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ (soit $1,6 \text{ gO}_3 \cdot \text{min}/\text{m}^3$; 10 minutes de temps de contact) et $10,86 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ (soit $217,2 \text{ gO}_3 \cdot \text{min}/\text{m}^3$; 20 minutes de temps de contact) respectivement. Ces expérimentations ont également permis d'observer (en vue d'identification) les sous-produits d'oxydation du MESA en spectrométrie de masse (infusion) et d'optimiser les conditions analytiques pour leur suivi lors des expérimentations suivantes.

Les deux échantillons de la série 4 permettent d'améliorer les conditions d'analyses des sous-produits en multipliant par 100 la teneur en MESA initiale, de 10 à 1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$. En effet l'analyse par infusion-MS avec seulement 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ initialement, ne permet pas de fragmenter les sous-produits du MESA, et empêchait donc leur identification par la suite.

Une dégradation de 8 et 9 % est atteinte avec des doses de $6,50 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ et $3,08 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ pour un temps de contact de 25 min. Ces expériences avaient pour but à la fois d'améliorer l'analyse du MESA et de ses sous-produits, il était également nécessaire de dégrader le MESA pour créer des sous-produits sans le faire disparaître. La dose aurait cependant pu être augmentée afin de créer plus encore de sous-produits.

Résultats et discussion

Lors de la série 5, l'objectif était de purifier l'échantillon d'eau ozoné et neutralisé au thiosulfate de sodium et d'abaisser le seuil de détection des sous-produits précédemment observés en spectrométrie de masse. Pour ce faire une purification et préconcentration par extraction sur phase solide a été réalisée sur tous les échantillons. L'élimination du thiosulfate de sodium utilisé pour neutraliser l'ozone en fin d'expérience est réussie par cette préparation de l'échantillon. Le signal observé en infusion-MS est en conséquence de meilleure qualité et de nouveaux pics (potentiellement des sous-produits du MESA) sont désormais visibles sur le spectre de masse (voir ANNEXE XV). Certains pics nouvellement créés ont été attribués au matériau de la cartouche OASIS HLB 500 mg (Waters®) et écartés de la sélection des ions candidats. L'analyse du MESA n'a pas été effectuée sur cette série.

Les séries 6 et 7 ont permis de suivre à la fois la dégradation du MESA et la création de sous-produits au cours du temps à deux doses d'ozone distinctes, $3,1 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ et $21,15 \text{ gO}_3/\text{m}^3$. La dégradation atteinte dans ces séries va de 9 à 100 %, la dégradation totale étant atteinte avec la dose d'ozone de $21,15 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ et un temps de contact de 70 minutes. La différence de concentration initiale entre les séries 6 et 7 (théoriquement $1000 \text{ }\mu\text{g/L}$) est due à une erreur de préparation du blanc.

Résultats et discussion

Tableau 43 : Dégradation du MESA aux cours des 7 séries d'échantillons ozonés.

Série	1						2						3					4	
T _{eau} (°C)	21,7	21,6	21,4	21,4	21,2	21	17,7	17,8	16,4	17,8	16,1	12,5	25,6	25,4	24,4	23,9	24,1	26,0	25,2
[MESA] _{ini} (µg/L)	10						10						10					1 000	
T _{réaction} (min)	10	10	10	10	10	20	10	15	10	20	15	20	10	11	7	7	7	25	25
Dose O ₃ (g/m ³)	0,16	0,33	0,61	1,2	3,08	3,09	6,19	6,05	9,89	5,49	10	10,86	0,51	1,69	3,71	6,77	9,94	3,08	6,5
CT (gO ₃ .min/m ³)	1,6	3,3	6,1	12	30,8	61,8	61,9	90,75	98,9	109,8	150	217,2	5,1	18,59	25,97	47,39	69,58	77	162,5
[MESA] _{final} (µg/L)	9,2	4,6	4,3	5,8	3,6	4,2	0,29	0,33	0,3	0,34	0,51	0,27	8,4	6,56	6,76	4,9	1,65	905	915
% dégradation	8	54	57	42	64	58	97	97	97	97	95	97	16	44	32	51	84	9	8

Série	5				6				7				
T _{eau} (°C)	27,1	27,4	27,7	27,2	25,9	26,9	26,8	25,9	28	28,9	29	28,2	27,7
[MESA] _{ini} (µg/L)	1 000				1 060				630				
T _{réaction} (min)	15	30	45	60	10	40	55	70	10	25	40	55	70
Dose O ₃ (g/m ³)	20,33	20,3	20,52	20,89	3,07	3,1	3,1	3,07	21,01	20,45	20,48	21,03	21,15
CT (gO ₃ .min/m ³)	304,95	609	923,4	1253,4	30,7	124	170,5	214,9	210,1	511,25	819,2	1156,6 5	1480,5
[MESA] _{final} (µg/L)	NA	NA	NA	NA	960	759	396	275	300	14,4	18,2	24,6	0,3
% dégradation	-	-	-	-	9	28	63	74	48	98	97	96	100

Résultats et discussion

La température influence généralement positivement la vitesse de réaction (Acero et al., 2003), dans le cas présent aucune différence notable n'a pu être observée sur des séries similaires dont la température variait.

De Laat et al. (1996) ont démontré que l'oxydation des micropolluants par l'ozone est généralement assimilée à une réaction d'ordre 2. Ils l'ont aussi montré que pour le métolachlore –molécule mère du MESA. Dans le cas présent il n'a pas été possible de démontrer l'ordre 2, car les données obtenues ne répondent pas à l'équation :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$$

Avec :

k : la pente, constante cinétique de réaction

t : le temps

C : la concentration en réactif (ozone ou MESA en fonction ce qui doit être étudié)

C₀ : la concentration initiale en réactif (ozone ou MESA en fonction ce qui doit être étudié)

Les autres modèles cinétiques ont donc été appliqués aux données disponibles. Une cinétique d'ordre 1 vis-à-vis de l'ozone (l'ordre 1 correspond à une réaction où l'un des réactifs est en grand excès et sa concentration est constante) corrobore au modèle cinétique lors de l'expérience à 21 gO₃/m³, car il est possible de reporter les données graphiquement et d'obtenir une droite selon l'équation :

$$\ln [O_3] = -kt + \ln [O_3 \text{ initial}]$$

Dans ce cas, la constante cinétique k est égale à 0,0179 µmol/L/min.

Les données obtenues lors de l'expérience à 3,1 gO₃/m³ ne corroborent qu'avec un modèle de cinétique d'ordre 0 pour le MESA, qui répond donc à l'équation :

$$V = -\frac{dC}{dt}$$

La loi de vitesse est intégrée :

$$C_0 - C = kt$$

En portant sur un graphique la concentration en MESA fonction du temps (Figure 60), l'obtention d'une droite de pente k confirme l'ordre 0. Les pentes obtenues dans ce travail sont de k = 0,04 µmol/L/min pour la dose 3,1 gO₃/m³ et k = 0,085 µmol/L/min pour la dose 21 gO₃/m³.

Résultats et discussion

L'ordre 0 est indiqué lorsque la réaction n'est pas dépendante des concentrations en réactifs, ce sont généralement des réactions dont la vitesse est limitée par la présence d'un catalyseur. Or dans le cas actuel les espèces en présence et leur mode de contact (libre dans l'eau) suggèrent que modéliser la réaction par un ordre 0 correspondant à un autre mode de contact en conditions limitantes est peu crédible.

De plus la littérature infirme cette hypothèse, en démontrant l'ordre 2 pour des composés de la famille des chloroacétamides tels que le métolachlore molécule mère du MESA (Acero et al., 2003; De Laat et al., 1996; Mathon et al., 2016). Ce constat remet en question la démarche expérimentale, et les méthodes de suivi mises en place au vu des résultats incohérents obtenus. La méthodologie appliquée, à savoir un suivi de plusieurs réacteurs indépendants dont l'eau est oxydée par l'ozone gazeux devra être révisée ou modifiée, pour parvenir à étudier plus précisément la dégradation du MESA par l'ozone. Hu et al. (2017) ont étudié avec succès la dégradation du sucralose dans l'eau avec un bullage d'ozone directement dans les réacteurs indépendants en batch, selon une méthodologie similaire à celle utilisée ici. Cette méthode a l'avantage de réduire les risques de pertes d'oxydant (plus de prélèvement à la seringue), et de forcer le contact entre le gaz et la phase liquide où se trouve la molécule à oxyder.

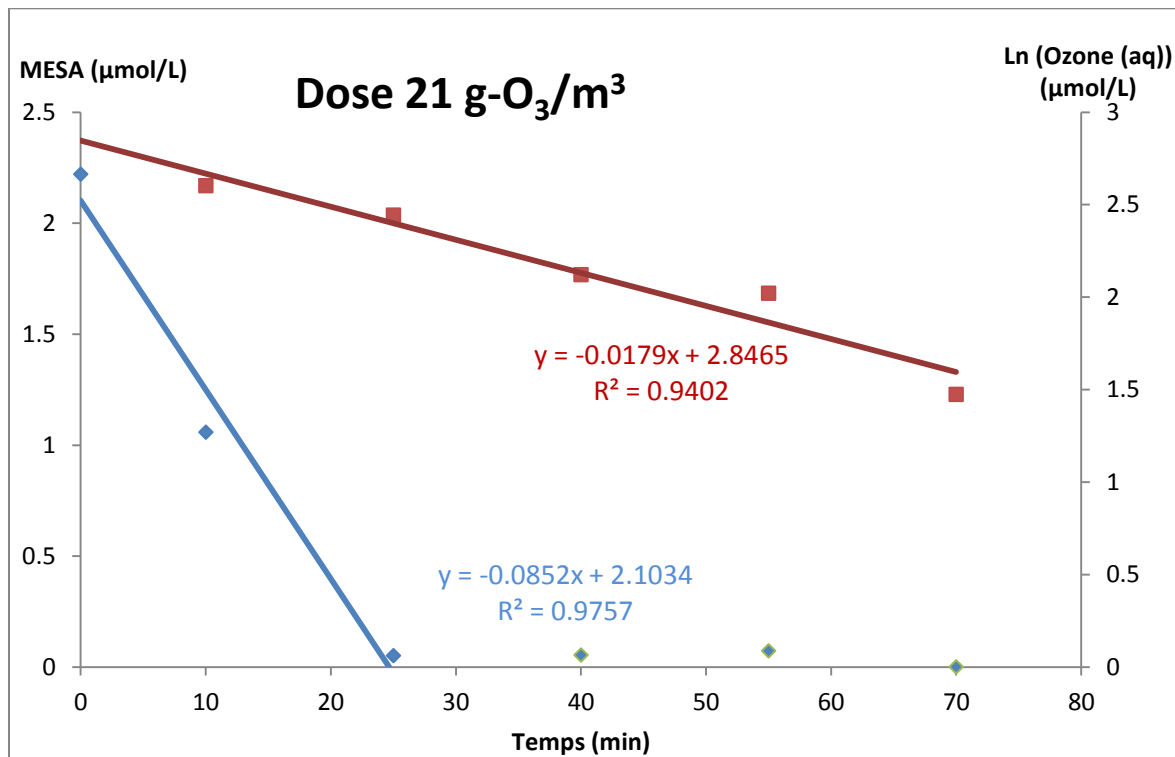
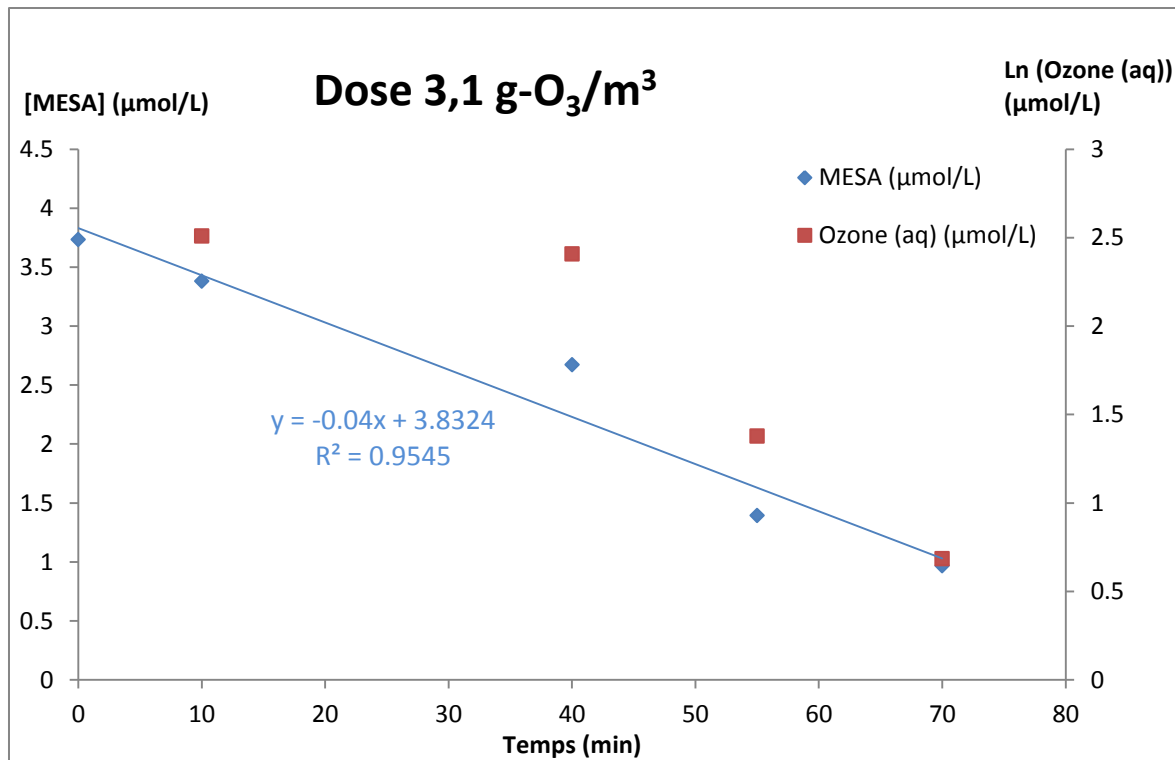


Figure 60 : Evolution temporelle de la concentration en MESA et en ozone dissous dans le mélange réactionnel, pour les deux doses suivies.

3.6.2.2. Recherche et identification des sous-produits

La recherche des sous-produits d'ozonation du MESA a été effectuée par le laboratoire CRMPO, associé à ce travail pour son expertise dans le domaine de l'analyse structurale de composés à l'état de traces. La partie qui suit s'appuie sur le rapport d'analyses fourni par le laboratoire partenaire et disponible en ANNEXE XV, pour expliquer les évolutions qualitatives des sous-produits du MESA, leur formule brute et leur structure.

Tout d'abord, une analyse du MESA pur en spectrométrie de masse en infusion directe a été réalisée en modes positif et négatif. Seuls les spectres en mode négatif ont été exploitables (Figure 61) et ont permis d'identifier la présence majoritaire de l'ion $[M-H]^-$ à m/z 328. Les conditions analytiques menant à ce spectre sont les suivantes :

- Ionisation Electrospray négatif (2 – 2,5kV)
- Température du capillaire 300 °C
- Temps d'analyse 2 minutes

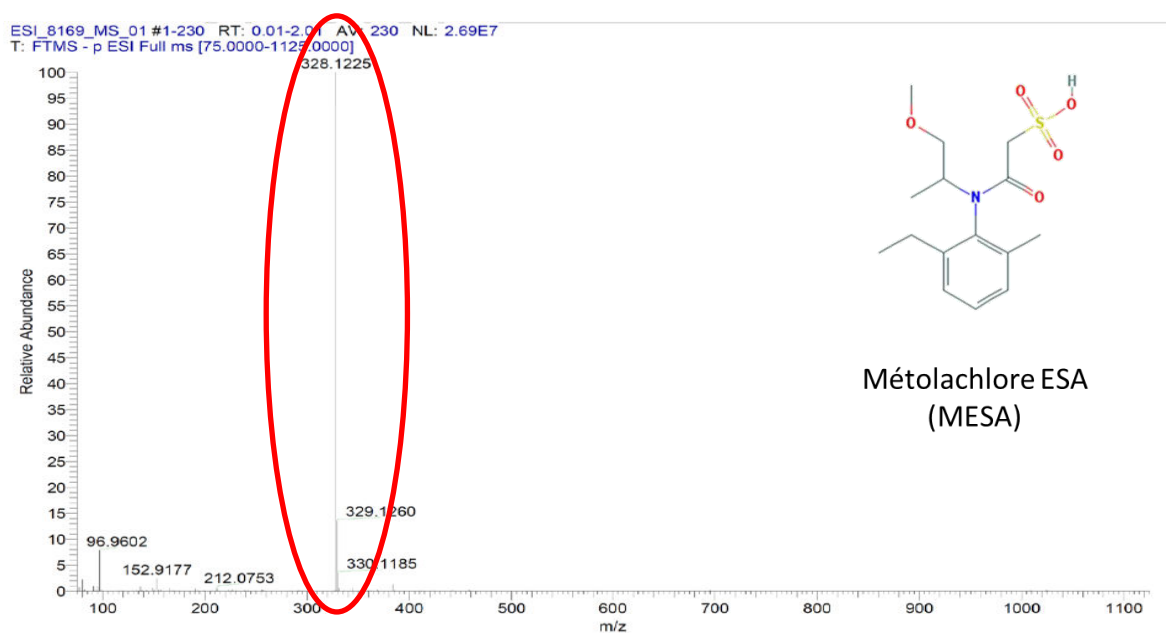


Figure 61 : Spectre MS du MESA pur en mode Electrospray négatif. Source : CRMPO.

Les principaux ions fragments obtenus (énergie de collision = 39 eV) pour l'ion m/z 328 $[M-H]^-$ sont présentés dans le Tableau 44. Les trois fragments les plus caractéristiques du MESA sont m/z 328 ; 121 et 80 correspondants respectivement à des groupes $C_{15}H_{22}NO_5S$ (perte d'un hydrogène par le MESA) ; C_2HO_4S (probable perte de la fonction $-CO-SO_3H$ fixée sur l'azote du MESA) ; et O_3S .

Tableau 44 : Principaux ions fragments du spectre MSMS de l'ion $[M-H]^-$ m/z 328. Les ions fragments les plus intenses sont en rouge.

m/z	m/z mesuré	m/z théorique	Erreur (ppm)	Formule brute
328	328,1229	328,1224	2	$C_{15}H_{22}NO_5S$
296	296,0967	296,0962	2	$C_{14}H_{18}NO_4S$
256	256,0652	256,0649	1	$C_{11}H_{14}NO_4S$
206	206,1554	206,1550	2	$C_{13}H_{20}NO$
192	192,0341	192,0336	3	$C_6H_{10}NO_4S$
174	174,1291	174,1288	2	$C_{12}H_{16}N$
158	158,0978	158,0975	2	$C_{11}H_{12}N$
135	135,0819	135,0815	0	$C_9H_{11}O$
121	120,9604	120,9601	2	C_2HO_4S
80	79,9576	79,9574	3	O_3S
77	76,9705	76,9703	3	CHO_2S

La fragmentation du MESA a ensuite été étudiée afin de valider sa structure et ses principaux ions fragments à partir de l'ion m/z 328 $[M-H]^-$. Dans un premier temps, seuls les ions dont la partie décimale est cohérente avec celle du MESA ont été retenus comme métabolites potentiels. Les formules brutes sont générées en considérant d'une part la parité des ions observés et d'autre part des ions de type $[M-H]^-$. Les formules brutes indiquées ici sont les plus cohérentes et ont été établies en considérant les hypothèses suivantes : $C_{0-120}/$; $H_{0-240}/$ $N_{0-5}/$ $O_{0-12}/$ $S_{0-2}/$ $Na_{0-2}/$ K_{0-2} .

Résultats et discussion

Tableau 45 : Liste de potentiels métabolites du MESA. Les ions les plus significatifs sont en rouge.

m/z	Formule brute	Masse exacte
111	CH ₃ O ₄ S	110,9758
121	C ₇ H ₅ O ₂	121,0295
256	C ₁₁ H ₁₄ NO ₄ S	256,0649
270	C ₁₁ H ₁₂ NO ₅ S	270,0442
277	C ₁₄ H ₂₉ O ₃ S	277,1843
293	C ₁₇ H ₂₅ O ₄	293,1758
296	C ₁₄ H ₁₈ NO ₄ S	296,0962
297	C ₁₆ H ₂₅ O ₃ S	297,153
298	C ₁₄ H ₂₀ NO ₄ S	298,1119
300	C ₁₃ H ₁₈ NO ₅ S	300,0911
309	C ₁₇ H ₂₅ O ₅	309,1707
311	C ₁₇ H ₂₇ O ₃ S	311,1686
312	C ₁₄ H ₁₈ NO ₅ S	312,0911
314	C ₁₄ H ₂₀ NO ₅ S	314,1068
318	C ₁₃ H ₂₀ NO ₆ S	318,1017
325	C ₁₈ H ₂₉ O ₃ S	325,1843
326	C ₁₄ H ₁₆ NO ₆ S	326,0704
334	C ₁₃ H ₂₀ NO ₇ S	334,0966
336	C ₁₂ H ₁₈ NO ₈ S	336,0759
339	C ₁₉ H ₃₁ O ₃ S	339,1999
342	C ₁₅ H ₂₀ NO ₆ S	342,1017
344	C ₁₅ H ₂₂ NO ₆ S	344,1173
348	C ₁₃ H ₁₈ NO ₈ S	348,0759
350	C ₁₃ H ₂₀ NO ₈ S	350,0915
356	C ₁₅ H ₁₈ NO ₇ S	356,0809
358	C ₁₅ H ₂₀ NO ₇ S	358,0966
360	C ₁₅ H ₂₂ NO ₇ S	360,1122
364	C ₁₄ H ₂₂ NO ₈ S	364,1072
365	C ₁₃ H ₁₀ O ₇ S	365,0548

Cette liste de métabolites est obtenue à partir de la série 5 (voir 3.6.2), avec des échantillons purifiés par phase extraction sur phase solide.

Afin de valider la structure des métabolites les plus intenses, à savoir m/z 342, m/z 348, m/z 356 et m/z 364 une étude de fragmentation a été réalisée sur ces ions (cf. spectres 25-27 du rapport CRMPO en ANNEXE XV). L'ion m/z 111 a également été analysé en MSMS. Une variation très importante de son intensité relative était en effet observée dans la série 1, cet ion pourrait également être considéré comme un candidat supplémentaire.

Résultats et discussion

Les principaux ions fragments obtenus (avec une énergie de collision de 39 eV) pour l'ion m/z 342 $[M-H]^-$ sont indiqués dans le Tableau 46.

Tableau 46 : Principaux ions fragments du spectre MSMS de l'ion $[M_2-H]^-$ m/z 342. Les ions fragments les plus intenses sont en rouge.

m/z	Ion	m/z mesuré	m/z théorique	Erreur (ppm)	Formule brute
342	$[M_2-H]^-$	342,1029	342,1017	4	$C_{15}H_{20}NO_6S$
270		270,0448	270,0441	3	$C_{11}H_{12}NO_5S$
262	$[M_2-SO_3-H]^-$	262,1454	262,1449	2	$C_{15}H_{20}NO_3$
252		252,0344	252,0336	3	$C_{11}H_{10}NO_4S$
230		230,1194	230,1187	3	$C_{14}H_{16}NO_2$
220		220,1352	220,1343	4	$C_{13}H_{18}NO_2$
192		192,0344	192,0336	4	$C_6H_{10}NO_4S$
170		170,0982	170,0975	4	$C_{12}H_{12}N$
149		149,0613	149,0608	3	$C_9H_9O_2$
121		120,9607	120,9601	5	C_2HO_4S
120		119,9766	119,9761	4	$C_2H_2NO_3S$
119		118,9688	118,9683	4	C_2HNO_3S
95		94,9813	94,9808	5	CH_3O_3S
80	$[SO_3]^-$	79,9577	79,9574	4	O_3S
77		76,9706	76,9703	4	CHO_2S

Une seule structure a pu être proposée ci-dessous pour le métabolite M_2 de formule brute $C_{15}H_{21}NO_6S$ (Figure 62). Cette formule est la plus pertinente, elle est partiellement validée par le spectre MS/MS.

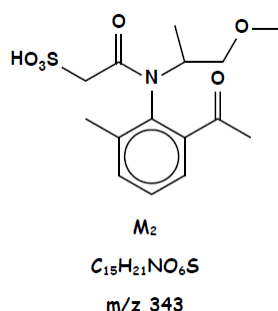


Figure 62 : Formule proposée pour le métabolite M_2 .

Cette formule n'est pas recensée dans les bases de données de l'IUPAC, et du NCBI - National Center for Biotechnology Information ou centre américain pour les informations biotechnologiques (PubChem, 2019), ce qui veut également dire qu'aucun composé commercialisé présente cette structure.

Résultats et discussion

Les structures des autres ions candidats n'ont pas pu être identifiées mais leur fractionnement a été réalisé. Seul l'ion de m/z 356 dispose d'une intensité suffisante pour en détecter les fragments, en conséquence la fragmentation de cet ion candidat sera la seule présentée par la suite (Tableau 47). L'apparition de deux fragments à m/z 244 et 158 indique une fragmentation différente du métabolite M2 (et donc une structure différente). Les deux fragments de m/z 121 et 80 sont néanmoins communs aux deux molécules, indiquant que pour le composé de m/z 356, la réaction chimique a eu lieu sur une autre fonction que le groupe C₂HO₄S porté par l'azote du MESA.

Tableau 47 : Principaux ions fragments du spectre MSMS de l'ion [M₂-H]⁻ m/z 356. Les ions fragments les plus intenses sont en rouge.

m/z	Ion	m/z mesuré	m/z théorique	Erreur (ppm)	Formule brute
356	[M ₂ -H] ⁻	356,084	356,0809	9	C ₁₅ H ₁₈ NO ₇ S
324	[M ₂ -CH ₃ OH-H] ⁻	324,057	324,0547	7	C ₁₄ H ₁₄ NO ₆ S
280		280,0667	280,0649	6	C ₁₃ H ₁₄ NO ₄ S
252		252,0351	252,0336	6	C ₁₁ H ₁₀ NO ₄ S
244		244,0995	244,0979	7	C ₁₄ H ₁₄ NO ₃
236		236,0401	236,0387	6	C ₁₁ H ₁₀ NO ₃ S
206		206,0141	206,0129	6	C ₆ H ₁₀ NO ₅ S
191		190,9906	190,9894	6	C ₅ H ₅ NO ₅ S
163		163,0411	163,0401	6	C ₉ H ₇ O ₃
158		158,0986	158,0975	6	C ₁₁ H ₁₂ N
149		149,0616	149,0608	5	C ₉ H ₉ O ₂
139		138,9715	138,9707	6	C ₂ H ₃ O ₅ S
121		120,9609	120,9601	7	C ₂ HO ₄ S
119		118,969	118,9683	6	C ₂ HNO ₃ S
95		94,9814	94,9808	6	CH ₃ O ₃ S
92		92,1428			
87		87,0093	87,0088	6	C ₃ H ₃ O ₃
81	[HSO ₃] ⁻	80,9657	80,9652	6	HO ₃ S
80	[SO ₃] ⁻	79,9579	79,9574	6	O ₃ S
77		76,9707	76,9703	5	CHO ₂ S

En parallèle du suivi de dégradation du MESA, une partie des sous-produits d'intérêts identifiés a pu être suivi (qualitativement) lors de l'analyse quantitative du MESA par LC-MS/MS. Il s'agit des ions fragments de m/z 342 ; 356 ; 350 ; 318 ; 328 et 111. Les composés inconnus de m/z 328 et 111 n'ont pas été détectés lors des séries d'expérimentations 6 et 7, tandis que les quatre autres sous-produits ont été détectés et suivis dans tous les échantillons analysés. L'évolution du signal mesuré est présentée dans les Figure 63 à Figure 66 ; les transitions caractéristiques de chaque molécule ont été suivies. En l'absence d'identification formelle de ces composés et de standard analytique, il est

Résultats et discussion

seulement possible d'observer qualitativement leur évolution au cours du temps, aucune quantification n'est possible à ce stade de la recherche.

L'apparition de quatre sous-produits (ions candidats) est simultanée dans les deux expérimentations, qui sont pour l'une en conditions d'ozonation similaires aux doses employées dans les traitements de potabilisation ($3,1 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ d'eau), et pour l'autre au maximum de la quantité d'ozone que l'on peut obtenir dans les conditions en présence avec un générateur BMT 862N et une seringue Hamilton de 100 mL (soit $21 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ d'eau). Les ions candidats de m/z 342 ; 350 ; 356 ; 318 suivent tous un le même comportement au cours du temps lors des expérimentations. Pour la dose de $3,1 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ d'eau, le signal des quatre ions candidats présents dans le blanc de manipulation augmente jusqu'à 70 minutes de réaction (durée maximale de l'expérience). Pour la dose de $21 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ d'eau, le signal des ions candidats de m/z 342 et 318 (appelés ici SPD1 et 6) augmente rapidement jusqu'à 10 minutes de réaction puis diminue entre 10 et 25 minutes de réaction pour disparaître à 70 minutes.

Le SPD 4 a un profil différent, son signal augmente aussi rapidement lors des dix premières minutes de réaction, puis continue d'augmenter avec une faible pente jusqu'à 40 minutes, où dès lors il commence à disparaître pour ne plus être détecté à 70 minutes. Le SPD 5 présente un comportement similaire, mais sa disparition débute plus tôt, à 25 minutes réaction.

Cette évolution des 4 sous-produits détectés montre que les 4 molécules sont des intermédiaires réactionnels formés par la dégradation du MESA, probablement selon plusieurs voies oxydatives, qui sont ensuite eux même dégradés par l'ozone lorsque le MESA est complètement dégradé.

Trois des quatre ions candidats présentent une m/z supérieure à l'ion caractéristique du MESA (m/z 328), ce qui permet d'émettre l'hypothèse que des recombinaisons ou des ajouts d'oxygène ont lieu sur le MESA lors de l'oxydation. C'est particulièrement probable dans le cas de l'ion de m/z 342 qui montre une différence de m/z de 16 correspondant au possible ajout d'un atome d'oxygène sur le MESA.

Enfin ces ions candidats partagent les transitions (fragments) m/z 80 et 121, ce qui indique qu'ils sont composés pour partie des mêmes structures chimiques, et donc que la décomposition du MESA mène à des intermédiaires de réaction communs lors de sa fragmentation. D'après l'analyse de fragmentation, le fragment de m/z 80 est un groupement O_3S et le fragment de m/z 121 est un groupement $\text{C}_2\text{HO}_4\text{S}$.

Le MESA se fragmente en perdant tout ou partie de la fonction $\text{C}_2\text{HO}_4\text{S}$ présente sur son atome d'azote (voir la structure du MESA en Figure 61), ce qui suggère que l'ozone et les radicaux hydroxyles ne ciblent pas cette partie de la molécule. Il est d'ailleurs possible de le voir sur le

Résultats et discussion

métabolite M2, qui conserve la fonction C_2HO_4S mais se voit ajouter une cétone sur le groupement éthyle en position ortho de la molécule de MESA.

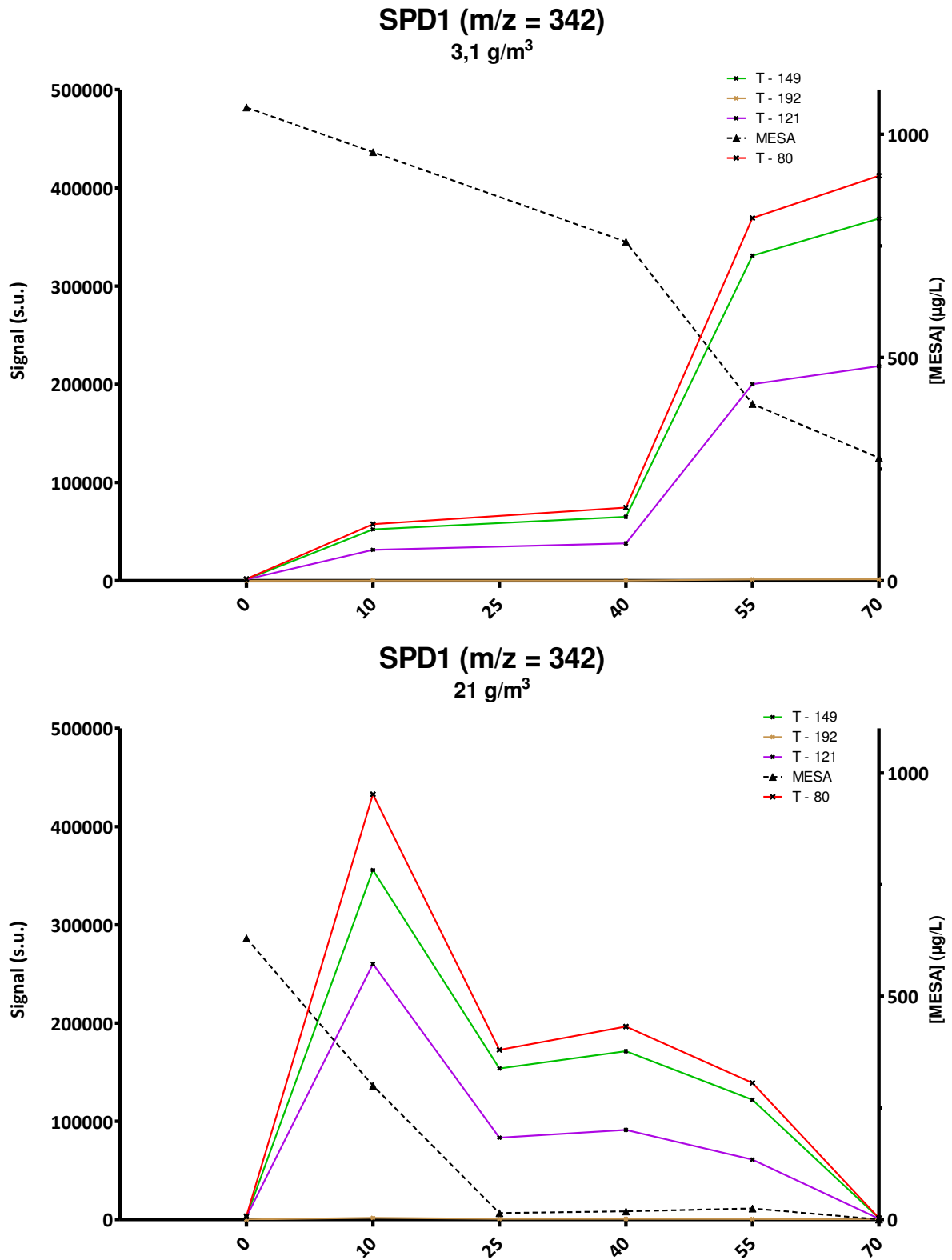


Figure 63 : Evolution du MESA(en µg/L) et de son sous-produit de m/z 342 (en signal), sous l'action de l'ozone, aux doses 3,1 g/m³ et 21 g/m³.

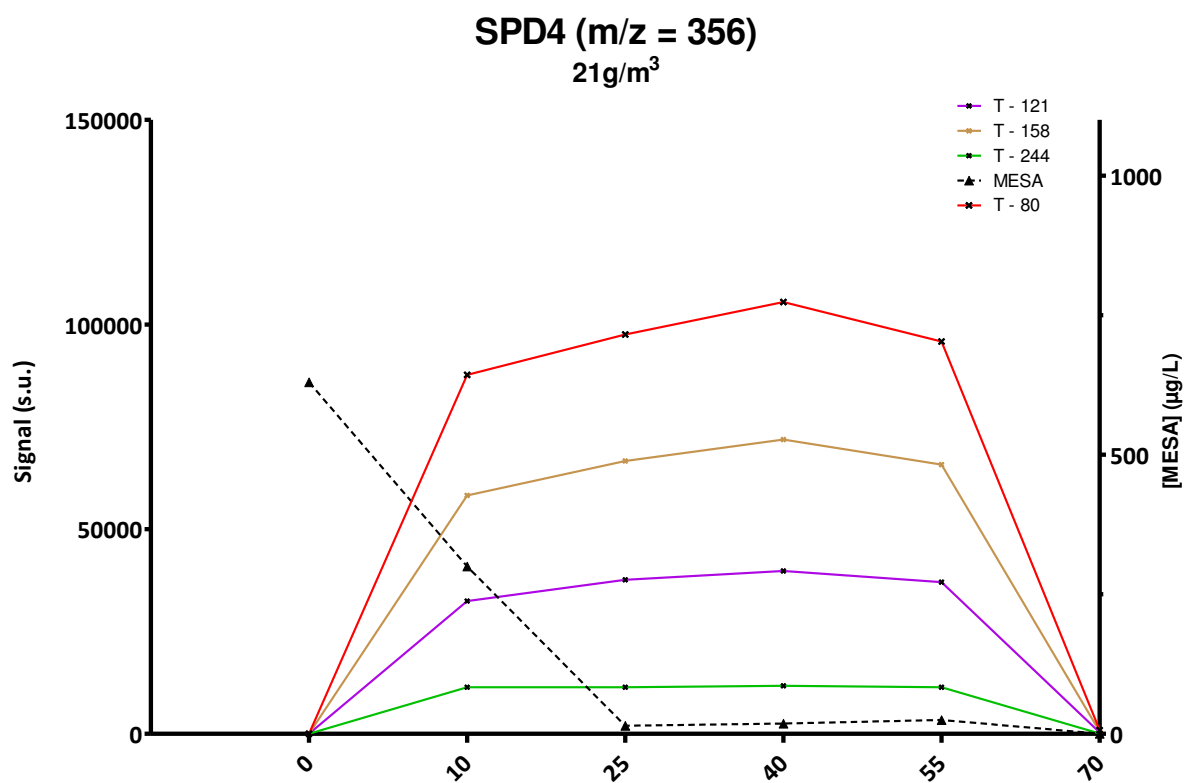
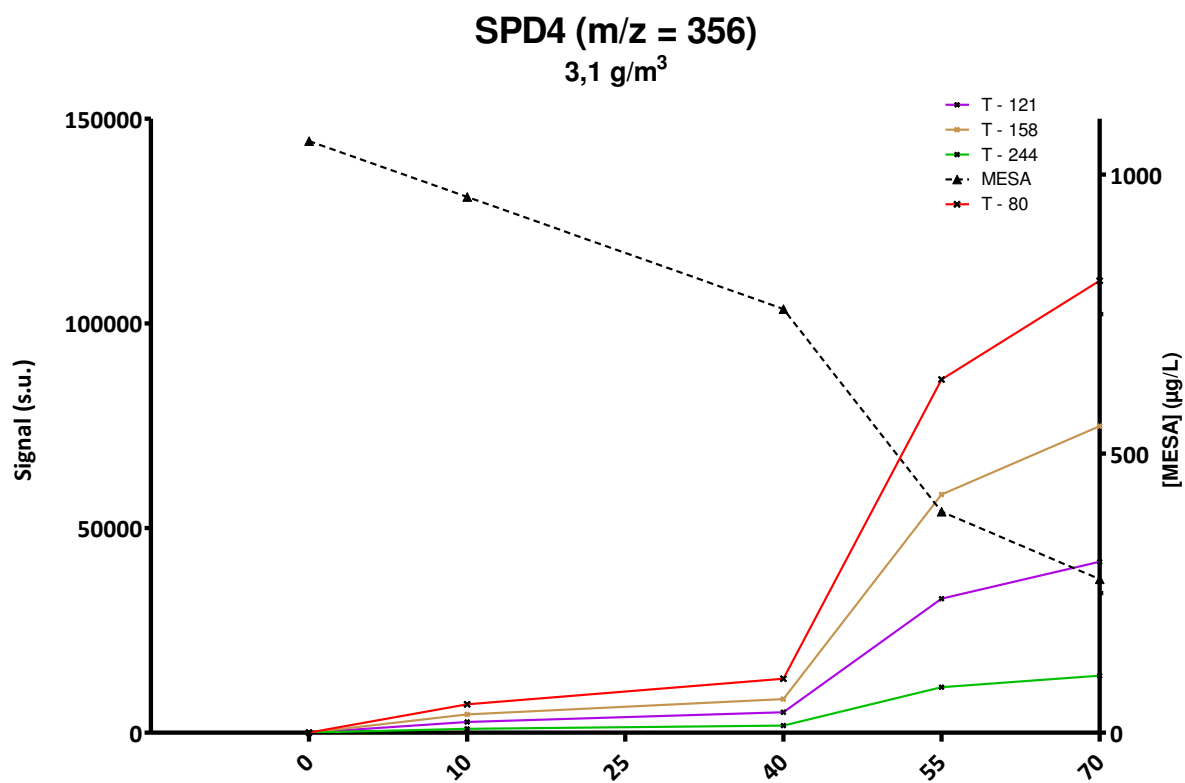


Figure 64 : Evolution du MESA(en µg/L) et de son sous-produit de m/z 356 (en signal), sous l'action de l'ozone, aux doses 3,1 g/m³ et 21 g/m³.

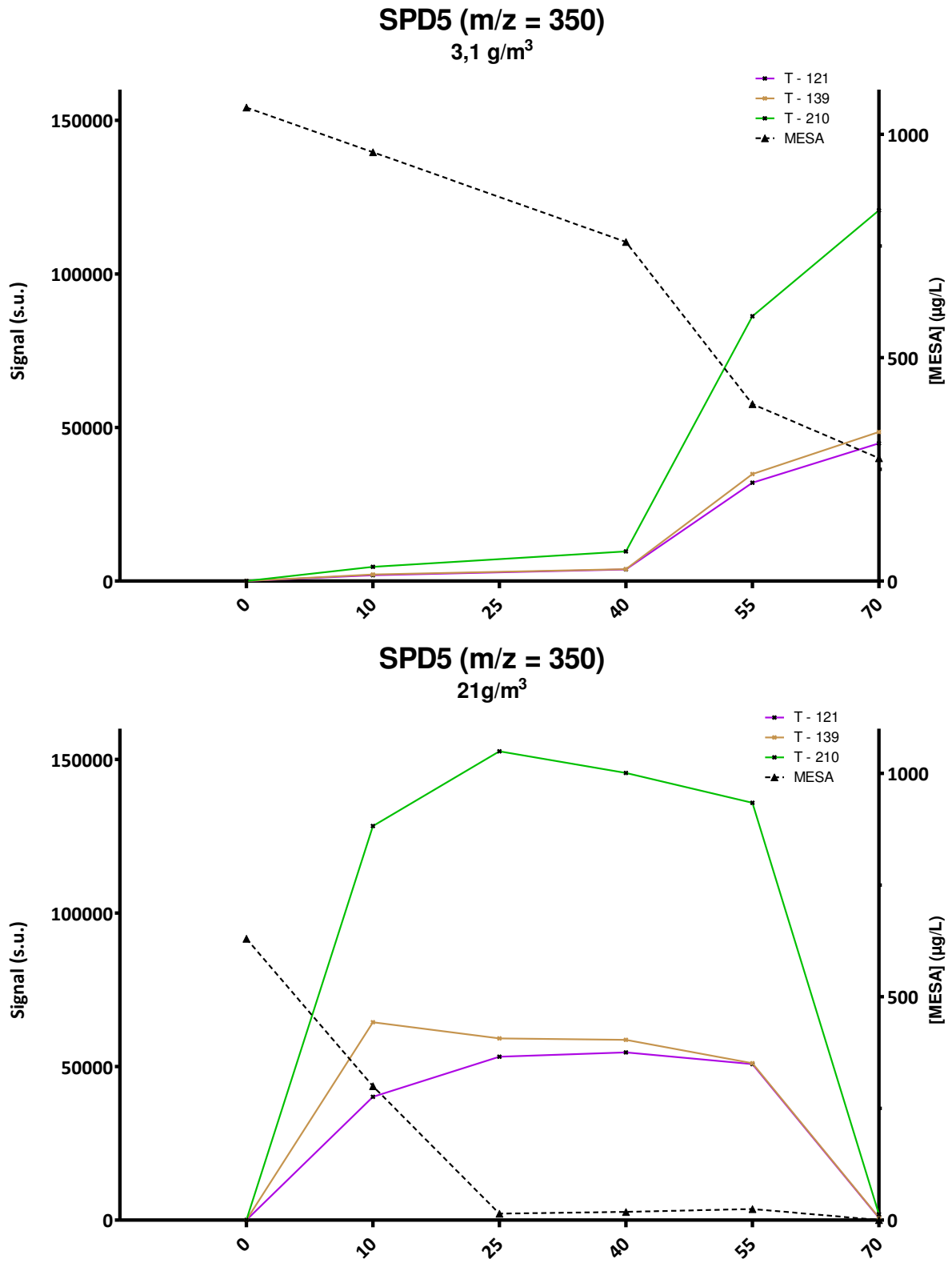


Figure 65 : Evolution du MESA(en µg/L) et de son sous-produit de m/z 350 (en signal), sous l'action de l'ozone, aux doses 3,1 g/m³ et 21 g/m³.

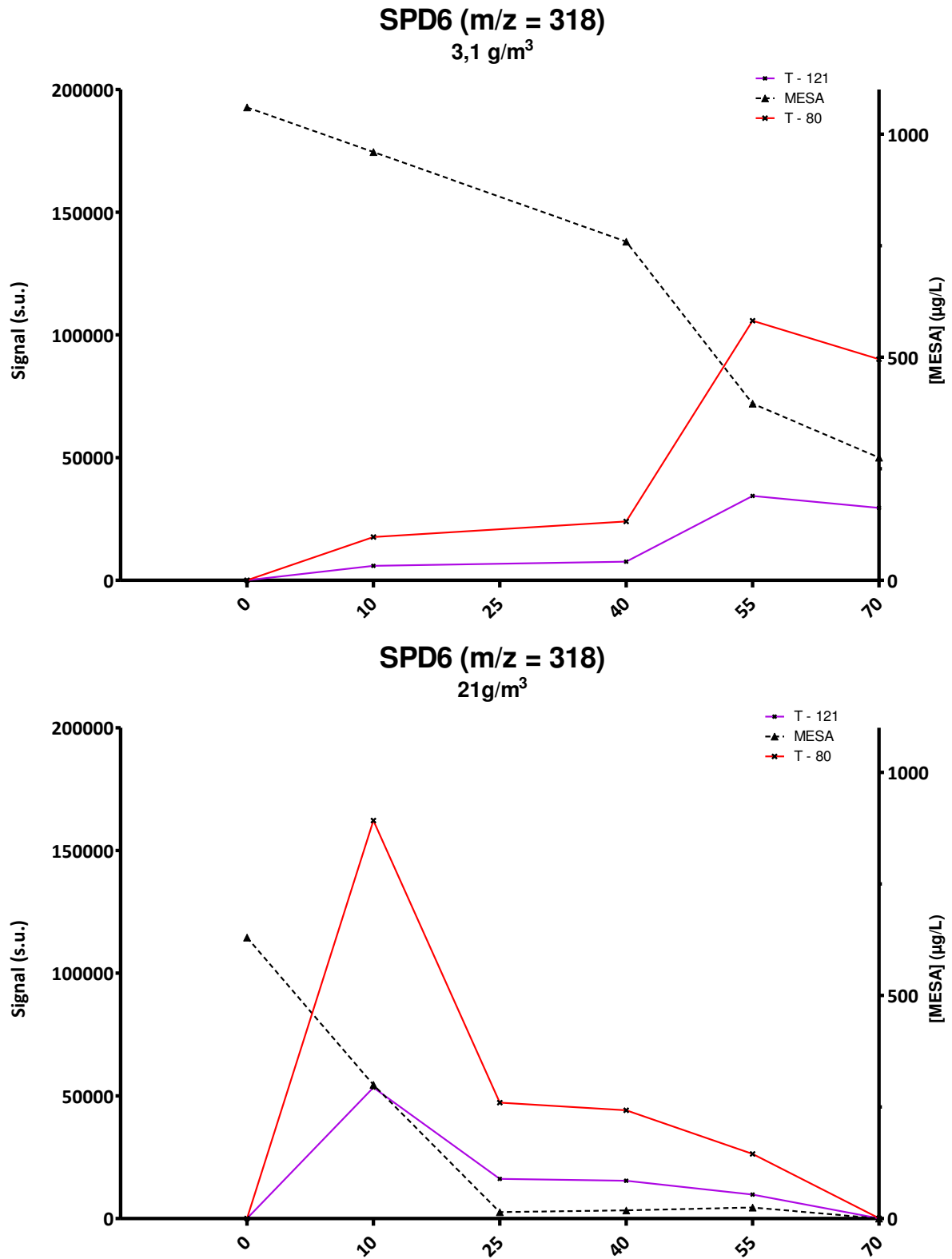


Figure 66 : Evolution du MESA(en µg/L) et de son sous-produit de m/z 318 (en signal), sous l'action de l'ozone, aux doses 3,1 g/m3 et 21 g/m3.

Conclusion et perspectives

Ces travaux de thèse avaient pour objectifs de cartographier les activités susceptibles d'entraîner une pollution par les herbicides et leurs sous-produits, puis d'évaluer la contamination du bassin versant de la Vilaine en herbicides et sous-produits d'herbicides, et d'étudier leurs variations spatiales et saisonnières. A partir de l'acquisition de ces informations préliminaires, ce travail visait à déterminer les conditions favorables à la présence d'herbicides et de sous-produits dans les eaux de surface.

Un second volet avait pour but de suivre les eaux résiduaires brutes et traitées d'une station d'épuration pilote, afin d'évaluer d'une part la contribution de l'installation dans le flux d'AMPA (acide aminométhylphosphonique) d'un cours d'eau, et d'autre part les origines de l'AMPA dans les eaux résiduaires (glyphosate ou détergents).

Enfin ce travail avait pour objet d'explorer l'ozonation d'un sous-produit d'herbicide (le métolachlore ESA ou MESA) en étudiant à la fois la dégradation du MESA et la création de sous-produits d'oxydation.

Toutes ces étapes concordent à un objectif principal : améliorer la protection des ressources en eaux de surface vis-à-vis des herbicides et de leurs sous-produits dans le but d'améliorer la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine. Dans le cas présent, il s'agit plus particulièrement, de l'eau de la Vilaine utilisée par l'usine de potabilisation Férel à l'extrême aval du bassin versant, d'une capacité de production de 100 000 m³/j.

Cartographie et acquisition des données

La cartographie du bassin versant a été réalisée à partir de l'implantation des cours d'eaux, des stations d'épuration, des zones imperméabilisées, des voies ferrées, des surfaces cultivées, des surfaces en fourrage-pâturage et des forêts. Cette cartographie a permis de montrer que le nord du bassin versant avec l'agglomération Rennaise est la zone la plus urbanisée, et où la pression liée aux rejets d'eaux résiduaires traitées est la plus importante. Les parties sud et ouest (bassin versant de l'Oust) sont des zones à dominante agricole prononcée, où la pression des stations d'épuration est minimale. Ce travail a également permis de souligner le parcours commun de la Vilaine et de sa nappe alluviale, qui s'étend du sud de Rennes à l'amont de Redon.

Pour les eaux naturelles et potables, ce sont six campagnes concernant 19 stations de mesures (13 eaux superficielles, 2 eaux de consommation humaine et 4 eaux souterraines) qui ont fait l'objet de

Conclusion et perspectives

prélèvements et d'analyses lors de périodes hydroclimatiques différentes. Une stratégie d'échantillonnage a été définie afin d'identifier les facteurs et les zones impactant potentiellement sur la concentration des herbicides et de leurs sous-produits.

La liste des composés d'intérêt a été établie en tenant compte des données historiques d'occurrence, de la tendance à former des sous-produits stables dans l'environnement, de la toxicité connue des molécules, et de la possibilité de les analyser. Ce sont au final 5 herbicides et 10 sous-produits qui ont été retenus.

Pour les eaux résiduaires, quatre campagnes de suivi et d'analyse du glyphosate et de l'AMPA dans les eaux brutes et traitées de la station d'épuration de Betton ont été réalisées (64 échantillons), sur la base de bilans de 24 h. Ces suivis ont été complétés par le prélèvement et l'analyse des eaux de l'Ille (cours d'eau récepteur) en amont et aval du rejet de station d'épuration (8 échantillons).

Enfin 32 expériences d'ozonation du MESA ont été menées sur une matrice eau potable, les sous-produits ont été suivis et partiellement identifiés.

Evolution de la contamination et variations spatiales et saisonnières

La contamination du bassin versant par les herbicides est faible, y compris lors des périodes de désherbage (printemps et été). Le glyphosate et le métolachlore sont les seuls herbicides quantifiés, avec des concentrations respectives ne dépassant pas 0,6 et 0,06 µg/L. Le diuron, qui fut un herbicide mais est désormais limité aux usages biocides, est présent plus fréquemment que le glyphosate et le métolachlore dans l'eau, à de très faibles concentrations proches de sa limite de quantification (0,02 µg/L).

Les résultats ont permis de mettre en évidence l'ubiquité de deux sous-produits d'herbicides, le MESA et l'AMPA pour les stations échantillonnées. Leurs concentrations sont également importantes, l'AMPA étant fréquemment quantifié au-delà de 1 µg/L, le MESA dans une moindre mesure, dépasse fréquemment 0,4 µg/L. Parmi les autres sous-produits, seuls l'alachlore ESA et le métazachlore ESA ont été régulièrement quantifiés dans l'eau. Les conditions environnementales de ce bassin sont donc favorables à la création et l'export vers l'eau de surface des formes ESA des chloroacétamides.

L'analyse statistique par matrices de corrélations a mis en évidence l'association de l'AMPA aux indicateurs urbains tels que le diuron, la conductivité, l'ammonium et les formes du phosphore. De plus, l'AMPA a été associé à la matière organique dans l'eau sous ses formes totales et dissoutes, mais également à la fluorescence de la matière organique dissoute (fDOM), paramètre obtenu par

Conclusion et perspectives

une mesure directe à l'aide d'une sonde. Ceci pourrait, à l'avenir, constituer une piste pour établir une méthode de détection rapide des eaux susceptibles d'être contaminées par de fortes concentrations en AMPA.

Par ailleurs, les matrices de corrélations ont mis en évidence le lien fort des sous-produits de chloroacétamides entre eux (MESA, alachlore ESA, métazachlore ESA), mais aussi avec les nitrates, ce qui sous-entend un usage commun des herbicides métolachlore et métazachlore (l'alachlore est interdit depuis 2008 mais ses résidus sont toujours présents), puis un export commun des sous-produits créés depuis les sols agricoles.

L'établissement de clusters par classification ascendante hiérarchique a permis d'identifier trois groupes de stations dont l'influence est similaire, et ce, durant toutes les campagnes. Les stations en aval direct de Rennes, ainsi que la station sur la Seiche, subissent des pressions urbaines liées à l'AMPA, à l'ammonium, au diuron, aux orthophosphates et au phosphore total. Les stations à l'aval du bassin versant, ainsi que la source de la Vilaine présentent des influences nettement agricoles, liées aux nutriments (nitrates) et aux sous-produits de chloroacétamides (issus d'herbicides à usage exclusivement agricole). Enfin, les stations en amont de Redon (Vilaine), sur le Meu, et en amont de Rennes (Vilaine) ont des influences changeantes en fonction des périodes. La qualité de l'eau du Meu et de la Vilaine en amont de Rennes est majoritairement influencée en périodes sèches par les rares précipitations, et en périodes humides par les rejets de stations d'épurations. La station en amont de Redon alterne entre les influences urbaines et agricoles, confirmant ainsi que l'autoépuration du fleuve constatée par Piel (2013) a lieu sur la portion de fleuve entre le sud de Rennes et l'amont de Redon. Sur ce parcours d'environ 50 km, des phénomènes de dégradation (photolyse), consommation (biomasse), rétention (stockage dans les sédiments) peuvent avoir lieu (Piel 2013). De plus, cette portion du fleuve est en équilibre avec la nappe alluviale de la Vilaine, ce qui peut aussi expliquer l'amélioration de la qualité de l'eau grâce à l'effet de filtration du sol.

La qualité globale de l'eau s'améliore en allant vers l'aval du bassin versant, cependant une pollution nouvelle par les sous-produits de chloroacétamides apparaît sur cette partie du bassin de la Vilaine. L'usine de potabilisation de Férel, qui se trouve à l'extrême aval de ce bassin, est donc exposée principalement à des pressions agricoles.

Les variations saisonnières de concentrations qui ont pu être observées décrivent plusieurs tendances en fonction des composés : l'AMPA atteint sa concentration maximale en été lors des étiages, ce qui correspond à la période où les stations d'épuration représentent un apport majeur dans le débit des cours d'eaux de la région. Il est présent toute l'année avec un minima au printemps, pourtant période de quantification et de détection maximale du glyphosate dont il est issu. Il faut

Conclusion et perspectives

cependant nuancer ce constat car, malgré les faibles concentrations d'AMPA en périodes de fortes précipitations, le flux d'AMPA est lui à son maximum, ce qui induit la présence d'une source agricole diffuse non négligeable.

Les sous-produits de chloroacétamides présentent des pics des concentrations lors des périodes pluvieuses. Dans cette étude, ces molécules ont en effet atteint leurs concentrations maximales au printemps, juste après l'usage de leur herbicide-mère et en janvier lors d'une période de crue. Ils sont détectés sans leur molécule-mère dans la plupart des échantillons, confirmant la dégradation rapide du métolachlore et du métazachlore. En conséquence, la qualité de la ressource de l'usine de Férel est mauvaise vis-à-vis de ces composés lors des périodes pluvieuses, mais elle reste, sur le bassin versant de la Vilaine, la zone la plus favorable au captage de l'eau de surface en vue de potabilisation.

Les traitements mis en place sur les deux usines étudiées (l'usine de Férel et la station de Lillion) sont efficaces pour éliminer la plus grande partie des herbicides et de leurs sous-produits, néanmoins des dépassements ponctuels de la limite réglementaire de 0,1 µg/L ont été observés pour l'AMPA, le métolachlore et ses sous-produits, ainsi que l'alachlore ESA et le métazachlore ESA.

L'AMPA et le glyphosate dans les eaux usées

L'AMPA et le glyphosate ont tous deux été quantifiés dans les eaux de la station d'épuration étudiée (Betton), mais avec une saisonnalité différente. Le glyphosate n'est présent dans les eaux usées brutes qu'en été et au printemps, c'est-à-dire lorsqu'il est utilisé pour le désherbage. L'AMPA est, quant-à-lui, présent en entrée de station d'épuration toute l'année, avec un minima au printemps, et un maxima en été. Il coexiste avec le glyphosate dans toutes les eaux brutes seulement en fin d'été. Il semble donc que le glyphosate utilisé au printemps ne soit pas encore dégradé en AMPA dans les sols urbains lorsque les eaux claires parasites le transportent jusqu'à la station d'épuration. En revanche, au cours de l'été (lorsque le glyphosate a été dégradé), l'augmentation massive des concentrations en AMPA dans les eaux brutes est due en majorité au lessivage des sols désherbés. Le reste de l'année, l'AMPA dans les eaux usées brutes est majoritairement issu des rejets domestiques-détergents phosphonates (périodes hivernales, automnales et printanières). La conséquence se mesure par les flux entrants d'AMPA, avec un maximum en été (≈ 66 g/j), et un minimum au printemps et en hiver (≈ 15 g/j-flux non significativement différents).

Conclusion et perspectives

Les performances d'élimination des filières d'épuration sont très variables, et peuvent même atteindre des abattements négatifs, ce qui est possible comme l'ont démontré Choubert et al. (2011) puis Campo et al. (2013). La dégradation des précurseurs de l'AMPA peut prendre place lors de la digestion biologique des boues, et ainsi libérer de l'AMPA et du glyphosate dans l'eau. L'étude des phosphonates et de l'AMPA simultanément, dans tous les compartiments des stations d'épuration, (eaux brutes, boues, eaux intermédiaires, eaux traitées) permettrait une vision plus précise des phénomènes liés à l'AMPA

Les flux sortants de la station d'épuration sont similaires lors des campagnes hivernales, automnales et estivales. Ils sont de l'ordre de 11 à 13 g d'AMPA par jour, en cohérence avec la littérature. Seule la campagne printanière a montré un flux d'AMPA sortant significativement inférieur aux autres campagnes (≈ 6 g/j), ce qui est aisément explicable par les faibles flux entrants d'AMPA lors de cette période.

L'impact de la station d'épuration sur le cours d'eau récepteur vis-à-vis de la pollution en AMPA a été estimé majeur lors des périodes de stress hydrique (été/automne ici), induisant une nette augmentation de la concentration en AMPA après l'exhaure ; tandis qu'il est négligeable lors des périodes printanières et hivernales.

L'ozonation du MESA

La dégradation du MESA par l'ozone dans l'eau potable s'est avérée efficace mais incomplète pour des doses classiques en traitement de l'eau. Aucune modélisation satisfaisante n'a pu être réalisée, pour accéder aux ordres de réactions et aux constantes cinétiques, remettant ainsi en question la méthodologie « en batch » appliquée. Quelques propositions d'amélioration de la méthode ont été faites.

Des sous-produits de dégradation aux profils similaires ont été détectés et suivis lors de la dégradation du MESA. L'évolution du signal mesuré indique que les composés suivis sont des intermédiaires réactionnels, qui sont aussi dégradés par l'ozone lorsque le MESA est consommé. Une structure a été proposée pour l'un de ces sous-produits mais elle n'est pas enregistrée dans les bases de données internationales, et par conséquent aucun standard analytique n'existe pour la quantifier. Par la suite, des recherches complémentaires pourraient identifier les autres sous-produits d'ozonation du MESA dans l'eau potable, puis une démarche de quantification de ces composés permettrait de discuter de leur pertinence (stabilité) dans les eaux de consommation humaine.

Autres Perspectives

En se basant sur les résultats de cette thèse, certaines perspectives peuvent être énoncées dans le but d'améliorer la protection de la ressource en eau. Tout d'abord, pour la molécule d'AMPA, il paraît pertinent d'acquérir des données concernant les rejets industriels (qui n'ont pas pu être étudiés dans cette thèse), comme les rejets de blanchisserie ou de laiteries, déjà connus comme source concentrée d'AMPA venant des détergents utilisés dans les processus de nettoyage. D'autre part, le suivi et l'analyse des phosphonates dans les eaux résiduelles paraît être la prochaine étape pour lever les incertitudes sur les sources de l'AMPA.

L'évolution législative pourrait également changer le contexte français, car l'interdiction de vente de pesticides aux particuliers au 1^{er} janvier 2019 devrait théoriquement réduire les quantités de glyphosate (donc d'AMPA en devenir) répandues sur les sols. C'est pourquoi des études complémentaires devront estimer les modifications induites par la nouvelle législation. De manière générale, la publication de résultats démontrant une éventuelle diminution des flux d'herbicides ou de sous-produits suite à une contrainte réglementaire serait un argument majeur pour encourager de nouvelles restrictions d'usages, qui se traduiraient nécessairement par la diminution de la pollution de l'eau.

Afin de mieux comprendre les évolutions spatiales et temporelles des herbicides et de leurs sous-produits dans l'eau de surface, la prise en compte d'autres compartiments de l'environnement devrait être envisagée (Fairbairn et al., 2016; Sonne et al., 2017). En effet, l'étude combinée des sédiments, des eaux de surfaces et des eaux de nappes en équilibre avec la rivière peut améliorer la compréhension du devenir des micropolluants. D'autre part, ce travail s'est basé sur des campagnes ponctuelles de mesures, il serait judicieux de compléter ce type de mesures par un échantillonnage passif (POCIS etc.) pour améliorer la représentativité des données.

Vis-à-vis des sous-produits de chloroacétamides, issus d'herbicides exclusivement utilisés en agriculture, une action concertée sur les sources semble difficile à mettre en œuvre de par la multiplicité des acteurs et des contextes. Cette fois, la solution semble plutôt se trouver du côté du traitement de l'eau, qui doit être adapté lors des périodes à risques (pluvieuses), mais il peut aussi être amélioré et complété comme nous avons tenté de le faire dans ce travail.

References

- Abdessalem, A.K., Oturan, N., Bellakhal, N., Dachraoui, M., Oturan, M.A., 2008. Remediation of Water Contaminated with Pesticides by Indirect Electrochemical Oxidation Process Electro-Fenton. *J. Adv. Oxid. Technol.* 11. doi:10.1515/jaots-2008-0212
- Accineli, C., Screpanti, C., Vicari, A., 2005. Influence of flooding on the degradation of linuron, isoproturon and metolachlor in soil. *Agron. Sustain. Dev.* doi:10.1088/1751-8113/44/8/085201
- Acero, J.L., Benitez, F.J., Real, F.J., Maya, C., 2003. Oxidation of Acetamide Herbicides in Natural Waters by Ozone and by the Combination of Ozone/Hydrogen Peroxide: Kinetic Study and Process Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 5762–5769. doi:10.1021/ie030229y
- ADES, 2019. Accès aux données - ADES [WWW Document]. URL <https://ades.eaufrance.fr/Recherche/Index/Piezometre> (accessed 4.26.19).
- AELB, 2018. Portail guide assainissement - Agence de l'eau Loire-Bretagne [WWW Document]. URL http://www.eau-loire-bretagne.fr/espace_documentaire/documents_en_ligne/guides_assainissement (accessed 11.18.18).
- AFNOR, 2014. NF ISO 16308 - Décembre 2014 [WWW Document]. URL <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-iso-16308/qualite-de-l-eau-determination-du-glyphosate-et-de-l-ampa-methode-par-chromatographie-en-phase-liquide-a-haute-performance-/article/809579/fa168731> (accessed 4.7.19).
- AFNOR, 2009. NF ISO 21458 - Février 2009 [WWW Document]. URL <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-iso-21458/qualite-de-l-eau-dosage-du-glyphosate-et-de-l-ampa-methode-par-chromatographie-liquide-a-haute-performance-clhp-et-detecti/article/698435/fa139001> (accessed 4.3.19).
- AFNOR, 2008. Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement FD T90-523-1 ; FD T90-523-2 et FD T90-523-3.
- Aga, D.S., Thurman, E.M., 2001. Formation and transport of the sulfonic acid metabolites of alachlor and metolachlor in soil. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2455–2460. doi:10.1021/es991264s
- Agency of Toxic Substance and Disease Registry, 2008. Public Health Assessment.
- Agnelli, A., Celi, L., Corti, G., Innocenti, A.D., Ugolini, F.C., 2002. THE CHANGES WITH DEPTH OF HUMIC AND FULVIC ACIDS EXTRACTED FROM THE FINE EARTH AND ROCK FRAGMENTS OF A FOREST SOIL 167, 524–538. doi:10.1097/01.ss.0000026970.27546.f9
- AGOSTINETTO, D., PERBONI, L.T., LANGARO, A.C., GOMES, J., FRAGA, D.S., FRANCO, J.J., 2016. Changes in Photosynthesis and Oxidative Stress in Wheat Plants Submitted to Herbicides Application. *Planta Daninha* 34, 1–9. doi:10.1590/S0100-83582016340100001
- Agreste Draaf, 2016. Agreste Bretagne Tableaux de l'agriculture bretonne.
- Agrestes, 2015. Mémento de la statistique agricole : Bretagne 2014.
- Al-Rajab, A.J., Schiavon, M., 2010. Degradation of ¹⁴C-glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in three agricultural soils. *J. Environ. Sci.* 22, 1374–1380. doi:10.1016/S1001-0742(09)60264-3

References

- Amalric, L., Baran, N., Coureau, C., Maingot, L., Buron, F., Routier, S., 2013. Analytical developments for 47 pesticides: first identification of neutral chloroacetanilide derivatives in French groundwater. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 93, 1660–1675. doi:10.1080/03067319.2013.853758
- Andreotti, G., Hou, L., Beane Freeman, L.E., Mahajan, R., Koutros, S., Coble, J., Lubin, J., Blair, A., Hoppin, J.A., Alavanja, M., 2010. Body mass index, agricultural pesticide use, and cancer incidence in the Agricultural Health Study cohort. *Cancer causes & Control* CCC 21, 1759–1775. doi:10.1007/s10552-010-9603-9
- Anjou Recherche, 2007. ELIMINATION DES PESTICIDES DANS LES CONCENTRATS MEMBRANAIRES Rapport final.
- ANSES, 2019. Avis de l'ANSES relatif à l'évaluation de la pertinence des métabolites de pesticides dans les eaux destinées à la consommation humaine.
- ANSES, 2018. Les produits biocides | Anses - Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail [WWW Document]. URL <https://www.anses.fr/fr/content/les-produits-biocides> (accessed 10.30.18).
- ANSES, 2017. (IV) AVIS [...] relatif à la détermination de valeurs sanitaires maximales (VMAX) pour différents pesticides et métabolites de pesticides dans l'eau destinée à la consommation humaine 33.
- ANSES, 2016. (III) AVIS [...] relatif à la détermination de valeurs sanitaires maximales (VMAX) pour différents pesticides et métabolites de pesticides dans l'eau destinée à la consommation humaine 33.
- ANSES, 2014a. Avis [...] relatif à la détermination de valeurs sanitaires maximales (VMAX) pour des acides sulfonique (ESA) et oxanilique (OXA) de l'alachlore et du métolachlore 33, 27–31.
- ANSES, 2014b. II AVIS relatif à la détermination de valeurs sanitaires maximales (VMAX) de pesticides ou métabolites de pesticides dans les eaux destinées à la consommation humaine 33, 1–12.
- ANSES, 2007. (I) AVIS [...] relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la limite de qualité des pesticides dans les eaux destinées à la consommation humaine 1–31.
- Aparicio, V.C., De Gerónimo, E., Marino, D., Primost, J., Carriquiriborde, P., Costa, J.L., 2013. Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. *Chemosphere* 93, 1866–1873. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.06.041
- Aschermann, G., Jeihanipour, A., Shen, J., Abbt-Braun, G., Huber, S.A., Mkongo, G., Schäfer, A.I., 2018. Seasonal variation of organic matter characteristics and fluoride concentration in the Maji ya Chai River (Tanzania): Impact on treatability by nanofiltration/reverse osmosis. *Sci. Total Environ.* 637–638, 1209–1220. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.05.113
- Aschermann, G., Jeihanipour, A., Shen, J., Mkongo, G., Dramas, L., Croué, J.P., Schäfer, A., 2016. Seasonal variation of organic matter concentration and characteristics in the Maji ya Chai River (Tanzania): Impact on treatability by ultrafiltration. *Water Res.* 101, 370–381. doi:10.1016/j.watres.2016.05.022
- Ascolani, J., Fuhr, J.D., Bocan, G.A., Daza Millone, A., Tognalli, N., Dos Santos Afonso, M., Martiarena, M.L., 2014. Abiotic degradation of glyphosate into aminomethylphosphonic acid in the presence of metals. *J. Agric. Food Chem.* 62, 9651–9656. doi:10.1021/jf502979d
- Atlas Sandre, 2018. L'atlas-catalogue du Sandre.

References

- Baghoth, S.A., Maeng, S.K., Rodríguez, S.G.S., Ronteltap, M., Sharma, S., Kennedy, M., Amy, G.L., 2008. An urban water cycle perspective of natural organic matter (NOM): NOM in drinking water, wastewater effluent, storm water, and seawater. *Water Sci. Technol. Water Supply* 8, 701. doi:10.2166/ws.2008.146
- Barakat, A., El Baghdadi, M., Rais, J., Aghezzaf, B., Slassi, M., 2016. Assessment of spatial and seasonal water quality variation of Oum Er Rbia River (Morocco) using multivariate statistical techniques. *Int. Soil Water Conserv. Res.* 4, 284–292. doi:10.1016/j.iswcr.2016.11.002
- Bardon, E., Novince, E., Fernandez, F., 2017. Qualité des cours d'eau bretons vis-à-vis des pesticides [WWW Document]. URL <http://www.observatoire-eau-bretagne.fr/Tableaux-de-bord-interactifs/Eau-de-surface2/Pesticides> (accessed 3.9.17).
- Barreiro, J.C., Capelato, M.D., Martin-Neto, L., Bruun Hansen, H.C., 2007. Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H₂O₂/ferrihydrite system. *Water Res.* 41, 55–62. doi:10.1016/j.watres.2006.09.016
- Barrenha, P.I.I., Tanaka, M.O., Hanai, F.Y., Pantano, G., Moraes, G.H., Xavier, C., Awan, A.T., Grosseli, G.M., Fadini, P.S., Mozeto, A.A., 2018. Multivariate analyses of the effect of an urban wastewater treatment plant on spatial and temporal variation of water quality and nutrient distribution of a tropical mid-order river. *Environ. Monit. Assess.* 190. doi:10.1007/s10661-017-6386-4
- Barrett, K. a., McBride, M.B., 2005. Oxidative degradation of glyphosate and aminomethylphosphonate by manganese oxide. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9223–9228. doi:10.1021/es051342d
- Bassil, K.L., Vakil, C., Sanborn, M., Cole, D.C., Kaur, J.S., Kerr, K.J., 2007. Cancer health effects of pesticides. *Can. Fam. Physician* 53, 1704–1711.
- Battaglin, W.A., Meyer, M.T., Kuivila, K.M., Dietze, J.E., 2014. Glyphosate and its degradation product AMPA occur frequently and widely in U.S. soils, surface water, groundwater, and precipitation. *J. Am. Water Resour. Assoc.* 50, 275–290. doi:10.1111/jawr.12159
- Bayless, E.R., Capel, P.D., Barbash, J.E., Webb, R.M.T., Hancock, T.L.C., Lampe, D.C., 2005. Simulated fate and transport of metolachlor in the unsaturated zone, Maryland, USA. *J. Environ. Qual.* 37, 1064–72. doi:10.2134/jeq2006.0562
- Baylis, A.D., 2000. Why glyphosate is a global herbicide: strengths, weaknesses and prospects. *Pest Manag. Sci.* 56, 299–308. doi:10.1002/(SICI)1526-4998(200004)56:4<299::AID-PS144>3.0.CO;2-K
- Beaudoin, N., Saad, J.K., Van Laethem, C., Machet, J.M., Maucorps, J., Mary, B., 2005. Nitrate leaching in intensive agriculture in Northern France: Effect of farming practices, soils and crop rotations. *Agric. Ecosyst. Environ.* 111, 292–310. doi:10.1016/j.agee.2005.06.006
- Benbrook, C.M., 2016. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. *Environ. Sci. Eur.* 28, 3. doi:10.1186/s12302-016-0070-0
- Bento, C.P.M., Commelin, M.C., Baartman, J.E.M., Yang, X., Peters, P., Mol, H.G.J., Ritsema, C.J., Geissen, V., 2018. Spatial glyphosate and AMPA redistribution on the soil surface driven by sediment transport processes – A flume experiment. *Environ. Pollut.* 234, 1011–1020. doi:10.1016/j.envpol.2017.12.003
- Bento, C.P.M.M., Yang, X., Gort, G., Xue, S., van Dam, R., Zomer, P., Mol, H.G.J.J., Ritsema, C.J.,

References

- Geissen, V., 2016. Persistence of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in loess soil under different combinations of temperature, soil moisture and light/darkness. *Sci. Total Environ.* 572, 301–311. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.07.215
- Bergström, L., Börjesson, E., Stenström, J., 2011. Laboratory and lysimeter studies of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a sand and a clay soil. *J. Environ. Qual.* 40, 98–108. doi:10.2134/jeq2010.0179
- Bernat, P., Nykiel-Szymańska, J., Gajewska, E., Różalska, S., Stolarek, P., Dackowa, J., Słaba, M., 2018. *Trichoderma harzianum* diminished oxidative stress caused by 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in wheat, with insights from lipidomics. *J. Plant Physiol.* 229, 158–163. doi:10.1016/j.jplph.2018.07.010
- Besnault, S., Martin-Ruel, S., Baig, S., Heiniger, B., Esperanza, M., Budzinski, H., Miège, C., Le Menach, K., Dherret, L., Roussel-Galle, A., Coquery, M., 2015. Technical, economic and environmental evaluation of advanced tertiary treatments for micropollutants removal. IN FRENCH. *Tech. Sci. Méthodes* 67–83. doi:10.1051/tsm/201503067
- Blanchoud, H., Moreau-Guigon, E., Farrugia, F., Chevreuil, M., Mouchel, J.M., 2007. Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed. *Sci. Total Environ.* 375, 168–79. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.12.009
- Bono-Blay, F., Guart, A., de la Fuente, B., Pedemonte, M., Pastor, M.C., Borrell, A., Lacorte, S., 2012. Survey of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and herbicides in Spanish source waters intended for bottling. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 3339–3349. doi:10.1007/s11356-012-0851-y
- Bonvin, F., Jost, L., Randin, L., Bonvin, E., Kohn, T., 2016. Super-fine powdered activated carbon (SPAC) for efficient removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent. *Water Res.* 90, 90–99. doi:10.1016/j.watres.2015.12.001
- Borggaard, O.K., Gimsing, A.L., 2008. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. *Pest Manag. Sci.* 64, 441–456. doi:10.1002/ps.1512
- Botta, F., Dulio, V., 2014. Résultats de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM. Rapport Final, DR-13-136939-12927A 139 pp.
- Botta, F., Fauchon, N., Blanchoud, H., Chevreuil, M., Guery, B., 2012. Phyt'Eaux Cit{é}s: Application and validation of a programme to reduce surface water contamination with urban pesticides. *Chemosphere* 86, 166–176. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.10.005
- Botta, F., Lavisson, G., Couturier, G., Alliot, F., Moreau-Guigon, E., Fauchon, N., Guery, B., Chevreuil, M., Blanchoud, H., 2009. Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage systems. *Chemosphere* 77, 133–139. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.05.008
- Boucherie, C., Lecarpentier, C., Fauchon, N., Djafer, M., Heim, V., 2010. "Ozone" and "GAC filtration" synergy for removal of emerging micropollutants in a drinking water treatment plant? *Water Sci. Technol. Water Supply* 10, 860–868. doi:10.2166/ws.2010.837
- Bouchonnet, S., Kinani, S., Souissi, Y., Bourcier, S., Sablier, M., Roche, P., Boireau, V., Ingrand, V., 2011. Investigation of the dissociation pathways of metolachlor, acetochlor and alachlor under electron ionization - Application to the identification of ozonation products. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 25, 93–103. doi:10.1002/rcm.4832

References

- Bourgin, M., Beck, B., Boehler, M., Borowska, E., Fleiner, J., Salhi, E., Teichler, R., von Gunten, U., Siegrist, H., Mc Ardell, C.S., 2018. Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water Res.* 129, 486–498. doi:10.1016/j.watres.2017.10.036
- Boyd, D., Ananth, C. V., Yan, X., Lashley, S., Smulian, J.C., Ledoux, T.A., Hore, P., Robson, M.G., 2010. Science of the Total Environment Pesticide concentrations in maternal and umbilical cord sera and their relation to birth outcomes in a population of pregnant women and newborns in New Jersey. *Sci. Total Environ.* 408, 790–795. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.10.007
- Brainard, D.C., Bellinder, R.R., Hahn, R.R., Shah, D.A., 2008. Crop Rotation, Cover Crop, and Weed Management Effects on Weed Seedbanks and Yields in Snap Bean, Sweet Corn, and Cabbage. *Weed Sci.* 56, 434–441. doi:10.1614/WS-07-107.1
- Bray, F., Ferlay, J., Soerjomataram, I., Siegel, R.L., Torre, L.A., Jemal, A., 2018. Global cancer statistics 2018: GLOBOCAN estimates of incidence and mortality worldwide for 36 cancers in 185 countries. *CA. Cancer J. Clin.* 68, 394–424. doi:10.3322/caac.21492
- Brazil Ministry of Health, 2004. Ordinance MS No 518/2004 [about drinking water]. Port.
- Brazil Ministry of the Environment, 2009. National Council on the Environment Resolution No. 420, 28 December 2009. Port.
- BRGM, 2011. Géologie bretonne - Cartes - Atlas - Bretagne Environnement [WWW Document]. URL <http://www.bretagne-environnement.org/Media/Atlas/Cartes/Geologie-bretonne> (accessed 10.18.18).
- Bromilow, R.H., De Carvalho, R.F., Evans, A.A., Nicholls, P.H., 2006. Behavior of pesticides in sediment/water systems in outdoor mesocosms. *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes* 41, 1–16. doi:10.1080/03601230500234844
- Brosillon, S., Wolbert, D., Lemasle, M., Roche, P., Mehrsheikh, A., 2006. Chlorination kinetics of glyphosate and its by-products: Modeling approach. *Water Res.* 40, 2113–2124. doi:10.1016/j.watres.2006.03.028
- Brunner, A.M., Vughs, D., Siegers, W., Bertelkamp, C., Hofman-caris, R., Kolkman, A., Laak, T., 2019. Monitoring transformation product formation in the drinking water treatments rapid sand filtration and ozonation. *Chemosphere* 214, 801–811. doi:S0045653518318022
- Caillaud, K., Salles, D., 2012. La gouvernance départementale de l'eau dch en Ille et Vilaine 1–54.
- Caldas, S.S., Arias, J.L.O., Rombaldi, C., Mello, L.L., Cerqueira, M.B.R., Martins, A.F., Primel, E.G., 2019. Occurrence of pesticides and PPCPs in surface and drinking water in southern Brazil: Data on 4-year monitoring. *J. Braz. Chem. Soc.* 30, 71–80. doi:10.21577/0103-5053.20180154
- Caldas, S.S., Bolzan, C.M., Guilherme, J.R., Silveira, M.A.K., Escarrone, A.L.V., Primel, E.G., 2013. Determination of pharmaceuticals, personal care products, and pesticides in surface and treated waters: Method development and survey. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 5855–5863. doi:10.1007/s11356-013-1650-9
- Camacho-Muñoz, D., Martín, J., Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E., 2014. Occurrence of surfactants in wastewater: Hourly and seasonal variations in urban and industrial wastewaters from Seville (Southern Spain). *Sci. Total Environ.* 468–469, 977–984. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.09.020

References

- Camenzuli, L., Scheringer, M., Gaus, C., Ng, C.A., Hungerbühler, K., 2012. Describing the environmental fate of diuron in a tropical river catchment. *Sci. Total Environ.* 440, 178–185. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.07.037
- Campo, J., Masiá, A., Blasco, C., Picó, Y., 2013. Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River Basins. *J. Hazard. Mater.* 263, 146–157. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.09.061
- Candela, L., Caballero, J., Ronen, D., 2010. Glyphosate transport through weathered granite soils under irrigated and non-irrigated conditions - Barcelona, Spain. *Sci. Total Environ.* 408, 2509–2516. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.03.006
- Capel, P.D., McCarthy, K., Barbash, J.E., 2008. National, holistic, watershed-scale approach to understand the sources, transport, and fate of agricultural chemicals. *J. Environ. Qual.* 37, 983–993. doi:10.2134/jeq2007.0226
- Catalkaya, E.C., Kargi, F., 2009. Advanced oxidation and mineralization of simazine using Fenton's reagent. *J. Hazard. Mater.* 168, 688–694. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.091
- Causse, J., 2015. Temporalité des transferts de nutriments dans les bassins versants à algues vertes. <http://www.theses.fr>.
- Causse, J., Baurès, E., Mery, Y., Jung, A.V., Thomas, O., 2015. Variability of N Export in Water: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 45, 2245–2281. doi:10.1080/10643389.2015.1010432
- Cerdeira, a L., Duke, S.O., 2010. Effects of glyphosate-resistant crop cultivation on soil and water quality. *GM Crops* 1, 16–24. doi:10.4161/gmcr.1.1.9404
- Chahal, H., 2014. Etude du comportement hydromécanique des sédiments pollués par les PCB en interaction avec les géomatériaux pour un stockage hors site Hadi Chahal To cite this version : HAL Id : tel-00961297 Thèse Etude du comportement hydromécanique des sédiments pollué.
- Chambre de l'agriculture Bourgogne-Franche Comté, 2017. Optimiser l' utilisation du glyphosate.
- Chang, F. chih, Simcik, M.F., Capel, P.D., chih Chang, F., Simcik, M.F., Capel, P.D., 2011. Occurrence and fate of the herbicide glyphosate and its degradate aminomethylphosphonic acid in the atmosphere. *Environ. Toxicol. Chem.* 30, 548–555. doi:10.1002/etc.431
- Charuaud, L., 2018. Résidus de médicaments vétérinaires dans les eaux destinées à la consommation humaine en zone d'élevage intensif : cas de bassins versants bretons. <http://www.theses.fr>.
- Cheng, X., Shi, H., Adams, C.D., Timmons, T., Ma, Y., 2010. Simultaneous screening of herbicide degradation byproducts in water treatment plants using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 58, 4588–4593. doi:10.1021/jf904454w
- Chevassus-au-louis, B., Andral, B., Femenias, A., Bouvier, M., 2012. Bilan des connaissances scientifiques sur les causes de prolifération de macroalgues vertes - Application à la situation de la Bretagne et propositions | Alim'agri [WWW Document]. in french. URL <http://agriculture.gouv.fr/ministere/bilan-des-connaissances-scientifiques-sur-les-causes-de-proliferation-de-macroalgues> (accessed 5.2.18).
- Choubert, J.-M., Pomiès, M., Miège, C., Coquery, M., 2012. Élimination Des Micropolluants Par Les Stations D'Épuration Domestiques. *Sci. Eaux Territ. la Rev. du IRSTEA* 9, 6–15.

References

- Choubert, J M, Martin Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., Lagarrigue, C., Coquery, M., 2011a. Evaluer les rendements des stations d'épuration - Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. *Tech. - Sci. - Methodes* 44–62.
- Choubert, J M, Martin Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., Lagarrigue, C., Coquery, M., 2011b. Evaluer les rendements des stations d'épuration - Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. *Tech. - Sci. - Methodes* 44–62.
- Choubert, J. M., Martin Ruel, S., Esperanza, M., Budzinski, H., Miège, C., Lagarrigue, C., Coquery, M., 2011. Limiting the emissions of micro-pollutants: what efficiency can we expect from wastewater treatment plants? *Water Sci. Technol.* 63, 57–65. doi:10.2166/wst.2011.009
- Chu, W., Chan, K.H., Kwan, C.Y., 2004. Modeling the ozonation of herbicide 2,4-D through a kinetic approach. *Chemosphere* 55, 647–652. doi:10.1016/j.chemosphere.2003.11.047
- Chusov, A.N., Bondarenko, E.A., Andrianova, M.J., 2014. Study of Electric Conductivity of Urban Stream Water Polluted with Municipal Effluents. *Appl. Mech. Mater.* 641–642, 1172–1175. doi:10.4028/www.scientific.net/amm.641-642.1172
- Commisariat général au développement durable, 2015. Les pesticides dans les cours d'eau français en 2013. *Chiffres Stat.* 697, 1–12.
- Connor, M.S., Davis, J.A., Leatherbarrow, J., Greenfield, B.K., Gunther, A., Hardin, D., Mumley, T., Oram, J.J., Werme, C., 2007. The slow recovery of San Francisco Bay from the legacy of organochlorine pesticides. *Environ. Res.* 105, 87–100. doi:10.1016/j.envres.2006.07.001
- Copernicus, 2018. CORINE Land Cover project [WWW Document]. URL <https://land.copernicus.eu/pan-european/corine-land-cover> (accessed 8.13.18).
- Coquery, M., Pomies, M., Martin-Ruel, S., Budzinski, H., Miegé, C., Esperanza, M., Soulier, C., Choubert, J.M., 2011. Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées. *Tech. - Sci. - Methodes* 25–43.
- CORPEP, 2018. Réseau de suivi de la qualité des eaux en produits phytosanitaires (CORPEP) - DREAL Bretagne [WWW Document]. URL <http://www.bretagne.developpement-durable.gouv.fr/reseau-de-suivi-de-la-qualite-des-eaux-en-produits-a3330.html> (accessed 11.5.18).
- Costa, N.V., Ritter, L., Peres, E.J.L., Silva, P.V., Vasconcelos, E.S., 2013. Weed interference periods in the “Fécula Branca” cassava. *Planta Daninha* 31, 533–542. doi:10.1590/S0100-83582013000300005
- Coupe, R.H., Kalkhoff, S.J., Capel, P.D., Gregoire, C., 2012. Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of agricultural basins. *Pest Manag. Sci.* 68, 16–30. doi:10.1002/ps.2212
- Daouk, S., Grandjean, D., Chevre, N., De Alencastro, L.F., Pfeifer, H.-R., 2013. The herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in the Lavaux vineyard area, Western Switzerland: proof of widespread export to surface waters. Part I: method validation in different water matrices. *J. Environ. Sci. Health. B.* 48, 717–724. doi:10.1080/03601234.2013.780535
- de bassin loire-bretagne, C., comité de bassin loire-bretagne, 2013. Etat des lieux du bassin Loire-Bretagne.

References

- De Laat, J., Maouala-Makata, P., Dore, M., 1996. Constantes cinétiques de réaction de l'ozone moléculaire et des radicaux hydroxyles sur quelques phenyl-urees et acetamides. *Environ. Technol. (United Kingdom)* 17, 707–716. doi:10.1080/09593330.1996.9618396
- Degenhardt, D., Cessna, A.J., Raina, R., Farenhorst, A., Pennock, D.J., 2012. Dissipation of six acid herbicides in water and sediment of two Canadian prairie wetlands. *Environ. Toxicol. Chem.* 30, 1982–1989. doi:10.1002/etc.598
- Degrémont, 2005. Degremont - Memento technique de l'eau [WWW Document]. URL <http://www.degremont.fr/fr/identite/publications/memento/memento-technique/> (accessed 10.31.18).
- Delpa, I., 2011. Facteurs climatiques et dégradation de la qualité physico-chimique des eaux de surface destinées à la consommation humaine en zone agricole. IN French.
- Delpa, I., Jung, A. V., Baures, E., Clement, M., Thomas, O., 2009. Impacts of climate change on surface water quality in relation to drinking water production. *Environ. Int.* 35, 1225–1233. doi:10.1016/j.envint.2009.07.001
- Désert, M., Ravier, S., Gille, G., Quinapallo, A., ARMENGAUD, A., Pochet, G., Savelli, J., Wortham, H., Quivet, E., 2018. Spatial and temporal distribution of current-use pesticides in ambient air of Provence- Alpes-Côte-d'Azur Region and Corsica, France. *Atmos. Environ.* doi:10.1016/j.atmosenv.2018.08.054
- Desmet, N., Touchant, K., Seuntjens, P., Tang, T., Bronders, J., 2016. A hybrid monitoring and modelling approach to assess the contribution of sources of glyphosate and AMPA in large river catchments. *Sci. Total Environ.* 573, 1580–1588. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.09.100
- Ding, J., Jiang, Y., Liu, Q., Hou, Z., Liao, J., Fu, L., Peng, Q., 2016. Influences of the land use pattern on water quality in low-order streams of the Dongjiang River basin, China: A multi-scale analysis. *Sci. Total Environ.* 551–552, 205–216. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.01.162
- Draaf, 2016. Vegetal productions in Brittany. *Mem.* 2017 12.
- Dreal Bretagne, 2014. L'eau en Bretagne - bilan 2013-2014 [WWW Document]. URL [http://www.bretagne-environnement.org/Media/Documentation/Bibliographies/L-eau-en-Bretagne-bilan-2013/\(categorie\)/29499](http://www.bretagne-environnement.org/Media/Documentation/Bibliographies/L-eau-en-Bretagne-bilan-2013/(categorie)/29499) (accessed 11.13.15).
- Drewes, J.E., Croue, J.P., 2002. New approaches for structural characterization of organic matter in drinking water and wastewater effluents. *Water Sci. Technol. Water Supply* 2, 1–10.
- Dufour, V., Chollet, C., Cruz, J., Menach, K. Le, Pardon, P., Capdeville, M., Chambolle, M., 2018a. Contamination en pesticides des écosystèmes péri-urbains : source agricole ou origine urbaine ? GFP Conf. Pap.
- Dufour, V., Cruz, J., Chambolle, M., Granger, D., 2018b. Identification des sources majoritaires en pesticides sur un cours d'eau modèle – Application à l'agglomération Bordelaise. doi:https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=5&ved=2ahUKEwiC_8fSzeDeAhUFqIsKHUMnDnYQFjAEegQIABAC&url=http%3A%2F%2Fwww.gfpesticides.org%2Fbd_d_fichiers%2F55b2df42e446d2b7f8863798aa42192c29b6abf355.pdf&usg=AOvVaw2fGi51xcxA4Fd5WUpwfYgf
- Duke, S.O., 1990. Overview of herbicide mechanisms of action. *Environ. Health Perspect.* 87, 263–271. doi:10.1289/ehp.9087263

References

- Duke, S.O., Powles, S.B., 2008. Glyphosate: a once-in-a-century herbicide. *Pest Manag. Sci.* 64, 319–325. doi:10.1002/ps.1518
- Eau et Rivières de Bretagne, 2018. Fiches "Rivières bretonnes" | Eau et Rivières de Bretagne [WWW Document]. URL <https://www.eau-et-rivieres.org/fiches-peda-rivieres> (accessed 10.18.18).
- EauFrance, 2018. data.eaufrance.fr [WWW Document]. URL <http://www.data.eaufrance.fr/> (accessed 10.29.18).
- Echavia, G.R.M., Matzusawa, F., Negishi, N., 2009. Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO₂ immobilized on silica gel. *Chemosphere* 76, 595–600. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.04.055
- Ecophyto 2+, 2019. Consultation du projet plan écophyto II + [WWW Document]. URL <http://www.consultation-ecophyto2plus.gouv.fr/> (accessed 4.19.19).
- EFSA, 2016. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance isoproturon. *EFSA J.* 13, 4206. doi:10.2903/j.efsa.2015.4206
- Eker, S., Kargi, F., 2006. Hydraulic Residence Time Effects on Performance of an Activated Sludge Unit Treating Wastewater Containing Dichlorophenol. *Water Environ. Res.* 78, 686–690. doi:10.2175/106143006x101656
- Elkhattabi, K., Bouhaouss, A., Perrin-Ganier, C., Schiavon, M., 2004. Fate of isoproturon in two Moroccan soils. *Agronomie* 24, 177–183. doi:10.1051/agro:2004019
- Elkins, K.M., Nelson, D.J., 2001. Fluorescence and FT-IR spectroscopic studies of Suwannee River fulvic acid complexation with aluminum, terbium and calcium. *J. Inorg. Biochem.* 87, 81–96.
- EPA, 2006. Chloroacetamide Herbicides and Their Transformation Products in Drinking Water.
- EPTB Vilaine, 2019. L'usine de férel [WWW Document]. URL <https://www.eptb-vilaine.fr/index.php/f-aep> (accessed 1.29.19).
- EU, 2011. Commission regulation No 1043/2011. *Off. J. Eur. Union* 54, 1–40.
- EU Parliament, 2013. Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau. *J. Off. des Communautés Eur.* du 24.8.2013 (JO L 226/1). 2013, 17 p.
- Exterkoetter, R., Rozane, D.E., Chaves, W., Toci, A.T., 2019. Potential of terracing to reduce glyphosate and AMPA surface runoff on Potential of terracing to reduce glyphosate and AMPA surface runoff on Latosol. doi:10.1007/s11368-018-2210-1
- Fairbairn, D.J., Karpuzcu, M.E., Arnold, W.A., Barber, B.L., Kaufenberg, E.F., Koskinen, W.C., Novak, P.J., Rice, P.J., Swackhamer, D.L., 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. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.02.056
- Fairbairn, D.J., Karpuzcu, M.E., Arnold, W.A., Barber, B.L., Kaufenberg, E.F., Koskinen, W.C., Novak, P.J., Rice, P.J., Swackhamer, D.L., 2015. Sediment-water distribution of contaminants of emerging concern in a mixed use watershed. *Sci. Total Environ.* 505, 896–904. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.10.046

References

- FAO STAT, 2018. Pesticides uses [WWW Document]. URL <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP> (accessed 10.25.18).
- Fenoll, J., Martínez-Menchón, M., Navarro, G., Vela, N., Navarro, S., 2013. Photocatalytic degradation of substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions exposed to solar energy. *Chemosphere* 91, 571–578. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.11.067
- Fingler, S., Mendaš, G., Dvorščak, M., Stipičević, S., Vasilić, D., Drenkar, V., 2017. Herbicide micropollutants in surface, ground and drinking waters within and near the area of Zagreb, Croatia. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 11017–11030. doi:10.1007/s11356-016-7074-6
- Foreman, W.T., Majewski, M.S., Goolsby, D.A., Coupe, R., 2000. Pesticides in the atmosphere of the Mississippi River Valley, part I - Rain, in: *Science of the Total Environment*. Elsevier, pp. 201–212. doi:10.1016/S0048-9697(99)00543-4
- Fu, Y., Li, Y., Hu, J., Li, S., Qin, G., 2019. Photocatalytic degradation of acetochlor by α -Fe₂O₃ nanoparticles with different morphologies in aqueous solution system. *Optik (Stuttg.)* 178, 36–44. doi:10.1016/j.ijleo.2018.10.018
- Gardner, M., Comber, S., Scrimshaw, M.D., Cartmell, E., Lester, J., Ellor, B., 2012. The significance of hazardous chemicals in wastewater treatment works effluents. *Sci. Total Environ.* 437, 363–372. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.07.086
- Gardner, M., Jones, V., Comber, S., Scrimshaw, M.D., Coello-Garcia, T., Cartmell, E., Lester, J., Ellor, B., 2013. Performance of UK wastewater treatment works with respect to trace contaminants. *Sci. Total Environ.* 456–457, 359–369. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.03.088
- Garnier, J., Ramarson, A., Thieu, V., Némery, J., Théry, S., Billen, G., Coynel, A., 2018. How can water quality be improved when the urban waste water directive has been fulfilled? A case study of the Lot river (France). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1–16. doi:10.1007/s11356-018-1428-1
- Garry, V.F., Harkins, M.E., Erickson, L.L., Long-Simpson, L.K., Holland, S.E., Burroughs, B.L., 2002. Birth defects, season of conception, and sex of children born to pesticide applicators living in the Red River Valley of Minnesota, USA. *Environ. Health Perspect.* 110 Suppl, 441–449. doi:10.1289/ehp.02110s3441
- Gasperi, J., Laborie, B., Rocher, V., 2012. Treatment of combined sewer overflows by ballasted flocculation: Removal study of a large broad spectrum of pollutants. *Chem. Eng. J.* 211–212, 293–301. doi:10.1016/j.cej.2012.09.025
- Gassmann, M., Olsson, O., Stamm, C., Weiler, M., Kümmerer, K., 2015. Chemical characteristics affect the spatial distribution of pesticide and transformation product loss to an agricultural brook. *Sci. Total Environ.* 532, 733–743. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.06.068
- Ghoochani, M., Rastkari, N., Nabizadeh Nodehi, R., Mahvi, A.H., Nasser, S., Nazmara, S., 2013. Study on the TOC concentration in raw water and HAAs in Tehran's water treatment plant outlet. *J. Environ. Heal. Sci. Eng.* 11, 28. doi:10.1186/2052-336X-11-28
- Gilden, R.C., Huffling, K., Sattler, B., 2010. Pesticides and health risks. *JOGNN - J. Obstet. Gynecol. Neonatal Nurs.* 39, 103–110. doi:10.1111/j.1552-6909.2009.01092.x
- Jimeno, O., Plucinski, P., Kolaczowski, S.T., Rivas, F.J., Alvarez, P.M., 2003. Removal of the herbicide MCPA by commercial activated carbons: Equilibrium, kinetics, and reversibility. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 1076–1086. doi:10.1021/ie020424x

References

- Giorno, L., Drioli, E., Strathmann, H., 2015. The Principle of Nanofiltration (NF), in: Encyclopedia of Membranes. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 1–5. doi:10.1007/978-3-642-40872-4_2234-1
- Glassmeyer, S.T., Furlong, E.T., Kolpin, D.W., Batt, A.L., Benson, R., Boone, J.S., Conerly, O., Donohue, M.J., King, D.N., Kostich, M.S., Mash, H.E., Pfaller, S.L., Schenck, K.M., Simmons, J.E., Varughese, E.A., Vesper, S.J., Villegas, E.N., Wilson, V.S., 2017. Nationwide reconnaissance of contaminants of emerging concern in source and treated drinking waters of the United States. *Sci. Total Environ.* 581–582, 909–922. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.12.004
- Grandcoin, A., Piel, S., Baures, E., 2017. AminoMethylPhosphonic Acid (AMPA) in natural waters: Its sources, behavior and environmental fate. *Water Res.* 117, 187–197. doi:10.1016/j.watres.2017.03.055
- Grogg, M., Hilvert, D., Ebert, M.-O., Beck, A.K., Seebach, D., Kurth, F., Dittrich, P.S., Sparr, C., Wittlin, S., Rottmann, M., Mäser, P., 2018. Cell Penetration, Herbicidal Activity, and *in-vivo* -Toxicity of Oligo-Arginine Derivatives and of Novel Guanidinium-Rich Compounds Derived from the Biopolymer Cyanophycin. *Helv. Chim. Acta* 101, e1800112. doi:10.1002/hlca.201800112
- Guillermou, A., Boisselier, C., Thierry, J., Masson, É., 2009. Le bon usage du glyphosate en agriculture 1–4.
- Gustafson, D.I., Carr, K.H., Carson, D.B., Fuhrman, J.D., Hackett, A.G., Hoogheem, T.J., Snoeyink, V.L., Curry, M., Heijman, B., Chen, S., Hertl, P., Van Wesenbeeck, I., 2003. Activated carbon adsorption of chloroacetanilide herbicides and their degradation products from surface water supplies. *J. Water Supply Res. Technol. - AQUA* 52, 443–454.
- Hach, 2018. Préleveur d'eau automatique fixe Bühler 4011 | Hach France - Aperçu | Hach [WWW Document]. URL <https://fr.hach.com/preleveur-d-eau-automatique-fixe-buhler-4011/product?id=26893860400> (accessed 11.5.18).
- Hanke, I., Wittmer, I., Bischofberger, S., Stamm, C., Singer, H., 2010. Relevance of urban glyphosate use for surface water quality. *Chemosphere* 81, 422–429. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.06.067
- Hathway, E.A., Sharples, S., 2012. The interaction of rivers and urban form in mitigating the Urban Heat Island effect: A UK case study. *Build. Environ.* 58, 14–22. doi:10.1016/j.buildenv.2012.06.013
- Hayashi, M., 2004. Water for Environmental Monitoring and Geophysical Data Inversion 119–128.
- Heeb, F., Singer, H., Pernet-Coudrier, B., Qi, W., Liu, H., Longrée, P., Müller, B., Berg, M., 2012. Organic micropollutants in rivers downstream of the megacity Beijing: Sources and mass fluxes in a large-scale wastewater irrigation system. *Environ. Sci. Technol.* 46, 8680–8688. doi:10.1021/es301912q
- Helweg, A., 1993. Degradation and adsorption of 14C-mecoprop (MCP) in surface soils and in subsoil. Influence of temperature, moisture content, sterilization and concentration on degradation. *Sci. Total Environ.* 132, 229–241. doi:10.1016/0048-9697(93)90134-R
- Hildebrandt, A., Guillamón, M., Lacorte, S., Tauler, R., Barceló, D., 2008. Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). *Water Res.* 42, 3315–3326. doi:10.1016/j.watres.2008.04.009
- Hladik, M.L., Bouwer, E.J., Roberts, A.L., 2008. Neutral degradates of chloroacetamide herbicides :

References

- Occurrence in drinking water and removal during conventional water treatment. *Water Res.* 42, 4905–4914. doi:10.1016/j.watres.2008.09.008
- Hladik, M.L., Roberts, A.L., Bouwer, E.J., 2005. Removal of neutral chloroacetamide herbicide degradates during simulated unit processes for drinking water treatment. *Water Res.* 39, 5033–5044. doi:10.1016/j.watres.2005.10.008
- Hoigne, J., Bader, H., 1983. RATE CONSTANTS OF REACTIONS OF OZONE WITH ORGANIC AND INORGANIC COMPOUNDS IN WATER--I. *Water Res.* 17, 185–194.
- Hu, R., Zhang, L., Hu, J., 2017. Investigation of ozonation kinetics and transformation products of sucralose. *Sci. Total Environ.* 603–604, 8–17. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.06.033
- Hu, Y.S., Zhao, Y.Q., Sorohan, B., 2011. Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. *Desalination* 271, 150–156. doi:10.1016/j.desal.2010.12.014
- Huber, S.A., Balz, A., Abert, M., Pronk, W., 2011. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography - organic carbon detection - organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water Res.* 45, 879–885. doi:10.1016/j.watres.2010.09.023
- Hudson, N., Baker, A., Reynolds, D., 2007. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters - A review. *River Res. Appl.* doi:10.1002/rra.1005
- Huntscha, S., Rodriguez Velosa, D.M., Schroth, M.H., Hollender, J., 2013. Degradation of polar organic micropollutants during riverbank filtration: Complementary results from spatiotemporal sampling and push-pull tests. *Environ. Sci. Technol.* 47, 11512–11521. doi:10.1021/es401802z
- Huston, P.L., Pignatello, J.J., 1999. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Res.* 33, 1238–1246. doi:10.1016/S0043-1354(98)00330-3
- INERIS, 2018. Pesticides sales in France per department [WWW Document]. IN French. URL <http://www.data.eaufrance.fr/jdd/660d6c71-6ae3-4d51-be4d-faf73567643e> (accessed 7.19.18).
- INRS, 2017. Ozone (FT 43). Généralités - Fiche toxicologique - INRS [WWW Document]. URL http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_43 (accessed 1.11.19).
- INSEE, 2015. Comparateur de territoire | Insee [WWW Document]. URL <https://www.insee.fr/fr/statistiques/1405599?geo=COM-35238+EPCI-243500139> (accessed 4.2.19).
- ISO, 2018. ISO 5667-3:2018 - Qualité de l'eau -- Échantillonnage -- Partie 3: Conservation et manipulation des échantillons d'eau [WWW Document]. URL <https://www.iso.org/fr/standard/72370.html> (accessed 8.14.18).
- Jalali, M., 2005. Nitrates leaching from agricultural land in Hamadan, western Iran. *Agric. Ecosyst. Environ.* 110, 210–218. doi:10.1016/j.agee.2005.04.011
- James, K.A., Hall, D.A., 2015. Groundwater Pesticide Levels and the Association With Parkinson Disease. *Int. J. Toxicol.* 1091581815583561---. doi:10.1177/1091581815583561
- Jayasumana, C., Gunatilake, S., Senanayake, P., 2014. Glyphosate, Hard Water and Nephrotoxic

References

- Metals: Are They the Culprits Behind the Epidemic of Chronic Kidney Disease of Unknown Etiology in Sri Lanka? *Int. J. Environ. Res. Public Health* **11**, 2125–2147. doi:10.3390/ijerph110202125
- Jiménez, M., Oller, I., Maldonado, M.I., Malato, S., Hernández-Ramírez, A., Zapata, A., Peralta-Hernández, J.M., 2011. Solar photo-Fenton degradation of herbicides partially dissolved in water. *Catal. Today* **161**, 214–220. doi:10.1016/j.cattod.2010.11.080
- Jönsson, J., Camm, R., Hall, T., 2013. Removal and degradation of glyphosate in water treatment: a review. *J. Water Supply Res. Technol.* **62**, 395. doi:10.2166/aqua.2013.080
- JORF, 2014. LOI n° 2014-110 du 6 février 2014 visant à mieux encadrer l'utilisation des produits phytosanitaires sur le territoire national | Legifrance [WWW Document]. URL <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000028571536&dateTexte=&categorieLien=id> (accessed 4.19.19).
- JORF, 2007a. Ministerial decree of the 11/01/2007 concerning quality and references limits of raw waters, and drinking waters. IN FRENCH.
- JORF, 2007b. Ministerial decree of the 11/01/2007 concerning quality and references limits of raw waters, and drinking waters. IN FRENCH (Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation hum [WWW Document]. URL <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000465574>
- JORF, 2007c. Avis aux fabricants, distributeurs et utilisateurs de produits phytopharmaceutiques contenant les substances carbosulfan, carbofuran, diuron, cadusafos, haloxyfop-R | Legifrance [WWW Document]. IN French. URL <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000464899> (accessed 5.1.18).
- Kaiser, H.F., 1960. The Application of Electronic Computers to Factor Analysis. *Educ. psychological Meas.* **XX**, 141–151.
- Kanissery, R., Welsh, A., Sims, G., 2015. Effect of Soil Aeration and Phosphate Addition on the Microbial Bioavailability of Carbon-14-Glyphosate. *J. Environ. {...}* **44**, 137–144. doi:10.2134/jeq2014.08.0331
- Katagi, T., 2013. Soil Column Leaching of Pesticides. pp. 1–105. doi:10.1007/978-1-4614-4448-0_1
- Kene, M., Kurnik, J., 2004. Ozonization of acetochlor: Kinetics, by-products and toxicity of treated aqueous solutions. *Chem. Biochem. Eng. Q.*
- Kitada, Y., Kawahata, H., Suzuki, A., Oomori, T., 2008. Distribution of pesticides and bisphenol a in sediments collected from rivers adjacent to coral reefs. *Appl. Catal. B Environ.* **82**, 163–168. doi:10.1016/j.apcatb.2008.01.023
- Kjær, J., Ernstsen, V., Jacobsen, O.H., Hansen, N., de Jonge, L.W., Olsen, P., 2011a. Transport modes and pathways of the strongly sorbing pesticides glyphosate and pendimethalin through structured drained soils. *Chemosphere* **84**, 471–479. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.03.029
- Kjær, J., Ernstsen, V., Jacobsen, O.H., Hansen, N., de Jonge, L.W., Olsen, P., 2011b. Transport modes and pathways of the strongly sorbing pesticides glyphosate and pendimethalin through structured drained soils. *Chemosphere* **84**, 471–479. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.03.029

References

- Köck-Schulmeyer, M., Ginebreda, A., Postigo, C., López-Serna, R., Pérez, S., Brix, R., Llorca, M., Alda, M.L. de, Petrović, M., Munné, A., Tirapu, L., Barceló, D., 2011. Wastewater reuse in Mediterranean semi-arid areas: The impact of discharges of tertiary treated sewage on the load of polar micro pollutants in the Llobregat river (NE Spain). *Chemosphere* 82, 670–678. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.11.005
- Kolpin, D.W., Thurman, E.M., Lee, E.A., Meyer, M.T., Furlong, E.T., Glassmeyer, S.T., 2006. Urban contributions of glyphosate and its degradate AMPA to streams in the United States. *Sci. Total Environ.* 354, 191–197. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.01.028
- Kong, L., Kadokami, K., Duong, H.T., Chau, H.T.C., 2016. Screening of 1300 organic micro-pollutants in groundwater from Beijing and Tianjin, North China. *Chemosphere* 165, 221–230. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.08.084
- Kools, S.A.E., Van Rooyt, M., Van Gestel, C.A.M., Van Straalen, N.M., 2005. Glyphosate degradation as a soil health indicator for heavy metal polluted soils. *Soil Biol. Biochem.* 37, 1303–1307. doi:10.1016/j.soilbio.2004.11.026
- Kovalova, L., Siegrist, H., Von Gunten, U., Eugster, J., Hagenbuch, M., Wittmer, A., Moser, R., Mc Ardell, C.S., 2013. Elimination of micropollutants during post-treatment of hospital wastewater with powdered activated carbon, ozone, and UV. *Environ. Sci. Technol.* 47, 7899–7908. doi:10.1021/es400708w
- Krutz, L.J., Senseman, S.A., Tierney, D.P., Hoffman, D.W., McInnes, K.J., 2004. Adsorption and Desorption of Metolachlor and Metolachlor Metabolites in Vegetated Filter Strip and Cultivated Soil. *J. Environ. Qual.* 33, 939. doi:10.2134/jeq2004.0939
- Kwiatkowska, M., Huras, B., Bukowska, B., 2014. The effect of metabolites and impurities of glyphosate on human erythrocytes (in vitro). *Pestic. Biochem. Physiol.* 109, 34–43. doi:10.1016/j.pestbp.2014.01.003
- La Jeunesse, I. La, Amiot, A., Landry, D., Jadas-hécart, A., Communal, P., Ballouche, A., Vitrai, B., 2015. Transferts de pesticides dans un petit bassin versant viticole des coteaux du Layon : importance des pics lors du ruissellement. *Press. Univ. Rennes* 235.
- Launay, M.A., Dittmer, U., Steinmetz, H., 2016. Organic micropollutants discharged by combined sewer overflows – Characterisation of pollutant sources and stormwater-related processes. *Water Res.* 104, 82–92. doi:10.1016/j.watres.2016.07.068
- Laurent, J., Real, B., 1998. Etude de l'efficacité de dispositifs enherbés. [WWW Document]. URL http://www.side.developpement-durable.gouv.fr/EXPLOITATION/DEFAULT/doc/IFD/I_IFD_REFDOC_0075201/Etude-de-l-efficacité-de-dispositifs-enherbés-Campagnes-1993-94-1994-95-1995-96 (accessed 3.25.19).
- Le Bot, B., Colliaux, K., Pelle, D., Briens, C., Seux, R., Clément, M., 2002. Optimization and performance evaluation of the analysis of glyphosate and AMPA in water by HPLC with fluorescence detection. *Chromatographia* 56, 161–164. doi:10.1007/BF02493205
- Lee, J., Hoppin, J., Blair, A., 2005. Cancer Incidence among Male Pesticide Applicators in the Agricultural Health Study Cohort Exposed to Diazinon. *Am. J. Epidemiol.* 162, 1070–1079. doi:10.1093/aje/kwi321
- Lee, L., Helsel, D., 2005. Statistical analysis of water-quality data containing multiple detection limits: S-language software for regression on order statistics. *Comput. Geosci.* 31, 1241–1248. doi:10.1016/j.cageo.2005.03.012

References

- Légifrance, 2007. Avis aux fabricants, distributeurs et utilisateurs de produits phytopharmaceutiques contenant les substances alachlore, phosalone ou dimethenamid | Legifrance [WWW Document]. URL <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000823177> (accessed 11.13.18).
- Legube, B., 2015. Production d'eau potable - Filières et procédés de traitement. Book in French.
- Lesueur, C., Pfeffer, M., Fuerhacker, M., 2005. Photodegradation of phosphonates in water. *Chemosphere* 59, 685–91. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.10.049
- Lex Europa, 2012. Règlement (UE) n° 528/2012 du Parlement européen et du Conseil du 22 mai 2012 concernant la mise à disposition sur le marché et l'utilisation des produits biocides Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE [WWW Document]. URL <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/ALL/?uri=celex:32012R0528> (accessed 11.20.18).
- Li, C., Wang, D., Xu, X., Wang, Z., 2017. Formation of known and unknown disinfection by-products from natural organic matter fractions during chlorination, chloramination, and ozonation. *Sci. Total Environ.* 587, 177–184. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.02.108
- Li, Q., Lambrechts, M.J., Zhang, Q., Liu, S., Ge, D., Yin, R., Xi, M., You, Z., 2013. Glyphosate and AMPA inhibit cancer cell growth through inhibiting intracellular glycine synthesis. *Drug Des. Devel. Ther.* 7, 635–643. doi:10.2147/DDDT.S49197
- Li, Z., Jennings, A., 2017. Worldwide regulations of standard values of pesticides for human health risk control: A review, *International Journal of Environmental Research and Public Health.* doi:10.3390/ijerph14070826
- Lin, S.H., Lo, C.C., 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Res.* 31, 2050–2056. doi:10.1016/S0043-1354(97)00024-9
- Liu, C.W., Lin, K.H., Kuo, Y.M., 2003. Application of factor analysis in the assessment of groundwater quality in a blackfoot disease area in Taiwan. *Sci. Total Environ.* 313, 77–89. doi:10.1016/S0048-9697(02)00683-6
- Liu, J., Shen, Z., Yan, T., Yang, Y., 2018. Source identification and impact of landscape pattern on riverine nitrogen pollution in a typical urbanized watershed, Beijing, China. *Sci. Total Environ.* 628–629, 1296–1303. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.02.161
- Liu, K., Duan, J., Liu, Y., Li, W., 2017. Influences of different oxidation methods on degradation of four commonly used pesticides. *Chinese J. Environ. Eng.*
- Liu, Z., Hosseinzadeh, S., Wardenier, N., Verheust, Y., Chys, M., Van Hulle, S., 2018. Combining ozone with UV and H₂O₂ for the degradation of micropollutants from different origins: lab-scale analysis and optimization. *Environ. Technol. (United Kingdom)* 3330, 1–10. doi:10.1080/09593330.2018.1491630
- Lizama-Bahena, C., Alvarez-Gallegos, A., Hernandez, J.A., Silva-Martinez, S., 2015. Elimination of bio-refractory chlorinated herbicides like atrazine, alachlor, and chlorbromuron from aqueous effluents by Fenton, electro-Fenton, and peroxi-coagulation methods. *Desalin. Water Treat.* 55, 3683–3693. doi:10.1080/19443994.2014.939858
- Lonhienne, T., Garcia, M.D., Pierens, G., Mobli, M., Nouwens, A., Guddat, L.W., 2018. Structural insights into the mechanism of inhibition of AHAS by herbicides. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 115, E1945–E1954. doi:10.1073/pnas.1714392115

References

- Loos, R., Carvalho, R., António, D.C., Comero, S., Locoro, G., Tavazzi, S., Paracchini, B., Ghiani, M., Lettieri, T., Blaha, L., Jarosova, B., Voorspoels, S., Servaes, K., Haglund, P., Fick, J., Lindberg, R.H., Schwesig, D., Gawlik, B.M., 2013. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 47, 6475–6487. doi:10.1016/j.watres.2013.08.024
- Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M., Gawlik, B.M., 2010. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Res.* 44, 4115–4126. doi:10.1016/j.watres.2010.05.032
- López-Ramón, M. V., Fontecha-Cámara, M.A., Álvarez-Merino, M.A., Moreno-Castilla, C., 2007. Removal of diuron and amitrole from water under static and dynamic conditions using activated carbons in form of fibers, cloth, and grains. *Water Res.* 41, 2865–2870. doi:10.1016/j.watres.2007.02.059
- Lucas, R., Novince, É., Savelli, E., 2014. L'environnement en bretagne, cartes et chiffres clés.
- Ma, B., Arnold, W.A., Hozalski, R.M., 2018. The relative roles of sorption and biodegradation in the removal of contaminants of emerging concern (CECs) in GAC-sand biofilters. *Water Res.* 146, 67–76. doi:10.1016/j.watres.2018.09.023
- MacAdam, J., Parsons, S.A., 2009. An investigation into advanced oxidation of three chlorophenoxy pesticides in surface water. *Water Sci. Technol.* 59, 1665–1671. doi:10.2166/wst.2009.161
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Deshayes, S., Zedek, S., Cren-Olivé, C., Cartiser, N., Eudes, V., Bressy, A., Caupos, E., Moilleron, R., Chebbo, G., Rocher, V., 2014. Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 72, 315–330. doi:10.1016/j.watres.2014.10.047
- Majewska, M., Harshkova, D., Guściora, M., Aksmann, A., 2018. Phytotoxic activity of diclofenac: Evaluation using a model green alga *Chlamydomonas reinhardtii* with atrazine as a reference substance. *Chemosphere* 209, 989–997. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.06.156
- Mamy, L., Barriuso, E., 2005. Glyphosate adsorption in soils compared to herbicides replaced with the introduction of glyphosate resistant crops. *Chemosphere* 61, 844–855. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.04.051
- Mamy, L., Barriuso, E., Gabrielle, B., 2016. Glyphosate fate in soils when arriving in plant residues. *Chemosphere* 154, 425–433. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.03.104
- Mamy, L., Barriuso, E., Gabrielle, B., 2005. Environmental fate of herbicides trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione compared with that of glyphosate, a substitute broad spectrum herbicide for different glyphosate-resistant crops. *Pest Manag. Sci.* 61, 905–916. doi:10.1002/ps.1108
- Mañas, F., Peralta, L., Raviolo, J., Ovando, H.G., Weyers, A., Ugnia, L., Cid, M.G., Larripa, I., Gorla, N., 2009. Genotoxicity of glyphosate assessed by the comet assay and cytogenetic tests. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 28, 37–41. doi:10.1016/j.etap.2009.02.001
- Mansour, M., Schmitt, P., Mamouni, A., 1992. Elimination of metoxuron and carbetamide in the presence of oxygen species in aqueous solutions. *Sci. Total Environ.* 123–124, 183–193. doi:10.1016/0048-9697(92)90144-H

References

- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L.F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M., Barry, D.A., 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Sci. Total Environ.* 461–462, 480–498. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.05.034
- Margot, J., Rossi, L., Barry, D.A., Holliger, C., 2015. A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants. *Wiley Interdiscip. Rev. Water* 2, 457–487. doi:10.1002/wat2.1090
- Martin Ruel, S., Choubert, J.M., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Coquery, M., 2012. Occurrence and fate of relevant substances in wastewater treatment plants regarding Water Framework Directive and future legislations. *Water Sci. Technol.* 65, 1179–1189. doi:10.2166/wst.2012.943
- Martin Ruel, S., Esperanza, M., Choubert, J.M., Valor, I., Budzinski, H., Coquery, M., 2010. On-site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondary processes for the removal of 60 organic micropollutants. *Water Sci. Technol.* 62, 2970–2978. doi:10.2166/wst.2010.989
- Martínez, S., Delgado, M. del M., Jarvis, P., 2016. Removal of Herbicide Mecoprop from Surface Water Using Advanced Oxidation Processes (AOPS). *Int. J. Environ. Res.* 10, 291–296.
- Mathon, B., 2016. Photodegradation et oxydation chimique de micropolluants pharmaceutiques et phytosanitaires en traitement complémentaire : performances , mecanismes et modelisation. Thesis Lyon Univ. French.
- Mathon, B., Choubert, J.-M., Miegé, C., Coquery, M., 2016. A review of the photodegradability and transformation products of 13 pharmaceuticals and pesticides relevant to sewage polishing treatment. *Sci. Total Environ.* 551–552, 712–724. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.02.009
- Mathukia, R.K., Sagarka, B.K., Mathukia, P.R., Savaliya, N.V., 2018. Efficiency of some herbicides and manual weeding for weed control in irrigated Bt cotton. *Indian J. Agric. Res.* doi:10.18805/IJARE.A-4963
- Meffe, R., de Bustamante, I., 2014. Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy. *Sci. Total Environ.* 481, 280–295. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.02.053
- Menier, D., Traini, C., 2009. L' estuaire de la Vilaine.
- Metcalfe, C.D., Helm, P., Paterson, G., Kaltenecker, G., Murray, C., Nowierski, M., Sultana, T., 2019. Pesticides related to land use in watersheds of the Great Lakes basin. *Sci. Total Environ.* 648, 681–692. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.08.169
- Ministère de de la Santé, 2015. BILAN DE LA QUALITE DE L'EAU AU ROBINET DU CONSOMMATEUR VIS-A-VIS DES PESTICIDES EN 2013 1–14.
- Ministère de la transition écologique et Solidaire, 2018. Les quantités de pesticides vendues en France [L'essentiel sur..., Environnement, Pesticides]: Observation et statistiques [WWW Document]. URL <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/2439/0/quantites-pesticides-vendues-france.html> (accessed 10.26.18).
- Ministry of ecology and environment of the people's republic of China, 2000. Soil Quality Standards [WWW Document]. URL http://english.mee.gov.cn/Resources/standards/Soil/Quality_Standard3/ (accessed 3.4.19).

References

- Ministry of Health of China, Standardization Administration of China, 2007. National Standard of the People's Republic of China: Standards for Drinking Water Quality 18.
- Mir, N.A., Haque, M.M., Khan, A., Muneer, M., Vijayalakshmi, S., 2014. Photocatalytic degradation of herbicide Bentazone in aqueous suspension of TiO₂: Mineralization, identification of intermediates and reaction pathways. *Environ. Technol. (United Kingdom)* 35, 407–415. doi:10.1080/09593330.2013.829872
- Mohsen Nourouzi, M., Chuah, T.G., Choong, T.S.Y., 2012. Application of Ferric Chloride for Removal of Glyphosate: Modeling of Axial and Radial Flow Impellers Using Artificial Neural Networks. *J. Environ. Eng.* 138, 1157–1164. doi:10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000580
- Mompelat, S., 2011. Résidus pharmaceutiques dans les eaux destinées à la consommation humaine : occurrence et devenir pour une évaluation de l'exposition et du risque sanitaire.
- Montgomery, J.H. (John H., CRC Press., 1997. *Agrochemicals desk reference*. CRC Press.
- Moreno-Castilla, C., Fontecha-Cámara, M.A., Álvarez-Merino, M.A., López-Ramón, M. V., Carrasco-Marín, F., 2011. Activated carbon cloth as adsorbent and oxidation catalyst for the removal of amitrole from aqueous solution. *Adsorption* 17, 413–419. doi:10.1007/s10450-010-9270-x
- Mosquin, P.L., Aldworth, J., Chen, W., 2016. Kriging Models Predicting Atrazine Concentrations in Surface Water Draining Agricultural Watersheds. *J. Environ. Qual.* 45, 1680. doi:10.2134/jeq2015.10.0544
- Mottier, A., Kientz-Bouchart, V., Lebel, J.M., Serpentine, A., Costil, K., Dubreule, C., 2013. Effects of acute exposures to mecoprop, mecoprop-p and their biodegradation product (2-MCP) on the larval stages of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*. *Aquat. Toxicol.* 146, 165–175. doi:10.1016/j.aquatox.2013.11.008
- Nam, S.W., Jo, B. Il, Yoon, Y., Zoh, K.D., 2014. Occurrence and removal of selected micropollutants in a water treatment plant. *Chemosphere* 95, 156–165. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.08.055
- Odendaal, C., Seaman, M.T., Kemp, G., Patterton, H.E., Patterton, H.G., 2015. An LC-MS/MS based survey of contaminants of emerging concern in drinking water in South Africa. *S. Afr. J. Sci.* 111, 1–6. doi:10.17159/sajs.2015/20140401
- Oregon Department of Environmental Quality, 2018. RISK-BASED CONCENTRATIONS FOR INDIVIDUAL CHEMICALS; DEQ RBCs Table 1–5.
- Orge, C.A., Pereira, M.F.R., Faria, J.L., 2015. Photocatalytic ozonation of model aqueous solutions of oxalic and oxamic acids. *Appl. Catal. B Environ.* 174–175, 113–119. doi:10.1016/j.apcatb.2015.02.038
- Oriol, G., Lefevre, B., Fernandez, M., Bernat, X., Paraira, M., Pons, M., 2013. Fractionation and removal of dissolved organic carbon in a full-scale granular activated carbon filter used for drinking water production 7, 1–9. doi:10.1016/j.watres.2013.02.028
- Ormad, M.P., Miguel, N., Claver, A., Matesanz, J.M., Ovelleiro, J.L., 2008. Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere* 71, 97–106. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.10.006
- Ormad, M.P., Miguel, N., Lanao, M., Mosteo, R., Ovelleiro, J.L., 2010. Effect of application of ozone and ozone combined with hydrogen peroxide and titanium dioxide in the removal of pesticides from water. *Ozone Sci. Eng.* 32, 25–32. doi:10.1080/01919510903482764

References

- Oturan, N., Brillas, E., Oturan, M.A., 2012. Unprecedented total mineralization of atrazine and cyanuric acid by anodic oxidation and electro-Fenton with a boron-doped diamond anode. *Environ. Chem. Lett.* 10, 165–170. doi:10.1007/s10311-011-0337-z
- Patel-Sorrentino, N., Mounier, S., Lucas, Y., Benaim, J.Y., 2004. Effects of UV-visible irradiation on natural organic matter from the Amazon basin. *Sci. Total Environ.* 321, 231–239. doi:10.1016/j.scitotenv.2003.08.017
- Peng, Y., Fang, W., Krauss, M., Brack, W., Wang, Z., Li, F., Zhang, X., 2018. Screening hundreds of emerging organic pollutants (EOPs) in surface water from the Yangtze River Delta (YRD): Occurrence, distribution, ecological risk. *Environ. Pollut.* 241, 484–493. doi:10.1016/j.envpol.2018.05.061
- Peñuela, G.A., Barceló, D., 2000. Comparative Photodegradation Study of Atrazine and Desethylatrazine in Water Samples Containing Titanium Dioxide/Hydrogen Peroxide and Ferric Chloride/Hydrogen Peroxide. *J. AOAC Int.* 83, 53–60.
- Pérez, A., Otero, R., Romero Esquinas, A., Jiménez, J.R., Fernández, J.M., 2017. Potential use of modified hydrotalcites as adsorbent of Bentazon and Metazachlor. *Appl. Clay Sci.* 141, 300–307. doi:10.1016/j.clay.2017.03.007
- Pesce, S., Martin-Laurent, F., Rouard, N., Montuelle, B., 2009. Potential for microbial diuron mineralisation in a small wine-growing watershed: from treated plots to lotic receiver hydrosystem. *Pest Manag. Sci.* 65, 651–657. doi:10.1002/ps.1729
- Pesticides Properties Database, 2018. Glyphosate -PPDB [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/373.htm> (accessed 6.21.18).
- Piel, S., 2013. La qualité de l'eau de la ressource au robinet : proposition d'une méthodologie pour l'identification de situation à risque à l'échelle du bassin versant. French -Thèse l'université Rennes 1.
- Piel, S., Baurès, E., Thomas, O., 2012. Contribution to surface water contamination understanding by pesticides and pharmaceuticals, at a watershed scale. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 9, 4433–4451. doi:10.3390/ijerph9124433
- Piel, S., Grandcoin, A., Baurès, E., 2019. L'acide aminométhylphosphonique (AMPA) dans les eaux naturelles et les filières de traitement : origines, comportement et devenir. *Tech. Sci. Méthodes* 20, 45–58. doi:10.1051/tsm/201904045
- Poiger, T., Buerge, I.J., Bächli, A., Müller, M.D., Balmer, M.E., 2016. Occurrence of the herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in surface waters in Switzerland determined with on-line solid phase extraction LC-MS/MS. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1–9. doi:10.1007/s11356-016-7835-2
- PPDB, 2019. PPDB isoproturon [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/409.htm> (accessed 2.20.19).
- PPDB, 2009. Metolachlor (MOC). The Pesticide Properties Database (PPDB). Agriculture & Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire, funded by UK national sources and the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704). [WWW Document]. URL <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/1031.htm> (accessed 2.29.16).
- PPDB 2 4-D, 2018. PPDB 2,4-D [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/4.htm> (accessed 12.3.18).

References

- PPDB 3, 4-DCA, 2018. PPDB 3,4-dichloroaniline [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/923.htm> (accessed 12.2.18).
- PPDB ACETOCHLOR, 2018. PPDB acetochlor [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/12.htm> (accessed 12.2.18).
- PPDB ALACHLOR, 2018. PPDB alachlor [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/17.htm> (accessed 12.3.18).
- PPDB AMPA, 2018. PPDB aminomethylphosphonic acid [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/842.htm> (accessed 12.2.18).
- PPDB ATRAZINE, 2018. PPDB atrazine [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/43.htm> (accessed 12.3.18).
- PPDB BENTAZONE, 2018. PPDB bentazone [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/71.htm> (accessed 12.3.18).
- PPDB CARBETAMIDE, 2018. PPDB carbetamide [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/117.htm> (accessed 12.3.18).
- PPDB DCPMU, 2018. PPDB DCPMU 1-(3,4-dichlorophenyl)-3-methylurea [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/775.htm> (accessed 12.2.18).
- PPDB DCPU, 2018. PPDB DCPU 3,4-dichlorophenyl urea [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/776.htm> (accessed 12.2.18).
- PPDB DESETHYLATRAZINE, 2018. PPDB deethylatrazine [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/695.htm> (accessed 12.3.18).
- PPDB DIURON, 2018. PPDB diuron [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/260.htm> (accessed 12.2.18).
- PPDB ETHOFUMESATE, 2018. PPDB ethofumesate [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/278.htm> (accessed 12.3.18).
- PPDB GLYPHOSATE, 2018. PPDB glyphosate [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/373.htm> (accessed 12.2.18).
- PPDB HYDROXYATRAZINE, 2018. PPDB 2-hydroxyatrazine [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/1538.htm> (accessed 12.3.18).
- PPDB MECOPROP, 2018. PPDB mecoprop [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/430.htm> (accessed 12.3.18).
- PPDB MESA, 2018. PPDB metolachlor ethane sulfonic acid [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1031.htm> (accessed 12.2.18).
- PPDB METAZACHLOR, 2018. PPDB metazachlor [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/450.htm> (accessed 12.2.18).
- PPDB METOLACHLOR, 2018. PPDB metolachlor [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/465.htm> (accessed 12.3.18).
- PPDB MOXA, 2018. PPDB metolachlor oxanilic acid [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1505.htm> (accessed 12.2.18).

References

- PPDB MTZ ESA, 2018. PPDB metazachlor sulfonic acid [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/890.htm> (accessed 12.2.18).
- PPDB PROPAZINE, 2018. PPDB propazine [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/548.htm> (accessed 12.3.18).
- ppdb SIMAZINE, 2018. ppdb simazine [WWW Document]. URL <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/592.htm> (accessed 12.3.18).
- Prato, T., Woo, B.-J., 2008. Integrated analysis of weed control practices for reducing atrazine contamination in an agricultural watershed. *J. Soil Water Conserv.* 63, 99–104. doi:10.2489/jswc.63.2.99
- Programme des Nations unies pour l'Environnement (PNUE), 2009. Convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants (POP) telle qu'amendée en 2009 64.
- PubChem, 2019. MESA by-product M2 on PubChem [WWW Document]. URL [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/#query=C1\(%3DC\(C%3DCC%3DC1C\(C\)%3DO\)C\)N\(C\(%3DO\)C%5BS%5D\(O\)\(%3DO\)%3DO\)C\(COC\)C](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/#query=C1(%3DC(C%3DCC%3DC1C(C)%3DO)C)N(C(%3DO)C%5BS%5D(O)(%3DO)%3DO)C(COC)C) (accessed 4.17.19).
- Radjenović, J., Petrović, M., Ventura, F., Barceló, D., 2008. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Res.* 42, 3601–3610. doi:10.1016/j.watres.2008.05.020
- Ramrakhiani, L., Ghosh, S., Mandal, A.K., Majumdar, S., 2019. Utilization of multi-metal laden spent biosorbent for removal of glyphosate herbicide from aqueous solution and its mechanism elucidation. *Chem. Eng. J.* 361, 1063–1077. doi:10.1016/j.cej.2018.12.163
- Ramwell, C.T., Kah, M., Johnson, P.D., 2014. Contribution of household herbicide usage to glyphosate and its degradate aminomethylphosphonic acid in surface water drains. *Pest Manag. Sci.* 70, 1823–1830. doi:10.1002/ps.3724
- Rennes métropole, 2018. Accueil | Site de Rennes, Ville et Métropole [WWW Document]. URL <http://metropole.rennes.fr/> (accessed 10.22.18).
- Restivo, J., Órfão, J.J.M., Armenise, S., Garcia-Bordejé, E., Pereira, M.F.R., 2012. Catalytic ozonation of metolachlor under continuous operation using nanocarbon materials grown on a ceramic monolith. *J. Hazard. Mater.* 239–240, 249–256. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.08.073
- Rippy, M.A., Deletic, A., Black, J., Aryal, R., Lampard, J.L., Tang, J.Y.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. doi:10.1016/j.watres.2017.03.010
- Roche, P., De Traversay, C., 2002. Management of the granular activated carbon filtration stage (GAC) for atrazine and atrazine by-products removal. *TSM*.
- Roche, P., Volk, C., Carbonnier, F., Paillard, H., 1994. Water Oxidation By Ozone Or Ozone/Hydrogen Peroxide Using The "Ozotest" Or "Peroxotest" Methods. *Ozone Sci. Eng. J. Int. Ozone Assoc.* 16, 135–155. doi:10.1080/01919519408552418
- Rodier, J., Legube, B., Merlet, N., 2009. *L'analyse de l'eau*. Dunod.
- Rodríguez-Cruz, M.S., Bælum, J., Shaw, L.J., Sørensen, S.R., Shi, S., Aspray, T., Jacobsen, C.S., Bending, G.D., 2010. Biodegradation of the herbicide mecoprop-p with soil depth and its relationship with class III tfdA genes. *Soil Biol. Biochem.* 42, 32–39. doi:10.1016/j.soilbio.2009.09.018

References

- Rose, C.E., Coupe, R.H., Capel, P.D., Webb, R.M.T., 2018. Holistic assessment of occurrence and fate of metolachlor within environmental compartments of agricultural watersheds. *Sci. Total Environ.* 612, 708–719. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.08.154
- Rott, E., Steinmetz, H., Metzger, J.W., 2018. Organophosphonates : A review on environmental relevance , biodegradability and removal in wastewater treatment plants. *Sci. Total Environ.* 615, 1176–1191. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.09.223
- Rouquerol, F., 2013. Adsorption by powders and porous solids : principles, methodology and applications.
- Rull, R.P., 2006. Neural Tube Defects and Maternal Residential Proximity to Agricultural Pesticide Applications. *Am. J. Epidemiol.* 163, 743–753. doi:10.1093/aje/kwj101
- SAGE, 2015. Le Schéma d'Aménagement et de gestion des Eaux [WWW Document]. URL <https://www.eptb-vilaine.fr/index.php/f-sage/50-le-schema-d-amenagement-et-de-gestion-des-eaux> (accessed 10.22.18).
- SAGE Layon Aubance Louets, 2017. Annexes - Charte de conseil agricole et viticole sur l'usage raisonnée des produits phytosanitaires dans les bassins versants du layon, de l'aubance, du louet et du petit louet.
- SAGE Vilaine, 2015. SAGE Vilaine : Synthèse de l'état des lieux. Arrêté préfectoral. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- Sakkas, V.A., Arabatzis, I.M., Konstantinou, I.K., Dimou, A.D., Albanis, T.A., Falaras, P., 2004. Metolachlor photocatalytic degradation using TiO₂ photocatalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 49, 195–205. doi:10.1016/j.apcatb.2003.12.008
- Sanchis, S., Polo, A.M., Tobajas, M., Rodriguez, J.J., Mohedano, A.F., 2013. Degradation of chlorophenoxy herbicides by coupled Fenton and biological oxidation. *Chemosphere* 93, 115–122. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.04.097
- Sassine, L., 2014. Occurrence des pesticides et des contaminants émergents dans une nappe alluviale. Contraintes apportées par l'origine et le temps de résidence de l'eau. Cas de la nappe de la Vistrenque. <http://www.theses.fr>.
- SAUR, 2018. AQUA-RM - Les procédés Stereau - Saur [WWW Document]. URL <https://www.saur.com/nos-metiers/ingenierie/les-procedes-stereau/> (accessed 11.14.18).
- SAUR, 2016. Diagnostic Eaux Parasites du réseau d'assainissement SIARN.
- SAUR, 2015. Rapport Annuel du délégué fédéral 2015.
- Schinasi, L., Leon, M., 2014. Non-Hodgkin Lymphoma and Occupational Exposure to Agricultural Pesticide Chemical Groups and Active Ingredients: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 11, 4449–4527. doi:10.3390/ijerph110404449
- Schriks, M., Heringa, M.B., van der Kooi, M.M.E.E., de Voogt, P., van Wezel, A.P., 2010. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water Res.* 44, 461–476. doi:10.1016/j.watres.2009.08.023
- Schuehmacher, J., Blin, e, jordi, j, paoletti, e, 2014. Evaluation des capacités épuratrices et étude de l'évolution de la biodiversité du site - Zone Libellule du SIVOM La Palus (34) [WWW Document]. URL <http://docplayer.fr/35097810-Zone-libellule-du-sivom-la-palus-34-evaluation-des->

References

- capacites-epuratrices-et-etude-de-l-evolution-de-la-biodiversite-du-site.html (accessed 4.25.19).
- Scribner, E. a., Battaglin, W. a., Gilliom, R.J.J., Meyer, M.T.T., 2007. Concentrations of Glyphosate, Its Degradation Product, Aminomethylphosphonic Acid, and Glufosinate in Ground- and Surface-Water, Rainfall, and Soil Samples Collected in the United States, 2001–06. U.S. Geol. Surv. Investig. Rep. 2007-5122 111.
- Seck, E.I., Doña-Rodríguez, J.M., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O.M., Araña, J., Pérez-Peña, J., 2012. Photocatalytical removal of bentazon using commercial and sol-gel synthesized nanocrystalline TiO₂: Operational parameters optimization and toxicity studies. Chem. Eng. J. 203, 52–62. doi:10.1016/j.cej.2012.06.119
- Shabeer, T.P.A., Saha, A., Gajbhiye, V.T., Gupta, S., Manjiaiah, K.M., Varghese, E., 2014. Simultaneous removal of multiple pesticides from water: Effect of organically modified clays as coagulant aid and adsorbent in coagulation-flocculation process. Environ. Technol. (United Kingdom) 35, 2619–2627. doi:10.1080/09593330.2014.914573
- Shi, P., Zhang, Y., Li, Z., Li, P., Xu, G., 2017. Influence of land use and land cover patterns on seasonal water quality at multi-spatial scales. Catena 151, 182–190. doi:10.1016/j.catena.2016.12.017
- Shipitalo, M.J., Owens, L.B., 2003. Atrazine, Deethylatrazine, and Deisopropylatrazine in Surface Runoff from Conservation Tilled Watersheds. Environ. Sci. Technol. 37, 944–950. doi:10.1021/es020870b
- Sichel, C., Garcia, C., Andre, K., 2011. Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants. Water Res. 45, 6371–6380. doi:10.1016/j.watres.2011.09.025
- SIGES Seine-Normandie, 2018. Qu'est-ce qu'une remontée de nappe ? - SIGES Seine-Normandie - 2018 [WWW Document]. URL <http://sigessn.brgm.fr/spip.php?article164> (accessed 11.9.18).
- Silva, j. t. B., Cuba, r, m, F., Rocha, k, C., 2018. Glyphosate and turbidity removal in water conditions by clarification with tanfloc. Period. Tche Quim. 15(30)489-496.
- Silver, S.R., Bertke, S.J., Hines, C.J., Alavanja, M.C.R.R., Hoppin, J.A., Lubin, J.H., Rusiecki, J.A., Sandler, D.P., Beane Freeman, L.E., 2015. Cancer incidence and metolachlor use in the Agricultural Health Study: An update. Int. J. Cancer 137, 2630–2643. doi:10.1002/ijc.29621
- Simonsen, L., Fomsgaard, I.S., Svensmark, B., Spliid, N.H., 2008. Fate and availability of glyphosate and AMPA in agricultural soil. J. Environ. Sci. Health. B. 43, 365–375. doi:10.1080/10934520701795517
- Singer, H., Jaus, S., Hanke, I., Lück, A., Hollender, J., Alder, A.C., 2010. Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behaviour in wastewater and surface water. Environ. Pollut. 158, 3054–3064. doi:10.1016/j.envpol.2010.06.013
- Singh, M., Bhullar, M.S., Gill, G., 2018. Integrated weed management in dry-seeded rice using stale seedbeds and post sowing herbicides. F. Crop. Res. 224, 182–191. doi:10.1016/j.fcr.2018.03.002
- Snyder, S.A., 2008. Occurrence, treatment, and toxicological relevance of EDCs and pharmaceuticals in water. Ozone Sci. Eng. 30, 65–69. doi:10.1080/01919510701799278
- Soleilhavoup, M., 2016. Enquête Pratiques phytosanitaires sur les grandes cultures 2014. Nombre de

References

- traitements et indicateurs de fréquence de traitement. *Agreste Les Dossiers* 36, 1–64.
- Solís, R.R., Rivas, F.J., Gimeno, O., Pérez-Bote, J.-L., 2017. Synergism between peroxymonosulfate and LaCoO₃-TiO₂ photocatalysis for oxidation of herbicides. Operational variables and catalyst characterization assessment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 92, 2159–2170. doi:10.1002/jctb.5228
- Solís, R.R., Rivas, F.J., Martínez-Piernas, A., Agüera, A., 2016. Ozonation, photocatalysis and photocatalytic ozonation of diuron: Intermediates identification. *Chem. Eng. J.* 292, 72–81. doi:10.1016/j.cej.2016.02.005
- Sonne, A.T., McKnight, U.S., Rønde, V., Bjerg, P.L., 2017. Assessing the chemical contamination dynamics in a mixed land use stream system. *Water Res.* 125, 141–151. doi:10.1016/j.watres.2017.08.031
- Souza, D.R. de, Trovó, A.G., Antoniosi Filho, N.R., Silva, M.A.A., Machado, A.E.H., 2013. Degradation of the Commercial Herbicide Glyphosate by Photo-Fenton Process: Evaluation of Kinetic Parameters and Toxicity. *J. Braz. Chem. Soc.* 24, 1451–1460. doi:10.5935/0103-5053.20130185
- Sparling, D.W., Matson, C., Bickham, J., Doelling-Brown, P., 2006. TOXICITY OF GLYPHOSATE AS GLYPRO® AND LI700 TO RED-EARED SLIDER (*TRACHEMYS SCRIPTA ELEGANS*) EMBRYOS AND EARLY HATCHLINGS. *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 2768. doi:10.1897/05-152.1
- Stackelberg, P.E., Gibs, J., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Lippincott, R.L., 2007. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Sci. Total Environ.* 377, 255–272. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.01.095
- State of Oregon, 2000. Oregon drinking water quality standards.
- Stedmon, C.A., Markager, S., Bro, R., 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Mar. Chem.* 82, 239–254. doi:10.1016/S0304-4203(03)00072-0
- Stone, W.W., Gilliom, R.J., 2012. Watershed Regressions for Pesticides (warp) Models for Predicting Atrazine Concentrations in Corn Belt Streams¹. *JAWRA J. Am. Water Resour. Assoc.* 48, 970–986. doi:10.1111/j.1752-1688.2012.00661.x
- Struger, J., Thompson, D., Staznik, B., Martin, P., McDaniel, T., Marvin, C., 2008. Occurrence of Glyphosate in Surface Waters of Southern Ontario. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 80, 378–384. doi:10.1007/s00128-008-9373-1
- Struger, J., Van Stempvoort, D.R.R., Brown, S.J.J., 2015. Sources of aminomethylphosphonic acid (AMPA) in urban and rural catchments in Ontario, Canada: Glyphosate or phosphonates in wastewater? *Environ. Pollut.* 204, 289–297. doi:10.1016/j.envpol.2015.03.038
- Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E., Hart, A., 2012. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Sci. Total Environ.* 416, 1–21. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.11.072
- Studnik, H., Liebsch, S., Forlani, G., Wieczorek, D., Kafarski, P., Lipok, J., 2015. Aminopolyphosphonates - chemical features and practical uses, environmental durability and biodegradation. *N. Biotechnol.* 32, 1–6. doi:10.1016/j.nbt.2014.06.007
- Syngenta, 2019. DUAL GOLD SAFENEUR - Herbicide maïs de prélevée anti-graminée - Syngenta France [WWW Document]. URL <https://www.syngenta.fr/produits/protection-des->

References

- cultures/herbicides/dual-gold-safeneur (accessed 2.28.19).
- Taktak, F., ??lbay, Z., ??ahin, S., 2015. Evaluation of 2,4-D removal via activated carbon from pomegranate husk/polymer composite hydrogel: Optimization of process parameters through face centered composite design. *Korean J. Chem. Eng.* 32, 1879–1888. doi:10.1007/s11814-015-0010-5
- Tang, T., Boenne, W., Desmet, N., Seuntjens, P., Bronders, J., van Griensven, A., 2015. Quantification and characterization of glyphosate use and loss in a residential area. *Sci. Total Environ.* 517, 207–214. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.02.040
- Thurman, E.M., 1985. *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Springer Netherlands.
- Todorovic-Rampazzo, G., Rampazzo, N., Mentler, A., Blum, W.E.H., Eder, A., Strauss, P., 2014. Influence of soil tillage and erosion on the dispersion of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in agricultural soils. *Int. Agrophysics* 28, 93–100. doi:10.2478/intag-2013-0031
- Torstensson, L., Börjesson, E., Stenström, J., 2005. Efficacy and fate of glyphosate on Swedish railway embankments. *Pest Manag. Sci.* 61, 881–886. doi:10.1002/ps.1106
- Toscano, S., Trivellini, A., Ferrante, A., Romano, D., 2018. Physiological mechanisms for delaying the leaf yellowing of potted geranium plants. *Sci. Hortic. (Amsterdam)*. 242, 146–154. doi:10.1016/j.scienta.2018.07.030
- US EPA, O., 2019. National Recommended Water Quality Criteria - Aquatic Life Criteria Table.
- US EPA, O., 2018. National Recommended Water Quality Criteria - Aquatic Life Criteria Table.
- US EPA, O., 2016. Table of Regulated Drinking Water Contaminants.
- Üstüner, T., Kordali, S., Usanmaz Bozhüyük, A., 2018. Herbicidal and Fungicidal Effects of *Cuminum cyminum*, *Mentha longifolia* and *Allium sativum* Essential Oils on Some Weeds and Fungi. *Rec. Nat. Prod.* 12, 619–629. doi:10.25135/rnp.80.18.05.106
- Van Stempvoort, D.R., Roy, J.W., Brown, S.J., Bickerton, G., 2014. Residues of the herbicide glyphosate in riparian groundwater in urban catchments. *Chemosphere* 95, 455–463. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.09.095
- Van Stempvoort, D.R., Spoelstra, J., Senger, N.D., Brown, S.J., Post, R., Struger, J., 2016. Glyphosate residues in rural groundwater, Nottawasaga River Watershed, Ontario, Canada. *Pest Manag. Sci.* doi:10.1002/ps.4218
- Vanraes, P., Ghodbane, H., Davister, D., Wardenier, N., Nikiforov, A., Verheust, Y.P., Van Hulle, S.W.H., Hamdaoui, O., Vandamme, J., Van Durme, J., Surmont, P., Lynen, F., Leys, C., 2017. Removal of several pesticides in a falling water film DBD reactor with activated carbon textile: Energy efficiency. *Water Res.* 116, 1–12. doi:10.1016/j.watres.2017.03.004
- Vereecken, H., 2005. Mobility and leaching of glyphosate: A review. *Pest Manag. Sci.* 61, 1139–1151. doi:10.1002/ps.1122
- Vernoux, J.F., Lions, J., Petelet-Giraud, E., Seguin, J.J., P., S., E., L., 2010. Contribution à la caractérisation des relations entre eau souterraine, eau de surface et écosystèmes terrestres associés en lien avec la DCE, rapport BRGM.
- Verstraeten, I.M., Thurman, E.M., Lindsey, M.E., Lee, E.C., Smith, R.D., 2002. Changes in

References

- concentrations of triazine and acetamide herbicides by bank filtration, ozonation, and chlorination in a public water supply. *J. Hydrol.* 266, 190–208. doi:10.1016/S0022-1694(02)00163-4
- Vidal, E., Negro, A., Cassano, A., Zalazar, C., 2015. Simplified reaction kinetics, models and experiments for glyphosate degradation in water by the UV/H₂O₂ process. *Photochem. Photobiol. Sci.* 14, 366–377. doi:10.1039/C4PP00248B
- Vieno, N., Tuhkanen, T., Kronberg, L., 2007. Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. *Water Res.* 41, 1001–1012. doi:10.1016/j.watres.2006.12.017
- Vingerhoeds, M.H., Nijenhuis-de Vries, M.A., Ruedert, N., van der Laan, H., Bredie, W.L.P., Kremer, S., 2016. Sensory quality of drinking water produced by reverse osmosis membrane filtration followed by remineralisation. *Water Res.* 94, 42–51. doi:10.1016/j.watres.2016.02.043
- von Gunten, U., 2003. Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.* 37, 1443–1467. doi:10.1016/S0043-1354(02)00457-8
- Wang, B., Kong, D., Lu, J., Zhou, Q., 2015. Transformation of sulfonylurea herbicides in simulated drinking water treatment processes. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 3847–3855. doi:10.1007/s11356-014-3642-9
- Westgate, P.J., Park, C., 2010. Evaluation of proteins and organic nitrogen in wastewater treatment effluents. *Environ. Sci. Technol.* 44, 5352–5357. doi:10.1021/es100244s
- Withers, P.J.A., Jarvie, H.P., 2008. Delivery and cycling of phosphorus in rivers: A review. *Sci. Total Environ.* 400, 379–395. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.08.002
- Woźniak, E., Sicińska, P., Michałowicz, J., Woźniak, K., Reszka, E., Huras, B., Zakrzewski, J., Bukowska, B., 2018. The mechanism of DNA damage induced by Roundup 360 PLUS, glyphosate and AMPA in human peripheral blood mononuclear cells - genotoxic risk assessment. doi:10.1016/j.fct.2018.07.035
- Xu, C., Chen, L., You, L., Xu, Z., Ren, L.F., Yew-Hoong Gin, K., He, Y., Kai, W., 2018. Occurrence, impact variables and potential risk of PPCPs and pesticides in a drinking water reservoir and related drinking water treatment plants in the Yangtze Estuary. *Environ. Sci. Process. Impacts* 20, 1030–1045. doi:10.1039/c8em00029h
- Yang, H., Yang, L., Hu, Z., Liu, H., Pang, H., Yi, B., 2015. General transformation law of chlorinated acetanilide herbicides by reactive oxidative species (ROs) during photocatalytic process. *J. Water Process Eng.* 8, e66–e74. doi:10.1016/j.jwpe.2014.11.009
- Yang, Q., Peng, Y., Liu, X., Zeng, W., Mino, T., Satoh, H., 2007. Nitrogen Removal via Nitrite from Municipal Wastewater at Low Temperatures using Real-Time Control to Optimize Nitrifying Communities. *Environ. Sci. Technol.* 41, 8159–8164. doi:10.1021/es070850f
- Yang, X., Wang, F., Bento, C.P.M., Meng, L., van Dam, R., Mol, H., Liu, G., Ritsema, C.J., Geissen, V., 2015a. Decay characteristics and erosion-related transport of glyphosate in Chinese loess soil under field conditions. *Sci. Total Environ.* 530–531, 87–95. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.05.082
- Yang, X., Wang, F., Bento, C.P.M., Xue, S., Gai, L., van Dam, R., Mol, H., Ritsema, C.J., Geissen, V., 2015b. Short-term transport of glyphosate with erosion in Chinese loess soil—a flume experiment. *Sci. Total Environ.* 512–513, 406–414. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.01.071

References

- Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., Blais, J.-F., 2009. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Rev. des Sci. l'eau* 22, 535. doi:10.7202/038330ar
- Zgheib, S., Moilleron, R., Chebbo, G., 2012. Priority pollutants in urban stormwater: Part 1 – Case of separate storm sewers. *Water Res.* 46, 6683–6692. doi:10.1016/j.watres.2011.12.012
- Zhang, C., Hu, X., Luo, J., Wu, Z., Wang, L., Li, B., Wang, Y., Sun, G., 2015. Degradation Dynamics of Glyphosate in Different Types of Citrus Orchard Soils in China. *Molecules* 20, 1161–1175. doi:10.3390/molecules20011161
- Zhang, E., Wang, B., Wang, Q., Zhang, S., Zhao, B., 2008. Ammonia-nitrogen and orthophosphate removal by immobilized *Scenedesmus* sp. isolated from municipal wastewater for potential use in tertiary treatment. *Bioresour. Technol.* 99, 3787–3793. doi:10.1016/j.biortech.2007.07.011
- Zhang, W., 2018. Global pesticide use: Profile, trend, cost / benefit and more. *Proc. Int. Acad. Ecol. Environ. Sci.* 8, 1–27.
- Zietzschmann, F., Ernst, M., Godehardt, M., Paar, H., Zheng, X., Jekel, M., 2013. Linking UF reversible and irreversible fouling to the water quality of surface water and treated municipal wastewater. *Desalin. Water Treat.* 1–11. doi:10.1080/19443994.2013.834271

ANNEXE I. **Détail des précipitations et des débits de la Vilaine à Guichen et Cran de 2009 à 2016**

2009	RR Rennes St Jacques (mm)	RR Arzal (mm)	Q EN8 Vilaine (m ³ /s)	Q EN13 Vilaine (m ³ /s)
J	97.6	144.7	65	208
F	32.4	31.2	65.2	218
M	31.2	48.2	24.8	95.1
A	69	93.2	14.6	58.2
M	61.2	57.7	13.6	47.4
J	55.6	53.2	8.04	32.7
J	58.6	61.2	5.36	16.9
A	36.4	22.2	2.81	9.63
S	38	27.2	2.09	9.23
O	34	60	2.19	8.36
N	125.2	153.6		45.1
D	92	146.8	37.9	171
SOMME	731.2	899.2		
moyenne			21.96	76.64
Coef var (RSD)			1.09	1.02
MIN			2.09	8.36
MAX			65.2	218

2010	RR Rennes St Jacques (mm)	RR Arzal (mm)	Q EN8 Vilaine (m ³ /s)	Q EN13 Vilaine (m ³ /s)
J	26.6	58.6	36	187
F	69.8	92.6	45.4	155
M	45.8	74.5	49.1	198
A	15.4	16	16.9	77.7
M	39.4	40.1	7.48	27.9
J	49.1	47.3	4.91	16.6
J	16.8	18.4	2.27	6.51
A	31.3	60.7	2.39	4.96
S	42	47.4	2.93	7.14
O	80.3	131.4	7.57	20.4
N	77.8	129.2		91.1
D	55.1	74.6	26.4	126
SOMME	549.4	790.8		
moyenne			18.30	76.53

Annexes

Coef var (RSD)		0.98	0.96	
MIN		2.27	4.96	
MAX		49.1	198	
2011	RR Rennes St Jacques (mm)	RR Arzal (mm)	Q EN8 Vilaine (m³/s)	Q EN13 Vilaine (m³/s)
J	41.5	69.3	35	158
F	41.3	81.4	23.8	95.9
M	16.6	23	18.1	66.6
A	7.6	11.6	6.94	31.2
M	20.3	25.7	5.07	17.4
J	40.4	72.5	3.79	11.9
J	60.9	68.7	3.59	9.02
A	101.2	102.7	5.18	10.2
S	31.1	46.4	3.66	7.43
O	19.8	38	2.98	5.49
N	30.4	50.4	4.46	8.9
D	105.9	129.3	15	64
SOMME	517	719		
moyenne			10.63	40.50
Coef var (RSD)			0.97	1.17
MIN			2.98	5.49
MAX			35	158

2012	RR Rennes St Jacques (mm)	RR Arzal (mm)	Q EN8 Vilaine (m³/s)	Q EN13 Vilaine (m³/s)
J	31.3	50.3	8.04	55
F	13.4	22.9	5.73	40.7
M	31.5	31.1	4.6	32.8
A	115	133	23.8	61.2
M	73.6	33.4	24.3	73.7
J	84.9	86.1	12.4	32.6
J	52.8	74.1	12.2	24.9
A	19.7	40.9	5.61	11.9
S	62.2	68.4	4.96	11.4
O	117.4	163.7	24.2	71.6
N	58.7	102.8	25.6	96.6
D	124.6	196.1	94.5	291
SOMME	785.1	1002.8		
moyenne			20.50	66.95
Coef var (RSD)			1.21	1.12
MIN			4.6	11.4
MAX			94.5	291

Annexes

2013	RR Rennes St Jacques (mm)	RR Arzal (mm)	Q EN8 Vilaine (m ³ /s)	Q EN13 Vilaine (m ³ /s)
J	56.8	109.1	88.9	210
F	47	58.7	94.2	96.7
M	94.3	82.6	81	67.5
A	39.9	80.8	39.2	31.2
M	72.2	75.8	15.5	49.3
J	41.4	32.5	11	32.1
J	72.6	57.7	8.86	20.5
A	9.6	9.4	4.97	7.75
S	24.5	44.4	4.41	6.51
O	105.8	143.9	8.57	18.9
N	93.6	115		95.7
D	89.6	116.2		190
SOMME	747.3	926.1		
moyenne			35.66	68.85
Coef var (RSD)			1.05	1.00
MIN			4.41	6.51
MAX			94.2	210

2014	RR Rennes St Jacques (mm)	RR Arzal (mm)	Q EN8 Vilaine (m ³ /s)	Q EN13 Vilaine (m ³ /s)
J	146	175.5	127	503
F	140.3	187	176	660
M	34.2	73.3	54.9	222
A	36.3	61.9	15.9	75.2
M	62.9	43.9	10.4	50.8
J	62.8	54.6	6.26	29.1
J	55.4	55.6	4.67	15.8
A	91.7	137.8	7.3	20.2
S	3	3.4	3.24	17.3
O	77.1	73.7	6.67	22.3
N	90.1	150.7	23.8	95.5
D	74.5	75	34.9	128
SOMME	874.3	1092.4		
moyenne			39.25	153.27
Coef var (RSD)			1.42	1.38
MIN			3.24	15.8
MAX			176	660

Annexes

2015	RR Rennes St Jacques (mm)	RR Arzal (mm)	Q EN8 Vilaine (m ³ /s)	Q EN13 Vilaine (m ³ /s)
J	77.9	108.4	56.3	194
F	64.6	85.7	74.9	207
M	21.4	23.2	33.9	115
A	51.4	59.4	11.6	46.4
M	52.7	97.9	18	70.9
J	42.7	9.2	6.52	21.8
J	39.9	60.9	3.72	10.9
A	78.8	92.2	4.48	10.8
S	50.2	75.8	3.93	14.7
O	23.5	43.3	3.5	12.5
N	60.9	112.9	6.1	26.3
D	32.3	94.6	6.53	38.2
SOMME	596.3	863.5		
moyenne			19.12	64.04
Coef var (RSD)			1.24	1.10
MIN			3.5	10.8
MAX			74.9	207

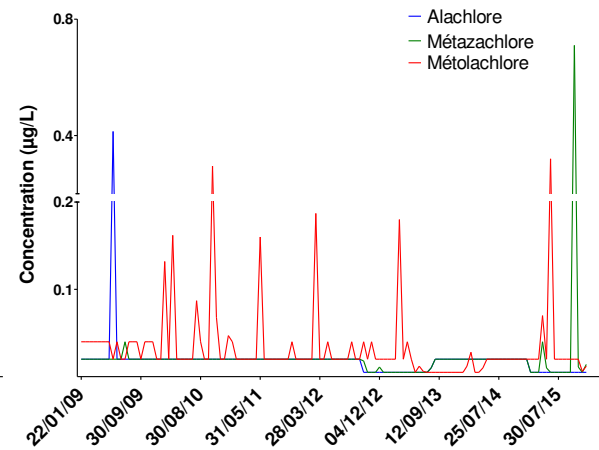
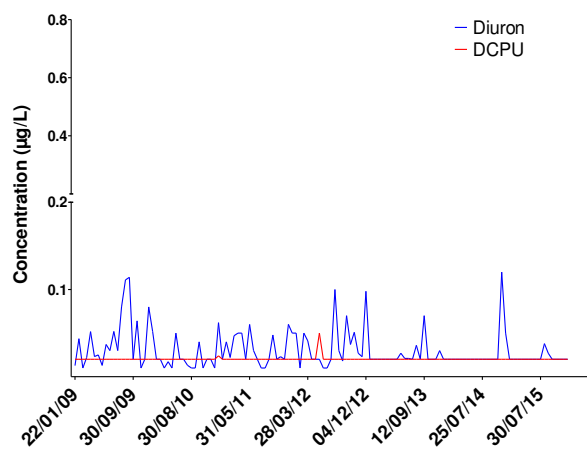
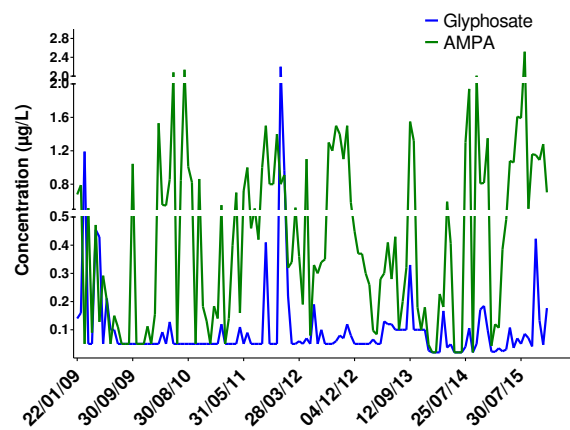
2016	RR Rennes St Jacques (mm)	RR Arzal (mm)	Q EN8 Vilaine (m ³ /s)	Q EN13 Vilaine (m ³ /s)
J	87.7	188.4	35.9	192
F	69	99.9	53.8	240
M	96.5	94.1	63.8	186
A	43.7	30.9	26.1	113
M	47.7	93.5	11.4	46.3
J	101.4	51.3	16.2	39.2
J	13.1	7.4	6.01	17.1
A	14.5	19.1	2.89	8.32
S	42.1	44	3.38	6.64
O	23.9	32.4	3.27	7.31
N	70.4	119.1	6.23	15
D	15.3	29.9	4.28	13.5
SOMME	625.3	810		
moyenne			19.44	73.70
Coef var (RSD)			1.09	1.17
MIN			2.89	6.64
MAX			63.8	240

ANNEXE II. Réseau de surveillance CORPEP

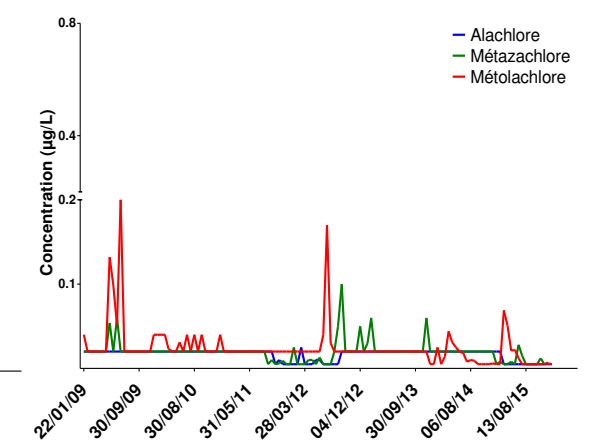
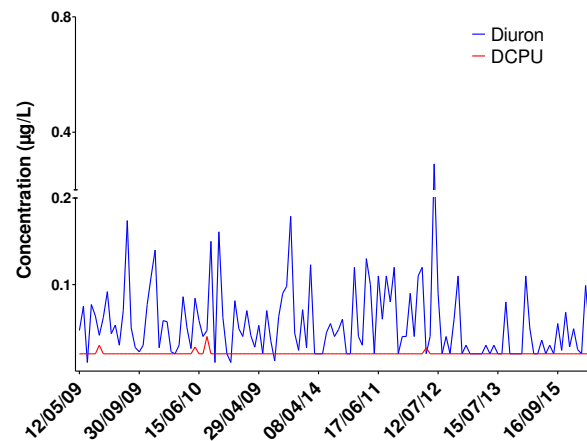
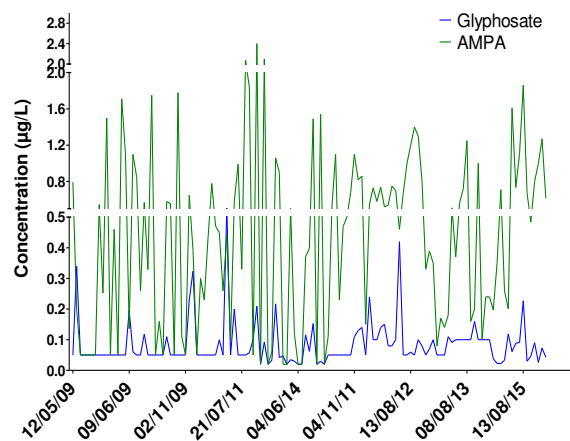
Le réseau de surveillance CORPEP (Cellule d'orientation régionale pour la protection des eaux contre les pesticides), permet une surveillance des pesticides et de certains sous-produits sur dix cours d'eau bretons, dont trois font partie du bassin versant de la Vilaine : la Flûme, le Meu et la Seiche, situés dans la partie amont près de Rennes. La Flûme n'est pas suivie dans cette étude, car c'est une rivière mineure (débit moyen de 0,63 m³/s). Les données concernant les micropolluants, disponibles publiquement, couvrent la période de janvier 2009 à décembre 2015 (CORPEP, 2018). Les composés étudiés dans le cadre de cette étude, qui sont également surveillés par le réseau CORPEP sont le glyphosate, l'AMPA, le diuron, la DCPU, l'alachlore, le métazachlore et le métolachlore. Le réseau CORPEP ne suit pas les sous-produits de chloroacétamides, tels que les formes ESA/OXA ainsi que la 3,4-DCA et la DCPMU, qui sont les sous-produits du diuron.

Annexes

Le Meu 2009-2015



La Seiche 2009-2015



Concentrations en glyphosate et AMPA, diuron et DCPU, alachlore, métazachlore et métolachlore dans le Meu (graphiques du haut) et dans la Seiche (graphiques du bas). Données historiques de 2009 à 2015 issues du réseau de surveillance CORPEP (CORPEP, 2018).

ANNEXE III. Données d'occurrence

Bilans de données d'occurrence publiées au moment de la sélection (fin 2015).

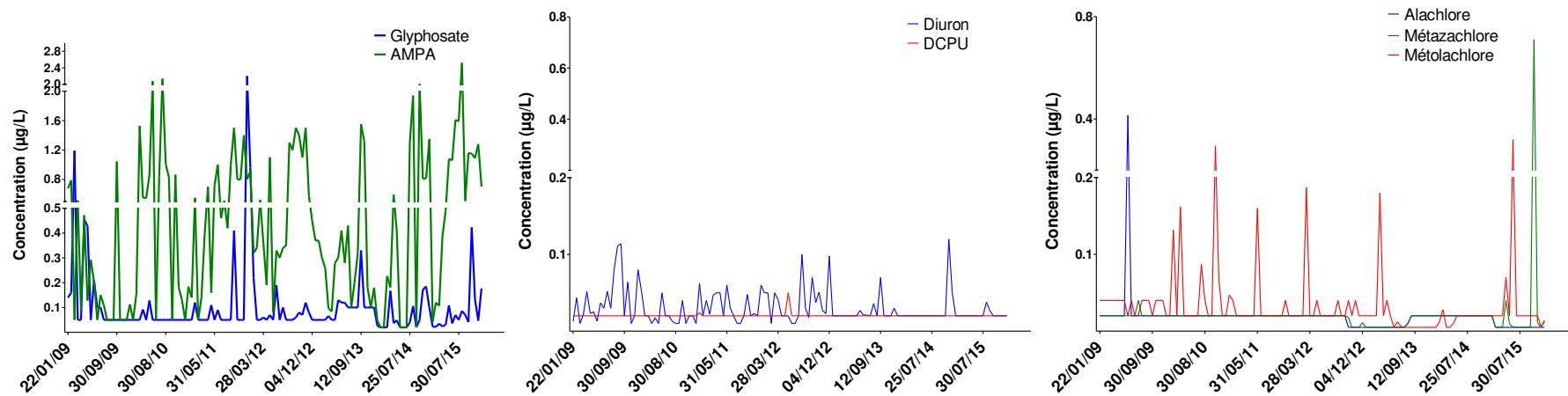
Echelle	Herbicides et sous-produits et fréquence de détection	Concentration moyenne (µg/L)	Document
Vilaine	AMPA (98 %)	0,61	Piel, 2013
	Hydroxyatrazine (76 %)	0,02	
	Diuron (58 %)	0,03	
	Glyphosate (34 %)	0,13	
	Mecoprop (32 %)	0,02	
	Isoproturon (32 %)	0,02	
	2,4-D (14 %)	-	
	Sulcotrione (10 %)	-	
	2,4 MCPA (10 %)	-	
Affluents Vilaine	AMPA (98 %)	-	Piel, 2013
	Glyphosate (34 %)	-	
	Hydroxyatrazine (76 %)	-	
	Mecoprop (32 %)	-	
	2,4 MCPA (10 %)	-	
	Diuron (58 %)	-	
	2,4-D (14 %)	-	
BV aval Vilaine	Atrazine	-	Rapport annuel du délégataire Usine de Férel 2014 (Saur-IAV, 2015)
	Déséthylatrazine	0,002	
	Deisopropylatrazine	-	
	Diuron	0,02	
	Isoproturon	0,01	
	AMPA	0,20	
	Métolachlore ESA (100 %)	0,28	Données de surveillance interne mensuelle usine de Férel – Saur, 2015
	Métolachlore OXA (100 %)	0,05	
	Alachlore ESA (100 %)	0,19	
	Métazachlore ESA (100 %)	0,11	
	Métazachlore ESA (100 %)	0,03	
BV Loire-Bretagne	AMPA	-	Composés les plus détectés dans les eaux de surface : Etat des lieux du bassin Loire-Bretagne 2013 (Comité de bassin Loire-Bretagne, 2013)
	Glyphosate	-	
	Déséthylatrazine	-	
	Diuron	-	
	Isoproturon	-	

Annexes

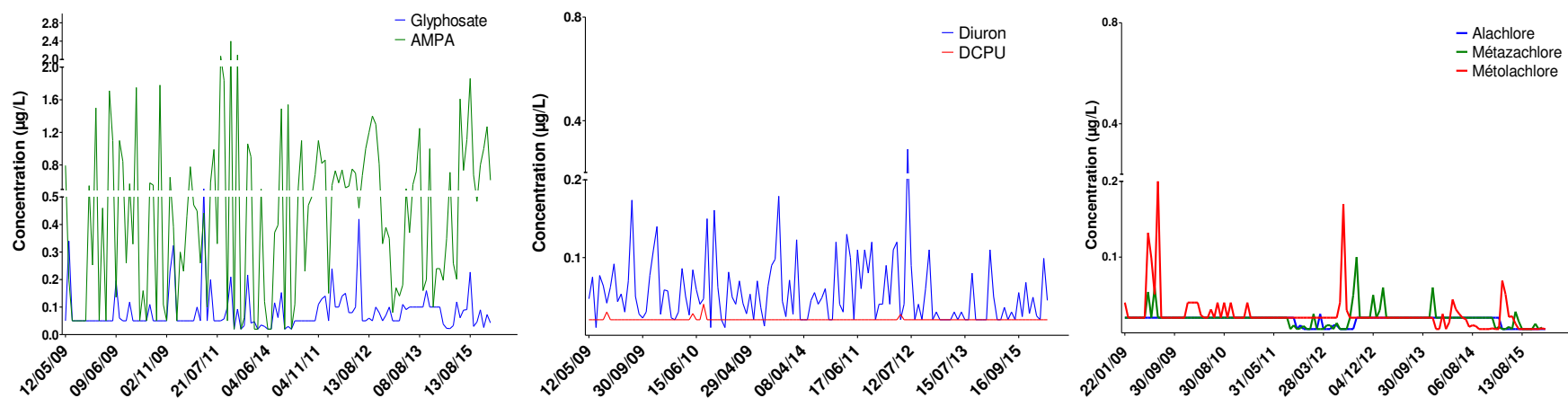
Echelle	Herbicides et sous-produits et fréquence de détection	Concentration moyenne (µg/L)	Document
Bretagne	AMPA (57 %) Glyphosate (19 %) Isoproturon (13 %) Diuron (10 %)	- - - -	Bilan annuel 2013-2014 "L'eau en Bretagne" (Dreal Bretagne, 2014)
Bretagne	AMPA (59,9 %) Hydroxyatrazine (48,6 %) Glyphosate (40,2 %) Métolachlore (32,1 %) Atrazine déséthyl (27,8 %) Isoproturon (27,7 %) Diuron (25,6 %) Triclopyr (17,4 %) Diméthénamide (16,3 %) Mecoprop (15,7 %) Diflufénicanil (15,4 %) 2,4 MCPA (15,3 %) 2,4-D (11,3 %)	0,24 0,03 0,16 0,09 0,03 0,15 0,06 0,08 0,05 0,08 0,03 0,08 0,07	Qualité des cours d'eau bretons vis-à-vis des pesticides, Observatoire de l'eau [2013-14] (Bardon et al., 2017)
France	Metolachlore ESA (77,3 %) Metolachlore OXA (71,5 %) Acétochlore (20,5 %)	0,98 1,62 0,90 (Valeurs max)	Etude sur les contaminants émergents dans les eaux françaises (eaux de surfaces INERIS/ ONEMA) (Botta et Dulio, 2014)
France	Déséthylatrazine Metolachlore ESA Metolachlore Bentazone Alachlore ESA Metolachlore OXA AMPA 2,6-dichlorobenzamide Atrazine	50,4 % 10,9 % 8,7 % 5,2 % 4,8 % 4,5 % 3,8 % 2,6 % 2,5 %	Bilan de la qualité de l'eau au robinet du consommateur vis-à-vis des pesticides en 2013-14 (Ministère de la Santé, 2015)

Annexes

Le Meu 2009-2015



La Seiche 2009-2015



Concentrations en glyphosate et AMPA, diuron et DCPU, alachlore, métazachlore et métolachlore dans le Meu (figures du haut) et dans la Seiche (figures du bas). Données historiques de 2009 à 2015 issues du réseau de surveillance CORPEP (CORPEP, 2018).

ANNEXE IV. Occupation des sols par station de mesure

Annexes

Occupation agricole des sols par station de mesure

Station de prélèvement	Zone hydrographique	Agricole (km ²)					
		Céréales	dont maïs	Oléagineux	Protéagineux	Pâturage/fourrage	Légumes autres
EN0 - Vilaine source	J700	39,7	29,9	0,8	-	40,2	-
EN1 - Vilaine amont Rennes	J701 - J708	287,3	154,1	11,0	1,1	239,2	0,2
EN4 - Vilaine aval Rennes	J709 - J722	236,2	120,2	12,3	1,2	170,9	1,5
EN5 – Meu	J730 - J739	311,2	149,1	14,3	1,7	163,4	1,3
EN6 - Vilaine aval confluence Meu	J740	5,4	2,0	0,6	-	3,9	-
EN7 – Seiche	J741 - J748	356,1	156,4	28,8	2,7	215,2	0,8
EN8 - Vilaine aval confluence Seiche	J750 - J752	70,1	26,1	6,8	0,4	51,3	0,3
EN9 - Vilaine amont confluence Oust	J753 - J798	767,9	297,4	63,7	11,1	677,7	4,4
EN10 - Oust	J800 - J883	1309,8	453,2	75,4	10,3	785,8	43,2
EN11 - Vilaine aval confluence Oust	J900 - J901	19,9	8,7	1,4	0,3	31,4	0,0
EN12 – Isac	J910 - J922	158,7	73,9	10,4	2,9	282,9	0,3
EN13 - Vilaine aval Isac confluence	-	-	-	-	-	-	-
Ebsf – Férel	J930 - J932	105,4	55,8	2,8	0,4	118,1	1,9

Annexes

Occupation non agricole des sols par station de mesure.

Station de prélèvement	Zone hydrographique	Aménagements			Urbain (km ²)
		Total EH* (milliers d'EH)	EH* densité (EH/km ²)	Voies ferrées (km)	Zones imperméabilisées
EN0 - Vilaine source	J700	1	10,8	0,0	2,0
EN1 - Vilaine amont Rennes	J701 - J708	155	203,7	234,5	73,8
EN4 - Vilaine aval Rennes	J709 - J722	540	688,7	440,4	185,6
EN5 - Meu	J730 - J739	122	163,9	123,1	41,2
EN6 - Vilaine aval confluence Meu	J740	11	493,2	0,0	2,3
EN7 - Seiche	J741 - J748	110	137,2	217,1	53,9
EN8 - Vilaine aval confluence Seiche	J750 - J752	13	77,3	23,1	12,4
EN9 - Vilaine amont confluence Oust	J753 - J798	114	52,5	260,4	88,4
EN10 - Oust	J800 - J883	473	183,2	195,7	116,7
EN11 - Vilaine aval confluence Oust	J900 - J901	1	12,4	26,7	26,2
EN12 - Isac	J910 - J922	62	84,2	17,3	38,2
EN13 - Vilaine aval Isac confluence	-	-	-	-	-
Ebsf - Férel	J930 - J932	57	146,9	17,1	26,4

**ANNEXE V. Statistiques descriptives des concentrations
d'herbicides et sous-produits**

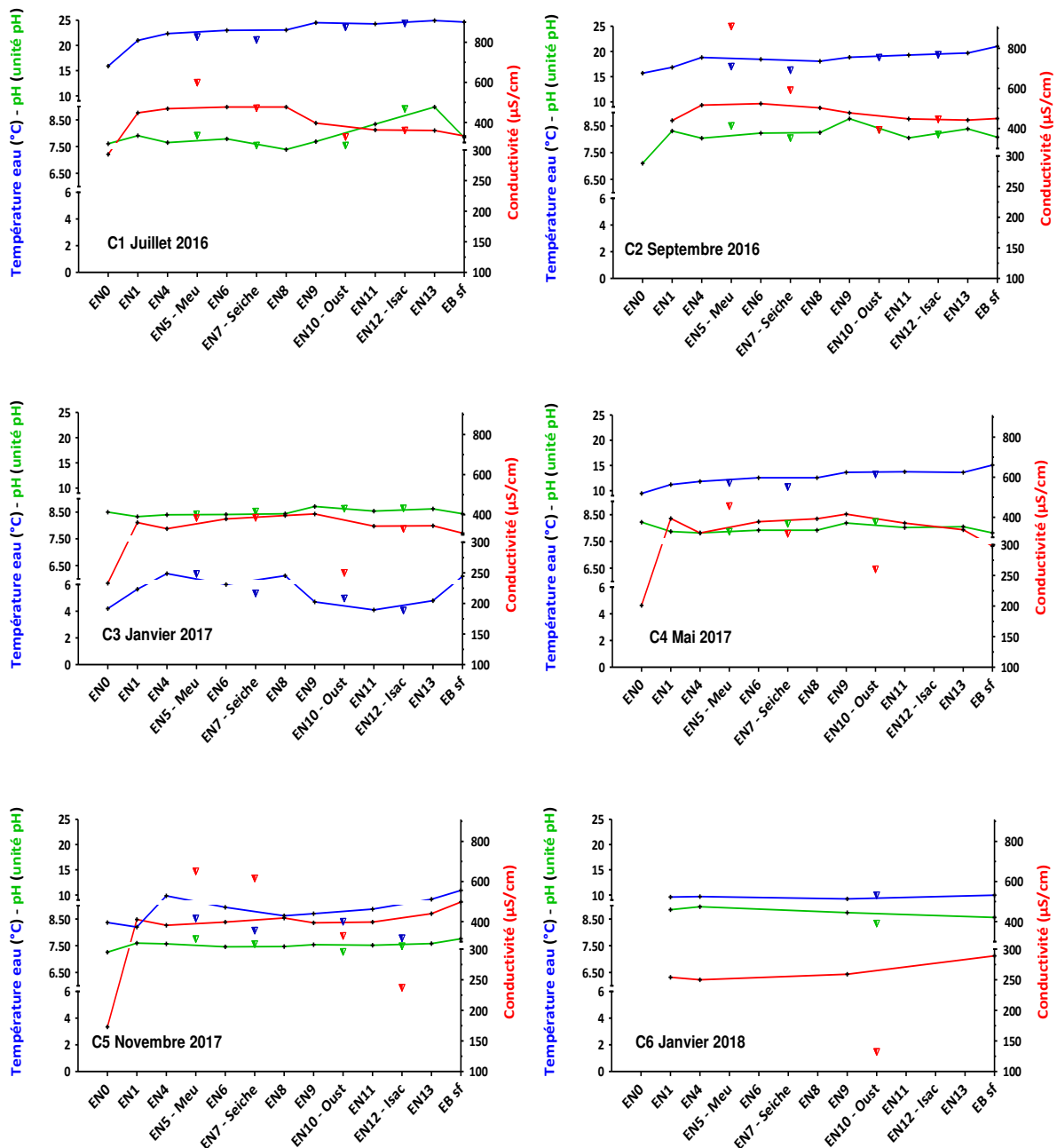
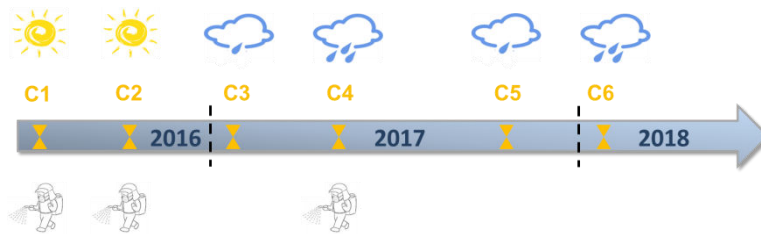
Annexes

Statistiques descriptives des concentrations d'herbicides et sous-produits dans les eaux de surface lors des six campagnes de prélèvement. FD : fréquence de détection.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
N =	13	13	13	12	12	5
DIU						
MIN	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	-
MAX	0,06	0,22	0,06	0,07	0,03	-
MOY	0,04	0,06	0,04	0,04	0,03	-
E.TYPE	0,02	0,08	0,02	0,02	0,00	-
FD (%)	61,5	46,2	69,2	33,3	50,0	0,0
ALA-ESA						
MIN	0,04	0,03	0,05	0,03	0,03	0,03
MAX	0,26	0,16	0,11	0,20	0,11	0,12
MOY	0,09	0,07	0,07	0,09	0,07	0,06
E.TYPE	0,02	0,06	0,02	0,07	0,03	0,03
FD (%)	100,0	100,0	53,8	100,0	66,7	100,0
MTZ-ESA						
MIN	0,03	0,02	0,03	0,04	0,04	0,14
MAX	0,10	0,12	0,10	0,76	0,14	0,35
MOY	0,06	0,05	0,06	0,22	0,08	0,21
E.TYPE	0,03	0,03	0,02	0,20	0,03	0,10
FD (%)	100,0	100,0	100,0	100,0	58,3	80,0
SMOC						
MIN	-	0,03	-	0,02	-	-
MAX	-	0,06	-	0,06	-	-
MOY	-	0,05	-	0,03	-	-
E.TYPE	-	0,01	-	0,02	-	-
FD (%)	0,0	61,5	0,0	33,3	0,0	0,0

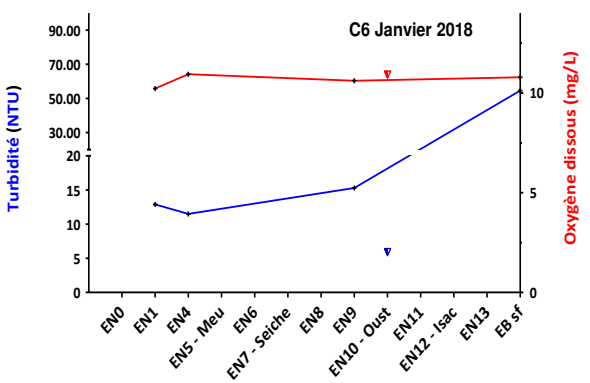
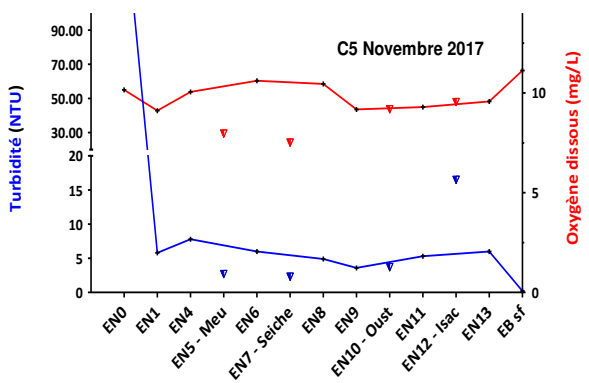
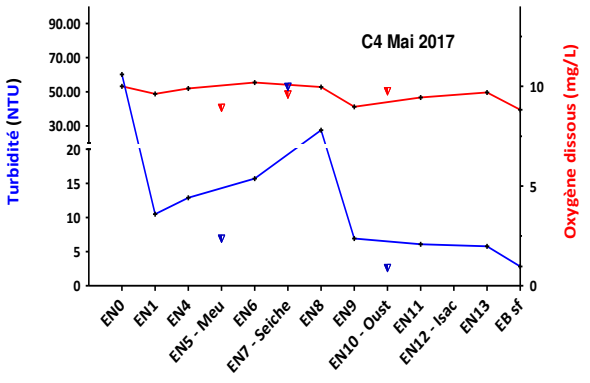
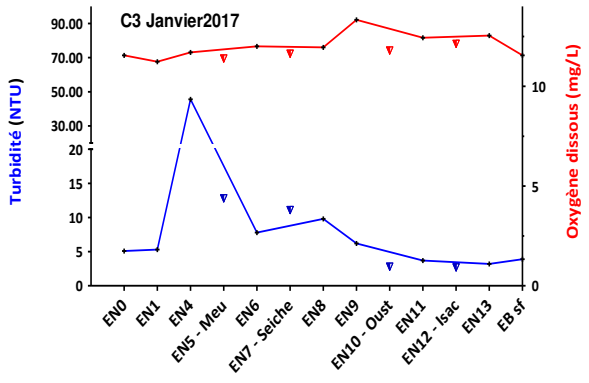
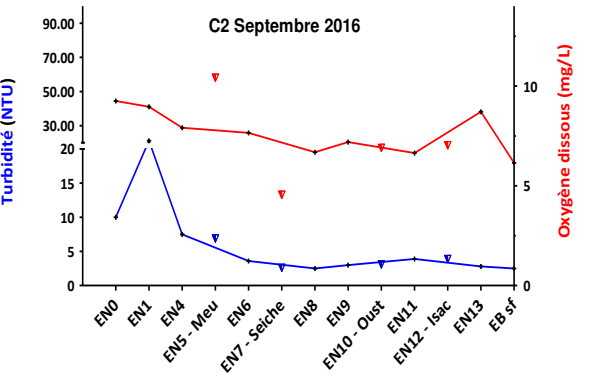
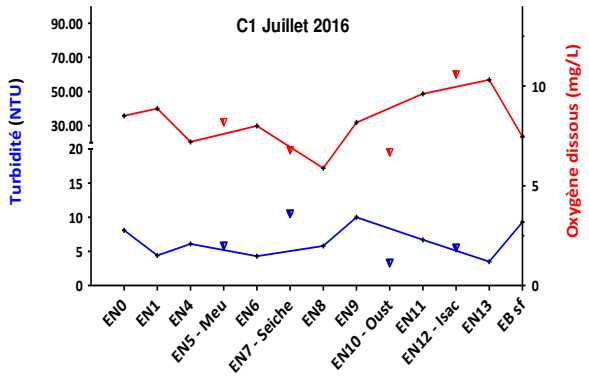
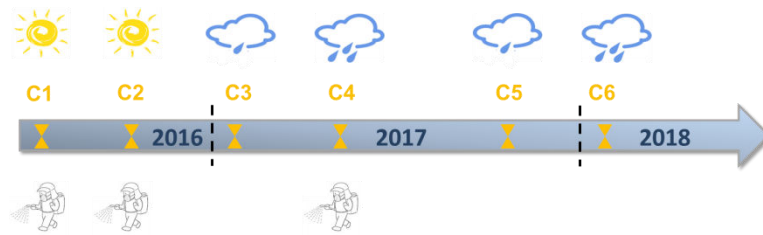
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
N =	13	13	13	12	12	5
MESA						
MIN	0,09	0,06	0,09	0,11	0,07	0,19
MAX	0,61	0,38	0,61	0,70	0,35	0,62
MOY	0,20	0,17	0,20	0,26	0,12	0,39
E.TYPE	0,15	0,10	0,15	0,17	0,08	0,18
FD (%)	100,0	100,0	100,0	100,0	91,7	100,0
MOXA						
MIN	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,09
MAX	0,17	0,11	0,17	0,07	0,13	0,13
MOY	0,05	0,04	0,05	0,04	0,05	0,10
E.TYPE	0,04	0,02	0,04	0,01	0,05	0,02
FD (%)	100,0	92,3	100,0	100,0	41,7	100,0
GLY						
MIN	0,09	0,10	0,09	0,16	0,52	-
MAX	0,56	0,26	0,56	0,58	0,52	-
MOY	0,26	0,17	0,26	0,28	0,52	-
E.TYPE	0,26	0,07	0,26	0,16	-	-
FD (%)	23,1	46,2	23,1	58,3	8,3	0,0
AMPA						
MIN	0,10	0,18	0,10	0,09	0,28	-
MAX	1,15	2,48	1,15	1,35	1,52	-
MOY	0,61	1,10	0,61	0,59	0,87	-
E.TYPE	0,32	0,82	0,31	0,32	0,40	-
FD (%)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	0,0

ANNEXE VI. Evolution spatiale des paramètres mesurés in situ, formes de l'azote et du phosphore

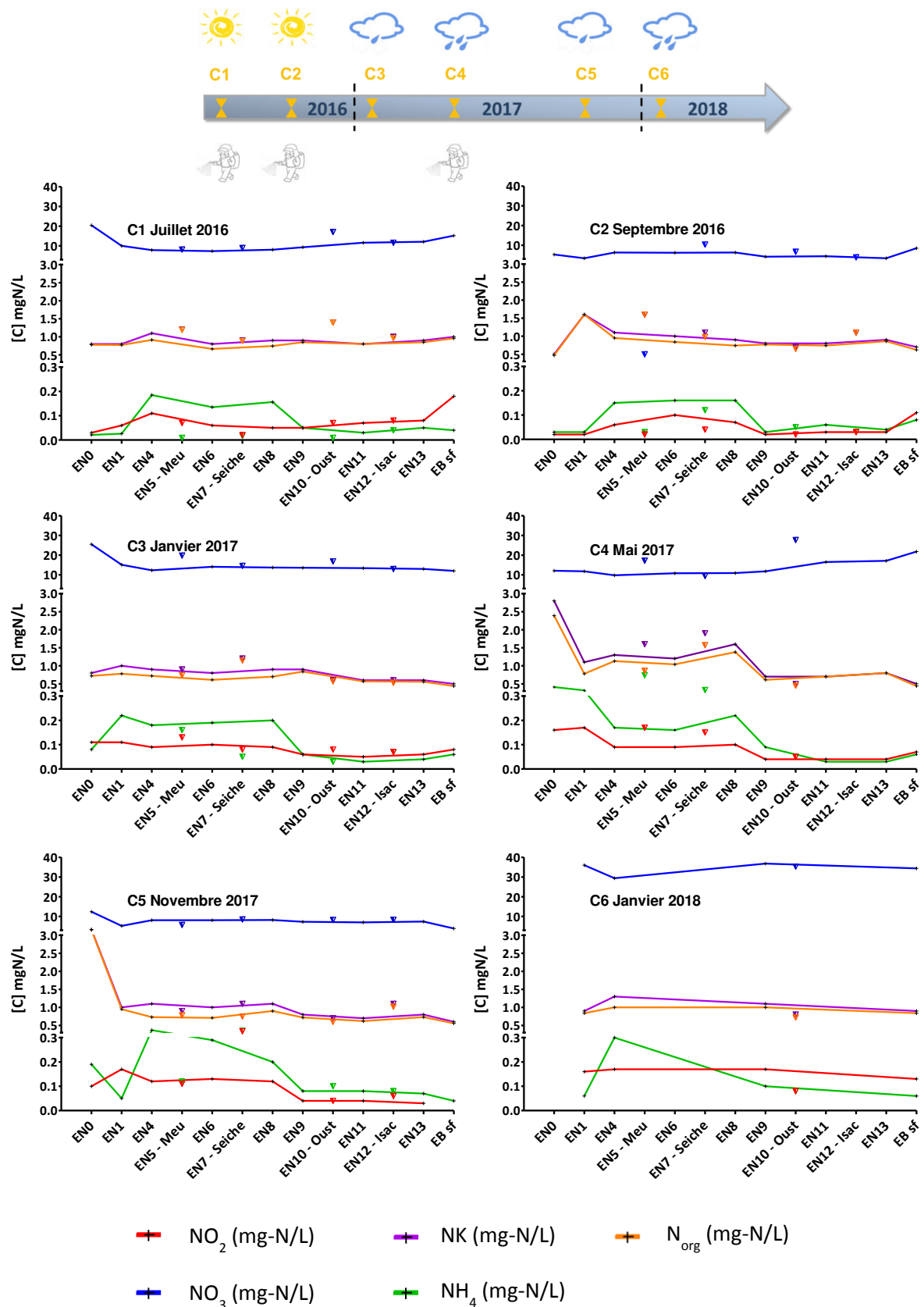


Evolution spatiale des paramètres mesurés *in situ* dans la Vilaine (trait plein) et ses affluents (triangles): température de l'eau, pH, et conductivité

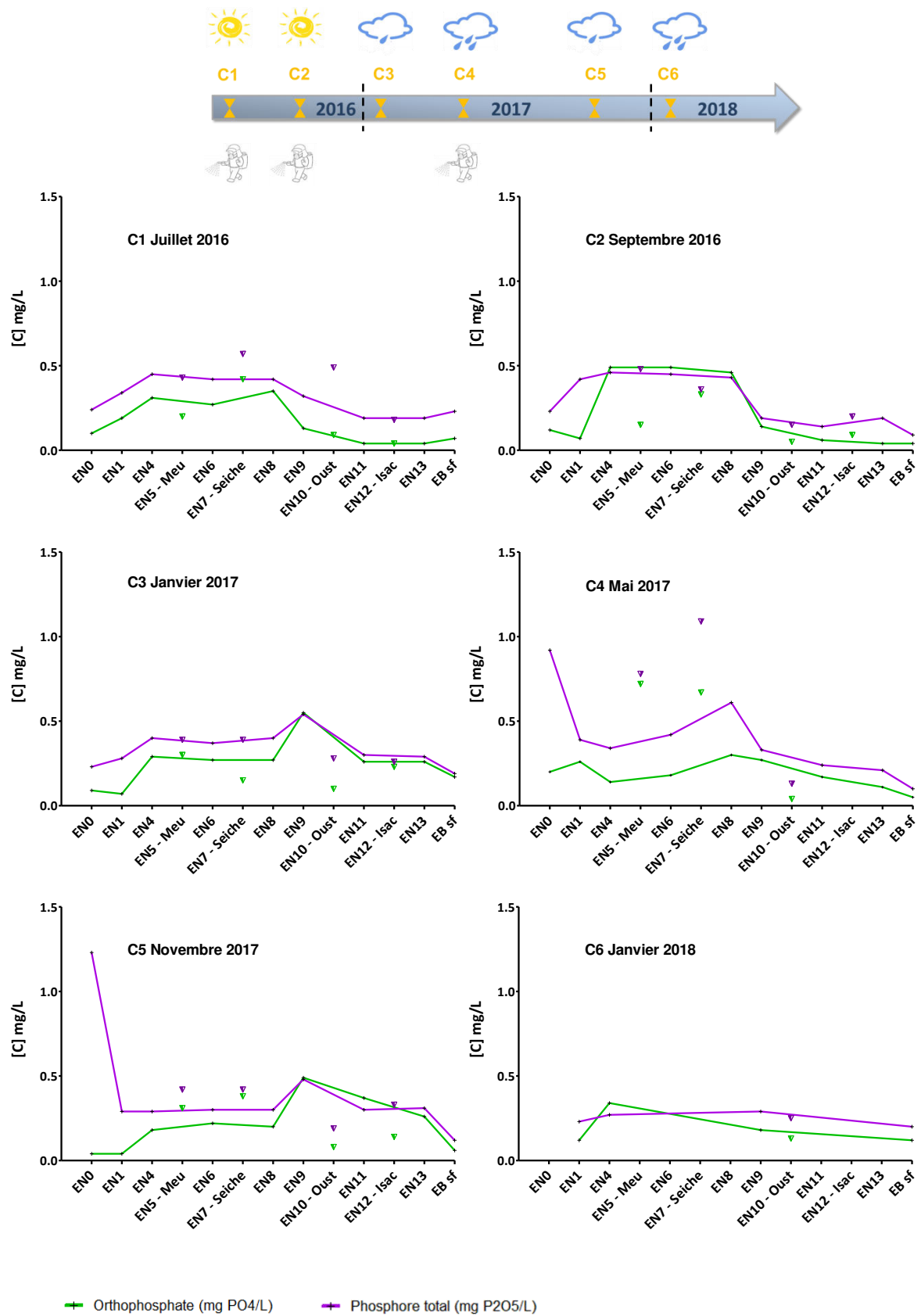
Annexes



Evolution spatiale des paramètres mesurés *in situ* dans la Vilaine (trait plein et ses affluent (triangles) : turbidité, et oxygène dissous.

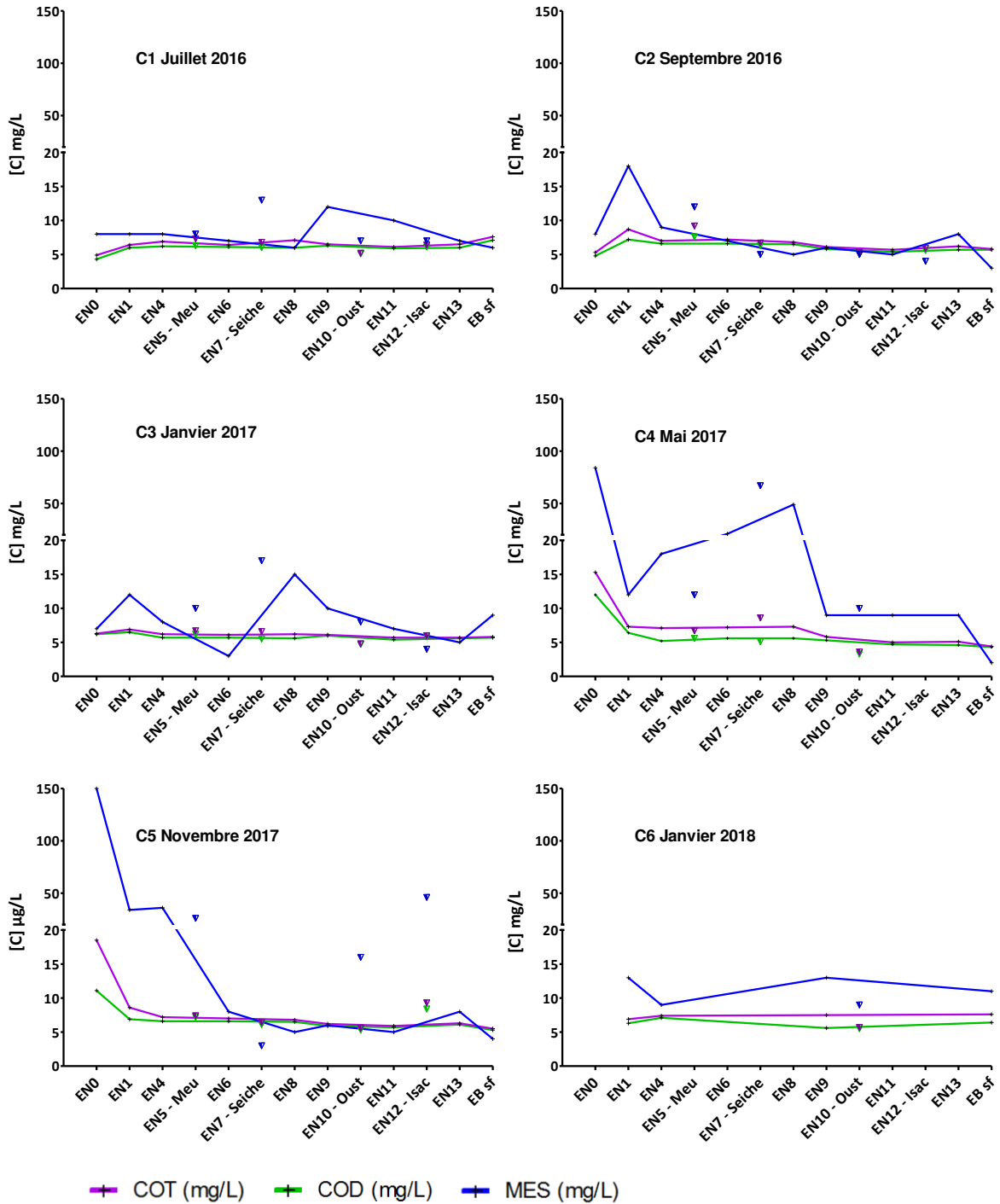
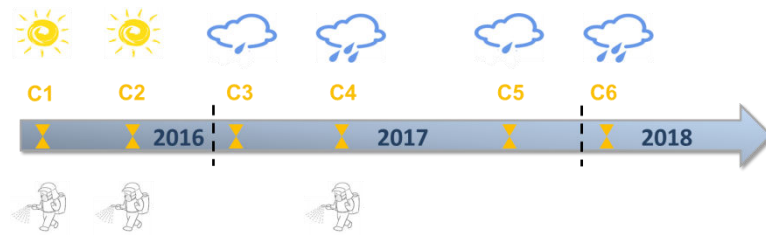


Evolution des formes de l'azote le long de la Vilaine (trait plein) et de ses affluents (triangles). Avec NK : azote Kjeldhal, NH₄ : ammonium.



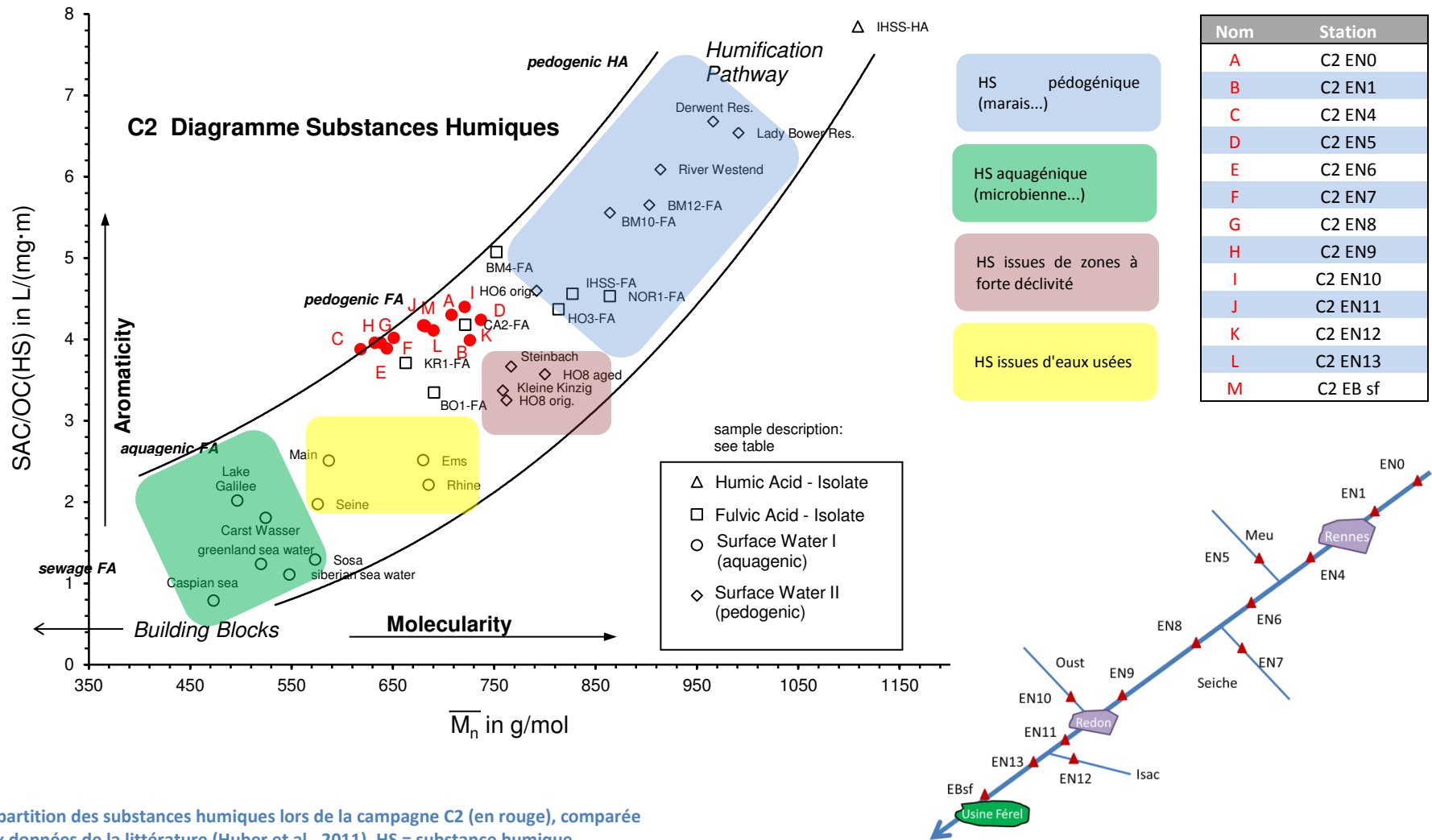
Evolution des formes du phosphore le long de la Vilaine (trait plein) et de ses affluents (triangles).

Annexes

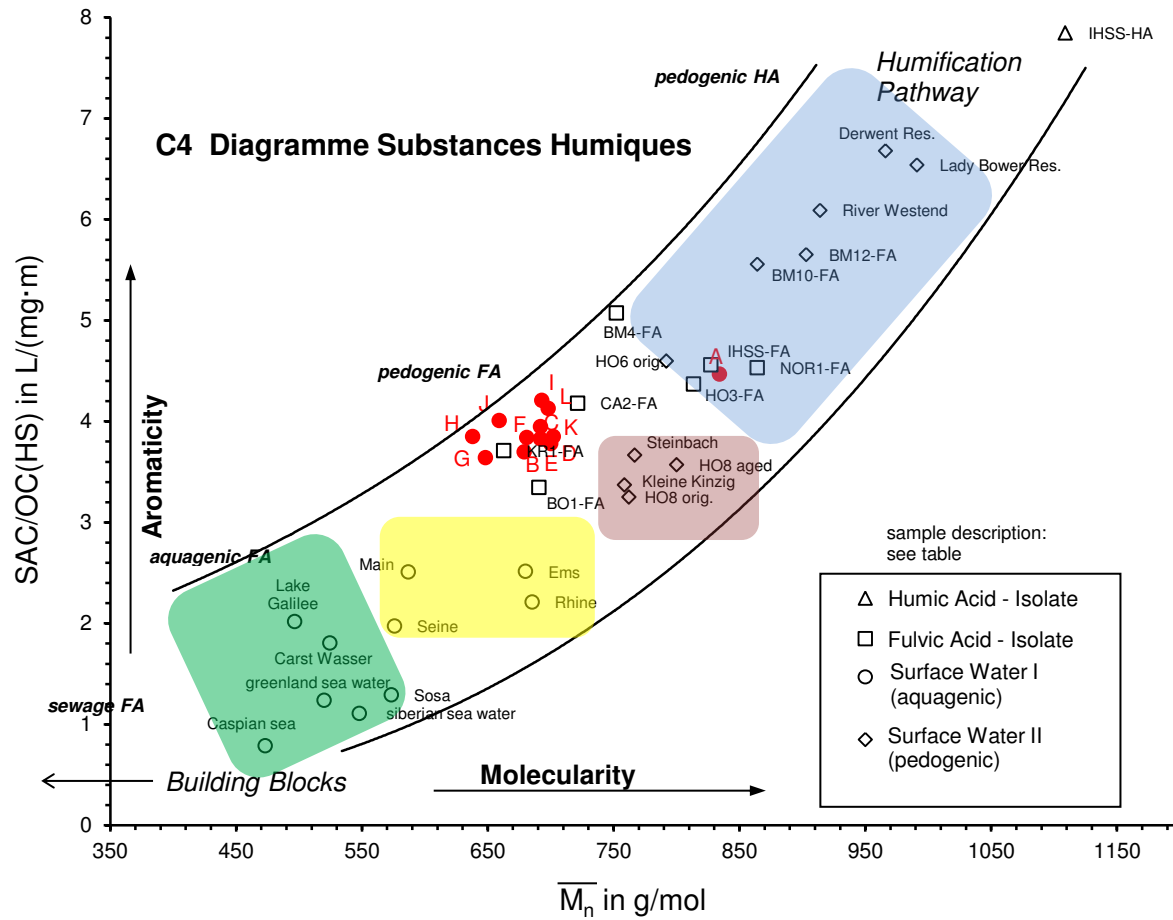


Evolution des formes du carbone et des matières en suspension le long de la Vilaine (trait plein) et de ses affluents (triangles). COT : carbone organique total ; COD : carbone organique dissous ; MES : matières en suspension.

ANNEXE VII. **Diagramme des substances humiques**

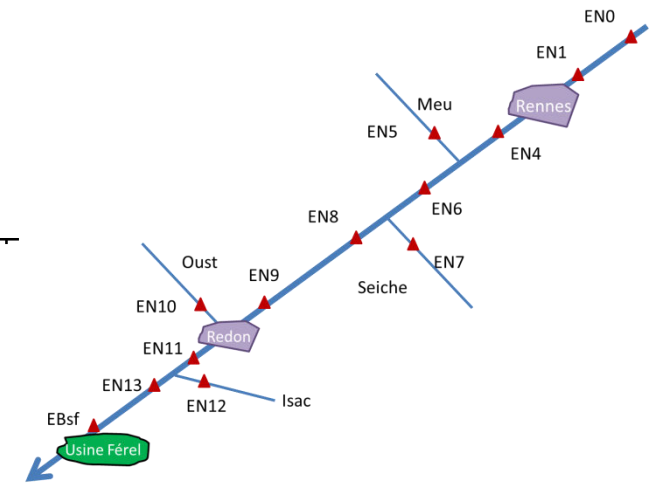


Répartition des substances humiques lors de la campagne C2 (en rouge), comparée aux données de la littérature (Huber et al., 2011). HS = substance humique

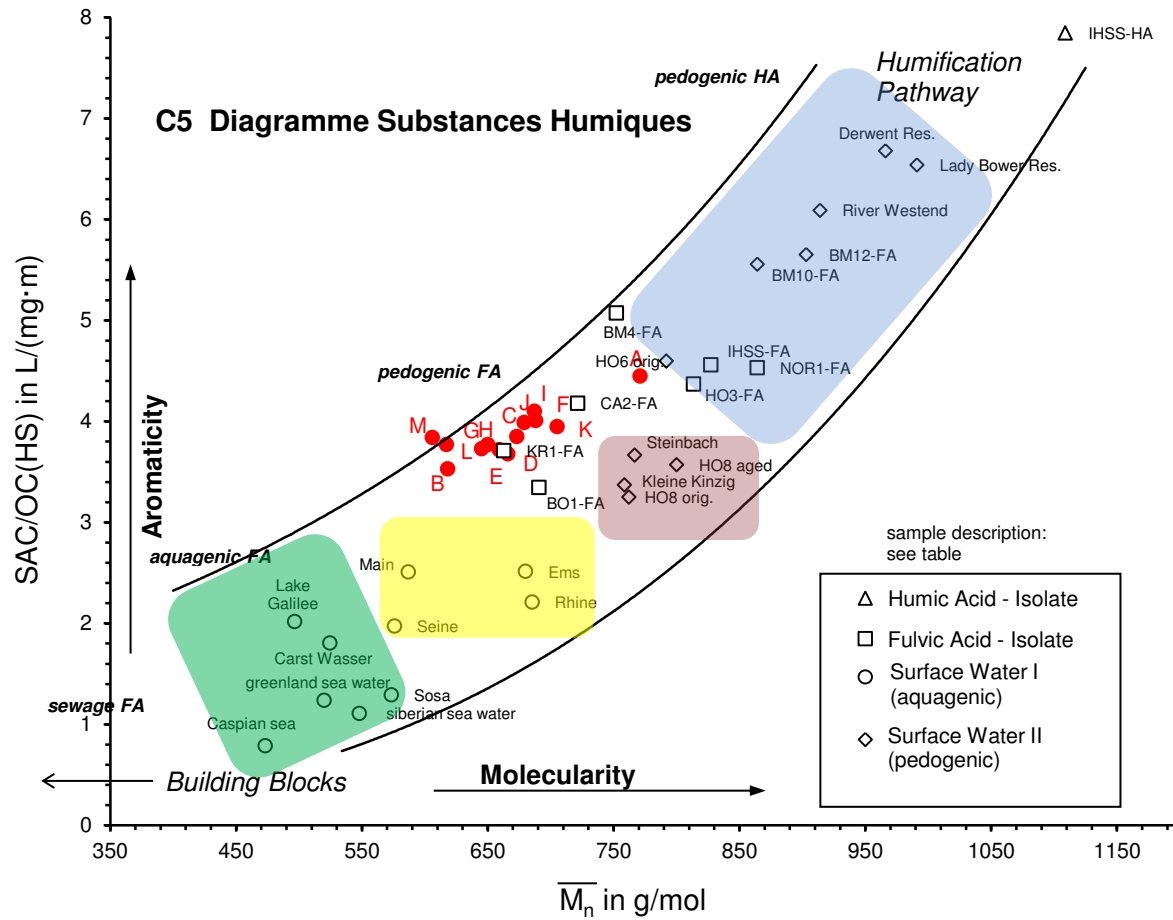


- HS pédogénique (marais...)
- HS aquagénique (microbienne...)
- HS issues de zones à forte déclivité
- HS issues d'eaux usées

Nom	Station
A	C4 EN0
B	C4 EN1
C	C4 EN4
D	C4 EN5
E	C4 EN6
F	C4 EN7
G	C4 EN8
H	C4 EN9
I	C4 EN10
J	C4 EN11
K	C4 EN13
L	C4 EB sf

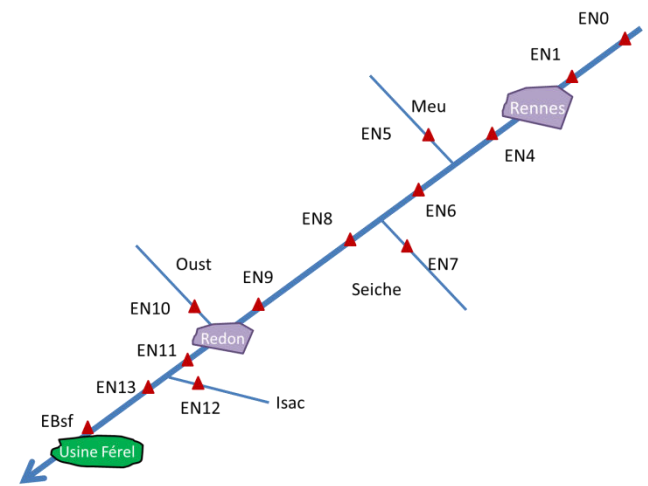


Répartition des substances humiques lors de la campagne C4 (en rouge), comparée aux données de la littérature (Huber et al., 2011). HS = substance humique

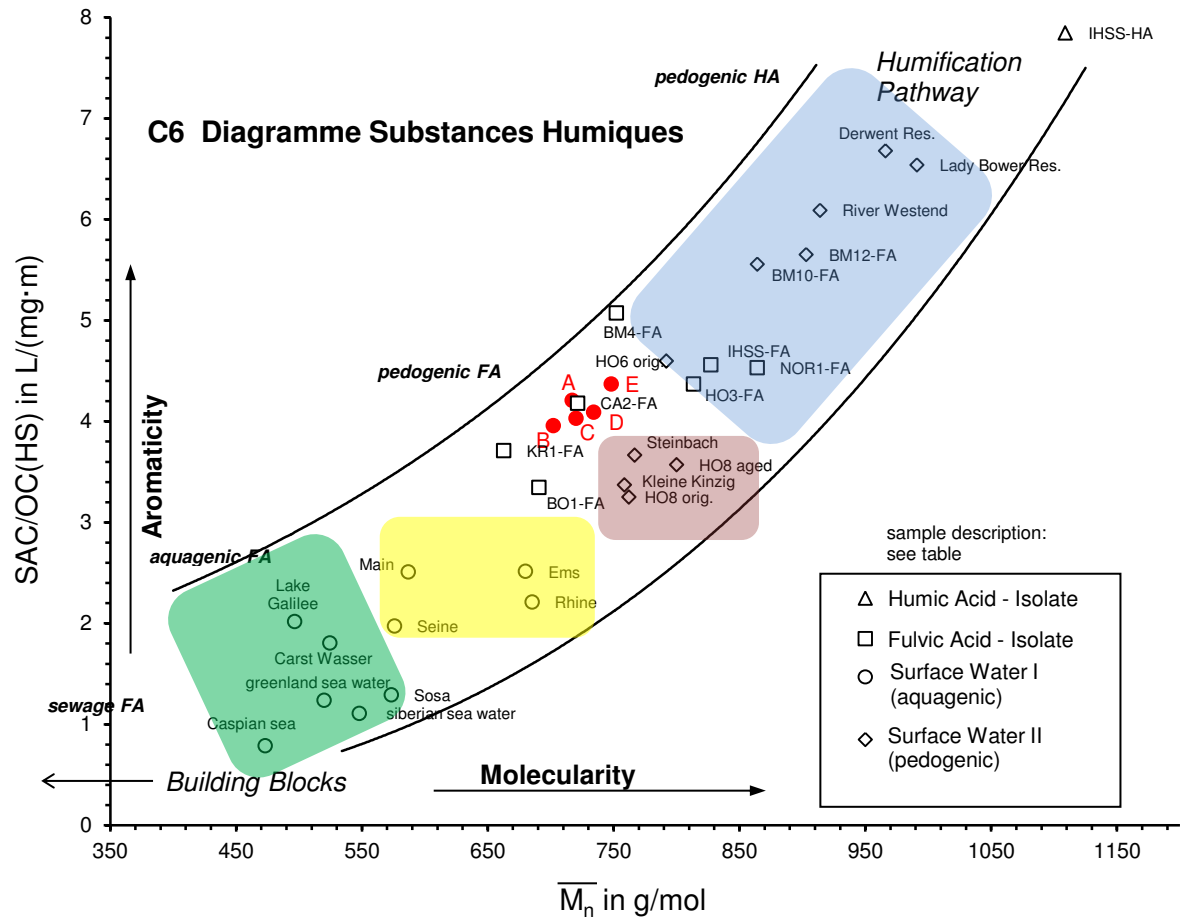


- HS pédogénique (marais...)
- HS aquagénique (microbienne...)
- HS issues de zones à forte déclivité
- HS issues d'eaux usées

Nom	Station
A	C5 EN0
B	C5 EN1
C	C5 EN4
D	C5 EN5
E	C5 EN6
F	C5 EN7
G	C5 EN8
H	C5 EN9
I	C5 EN10
J	C5 EN11
K	C5 EN12
L	C5 EN13
M	C5 EB sf



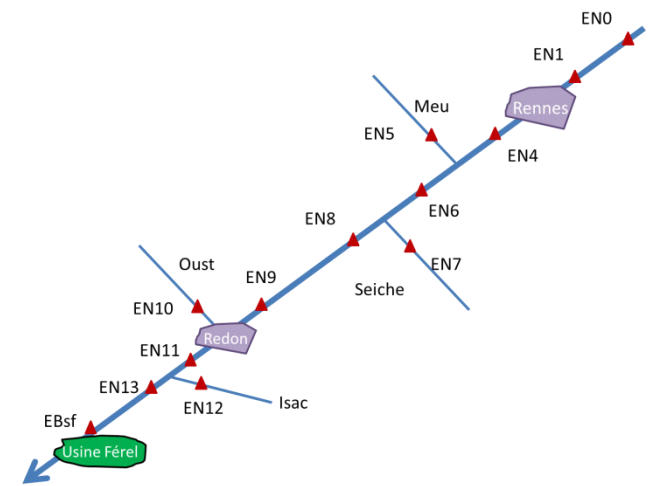
Répartition des substances humiques lors de la campagne C5 (en rouge), comparée aux données de la littérature (Huber et al., 2011). HS = substance humique



- HS pédogénique (marais...)
- HS aquagénique (microbienne...)
- HS issues de zones à forte déclivité
- HS issues d'eaux usées

Nom	Station
A	C6 EN1
B	C6 EN4
C	C6 EN9
D	C6 EN10
E	C6 EB sf

Répartition des substances humiques lors de la campagne C6 (en rouge), comparée aux données de la littérature (Huber et al., 2011). HS = substance humique



ANNEXE VIII. Flux

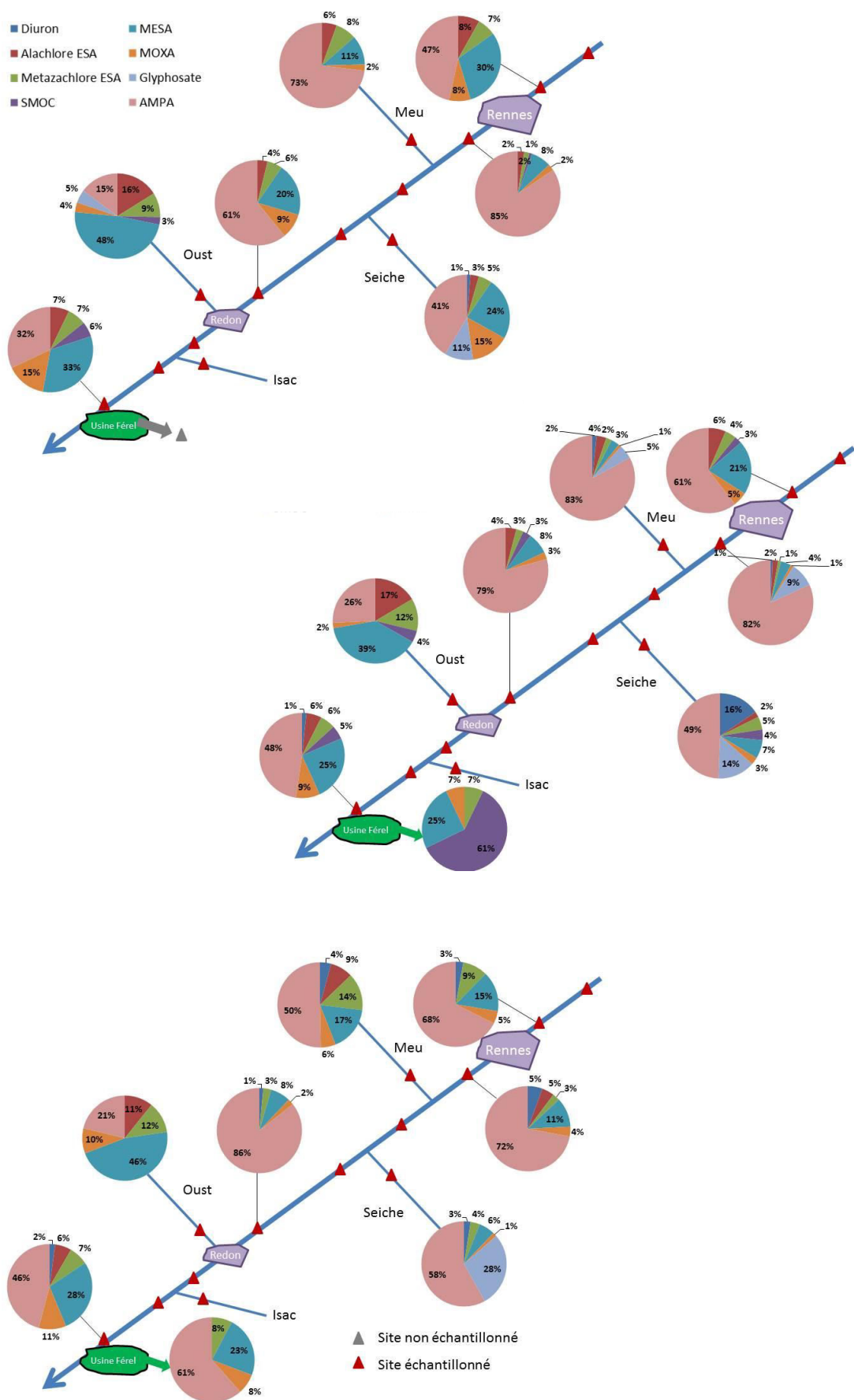
Afin de caractériser le profil de pollution par les herbicides et leurs sous-produits, les flux de polluants ont été calculés pour chaque station et chaque campagne. Les schémas suivants représentent schématiquement le bassin versant de la Vilaine et présentent la répartition des flux d'herbicides et de leurs sous-produits, campagne par campagne. Les flux sont calculés selon la formule suivante :

$$Flux = [C] * Q * 86,4 \quad (\text{Heeb et al., 2012})$$

Avec

- Flux : en g/j
- [C] : la concentration d'un élément en une station de mesure ($\mu\text{g/L}$)
- Q : débit à la station de mesure (m^3/s)
- 86,4 : facteur de conversion des unités

Répartition de chaque composé lors la campagne C1, C2, C3 par ordre de réalisation



Lors de la campagne C1 (Début étiage), le passage de l'agglomération rennaise induit une modification majeure du profil de l'eau vis-à-vis des micropolluants. L'AMPA représente désormais 85 % de la contamination, pour 47 % en amont de Rennes. Plus loin sur le cours d'eau, lorsque la Vilaine rencontre l'Oust, le profil des deux cours d'eau met en exergue leurs grande disparités. En effet, la composition du cocktail de micropolluants dans la Vilaine reste dominée par l'AMPA (61 %), puis par le MESA (20 %) et le MOXA (9 %) ; tandis que la composition de l'Oust est pour moitié due au MESA (48 %), puis par l'alachlore ESA (16 %) et l'AMPA qui représente seulement 15 %. La conséquence du mélange est observée à l'usine de potabilisation : une ressource aux contaminations mixtes, avec l'AMPA et le MESA en quantités équivalentes, suivis d'un mélange de sous-produits de chloroacétamides et d'un herbicide sous forme moléculaire (métolachlore).

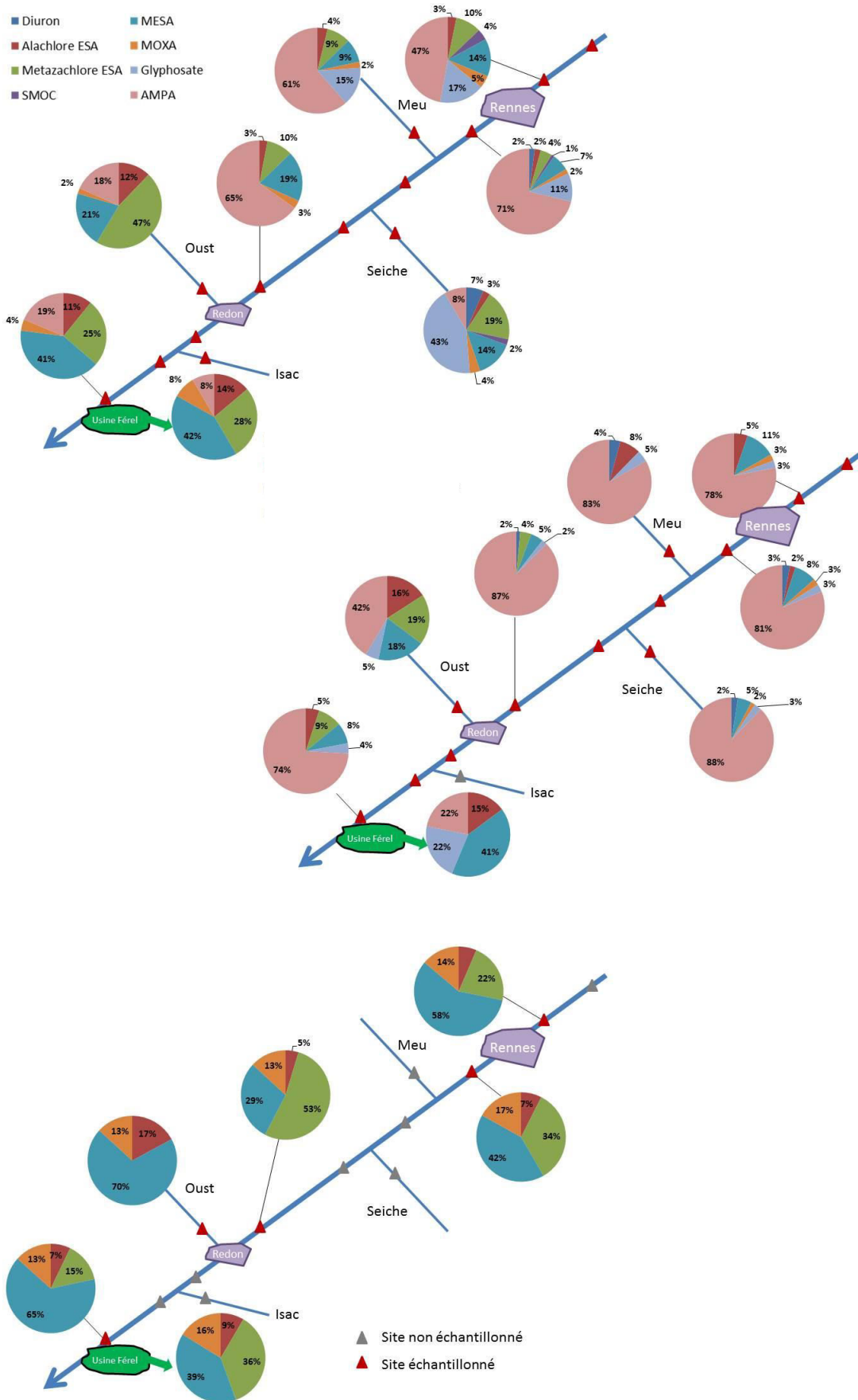
La situation observée en C2 (Etiage) est caractérisée par une prépondérance encore supérieure de l'AMPA jusqu'à la confluence avec l'Oust, associée à la présence du glyphosate dans la Vilaine, le Meu et la Seiche. L'Oust conserve son profil majoritairement composé de métabolites de chloroacétamides, mais voit lui aussi la part de l'AMPA augmenter. Dans la ressource à potabiliser, l'AMPA est désormais le principal contaminant à éliminer avec environ la moitié du flux de matière, contre 25 % pour le MESA. Pour C3 campagne hivernale, suivant une période froide et sèche (janvier 2017), une situation assez similaire à C2 est observée, de prépondérance de l'AMPA dans le flux de micropolluants, avec cependant l'absence du glyphosate (hors Seiche).

La campagne C4, ayant eu lieu au printemps 2017, la période d'application des herbicides permet d'observer une répartition hétérogène des flux de micropolluants. Si l'amont du bassin versant reste en grande partie soumis à des pressions de l'AMPA et du glyphosate, le métazachlore ESA prend une part importante du flux de polluants dès la confluence avec la Seiche, pour atteindre un pic dans l'Oust (47 %), où il abonde plus que le MESA (21 %) pourtant le chloroacétamide le plus présent jusqu'ici. L'AMPA devient une contamination secondaire dès lors que le fleuve traverse les territoires très agricoles de l'aval du bassin versant, et ne représente plus que 19 % de la pollution à traiter à l'usine de Férel. Cette campagne est donc caractérisée par une pollution aux sous-produits de chloroacétamides accrue, impliquant une nécessaire adaptation des traitements de potabilisation.

La campagne C5 (novembre 2017) est caractérisée par l'abondance maximale de l'AMPA dans le flux de polluants dans toutes les parties du BV, y compris en amont de Rennes. Il représente au minimum 42 % de la matière dans l'Oust et au maximum 88 % dans la Seiche. Il faut signaler l'absence du MTZ ESA jusqu'à Redon et la faible abondance du MESA y compris dans le cours d'eau le plus propice à sa présence jusqu'ici : l'Oust.

Le glyphosate et l'AMPA n'ont pas été détectés lors de la campagne C6 (janvier 2018) réalisée en fin de période de crue. L'hypothèse de leur probable dilution dans les grands volumes de la Vilaine et l'Oust, combinée à de relativement faibles concentrations attendues en cette période (voir campagne C3 même période l'année précédente) a déjà été abordée pour expliquer cette absence. En conséquence les flux présentés ne proposent que les chloroacétamides et le diuron. Ce dernier est d'ailleurs absent des flux (non détecté). Le métazachlore ESA et le MESA sont les composés les plus abondants. Dans la partie amont du bassin versant le MTZ ESA est majoritaire, tandis que le MESA devient majoritaire à partir de l'Oust. L'une des explications à ce phénomène est à rechercher dans les usages de ces deux herbicides : la métazachlore est utilisé sur les crucifères, navets, tournesols et divers légumes, tandis que le métolachlore est utilisé principalement sur le Maïs et certaines céréales (Syngenta, 2019) ; il a cependant aussi des usages dans la culture de la betterave, du tournesol, du soja, et des légumineuses potagères sèches (lentilles, pois...) (Draaf, 2016). Si les données concernant les cultures légumières sont peu explicites (voir Occupation « agricole »), il est tout de même possible de comparer les surfaces en cultures céréalières de l'amont et de l'aval du bassin versant, ainsi que les surfaces non cultivées (assimilées dans le classement des données Corine Land Cover au fourrage/pâturage des bêtes). Les surfaces céréalières atteignent un maximum dans le bassin versant de l'Oust ($\approx 59\%$ de la surface – $\approx 1\,310\text{ km}^2$), et les sols en pâturage ne représentent que 35% de la surface agricole, alors qu'ils représentent 40 à 50% de la surface agricole drainée par la Vilaine dans le BV amont.

Répartition de chaque composé lors la campagne C4, C5, C6.



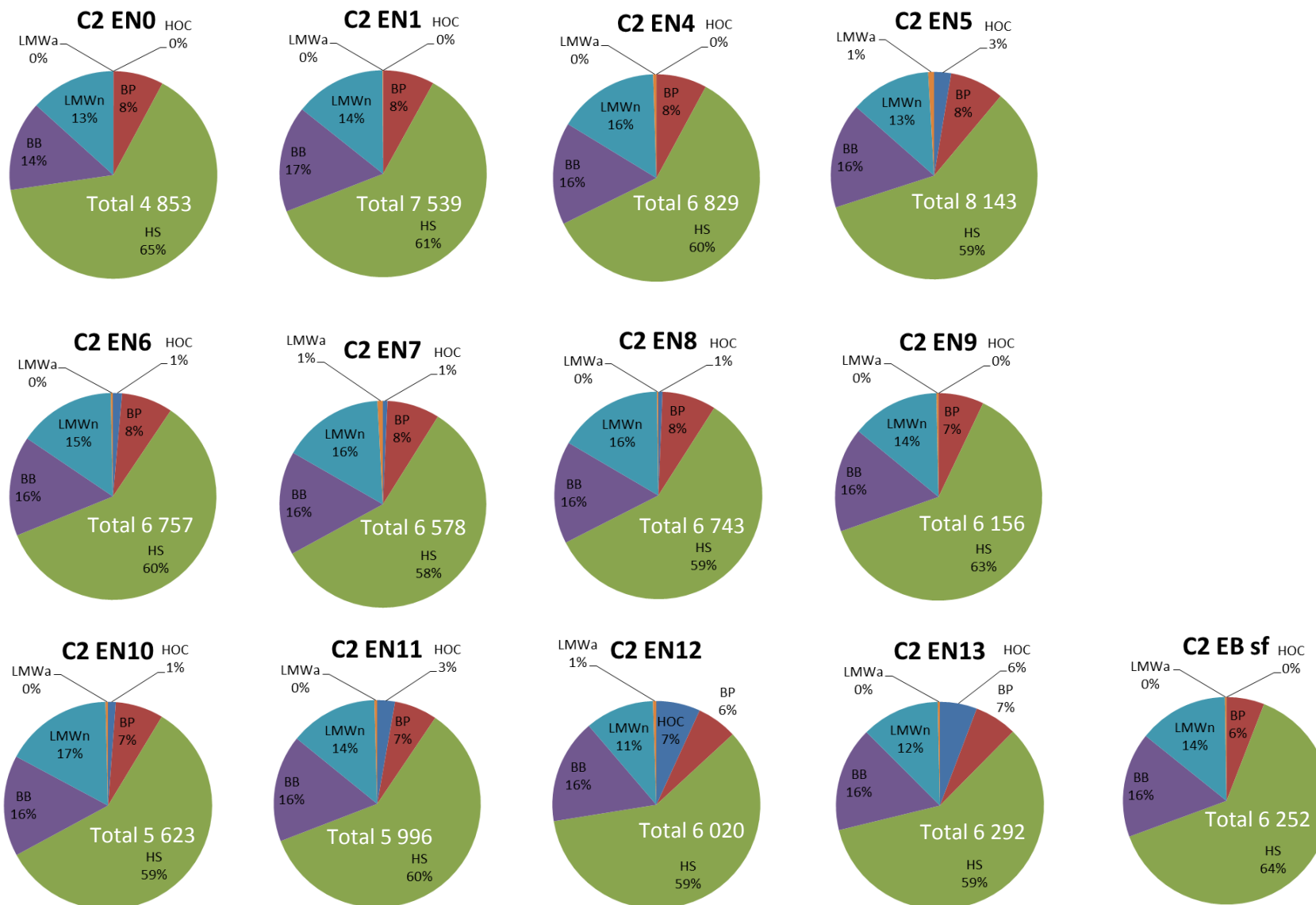
ANNEXE IX. Composition du carbone organique dissous

Statistiques descriptives de la composition du carbone organique dissous (analyses LC-OCD-OND)

Variable	C2				C4			
	Min	Max	Moy	E.Type	Min	Max	Moy	E.Type
COD (Carbone Organique Dissous) (ppb-C)	4 853	8 143	6 445	825	3 552	12 500	6 047	2 186
HOC (Carbone Organique Hydrophobe) (ppb-C)	0.7	412.0	108.9	141.3	279.0	539.0	418.8	84.7
CDOC (Carbone Organique Hydrophile) (ppb-C)	4 853	7 927	6 336	831	3 225	12 221	5 628	2 208
BP (Biopolymères) (ppb-C)	368.0	689.0	482.5	102.6	317.0	1 874.0	736.1	393.8
DON (Azote Organique dissous) (ppb-N)	51.0	117.0	75.1	17.8	46.0	158.0	72.0	29.4
N/C ($\mu\text{g}/\mu\text{g}$)	0.13	0.21	0.16	0.02	0.08	0.14	0.10	0.02
% Proteines (% des biopolymères)	40.0	64.0	46.8	6.3	25.0	43.0	31.0	5.1
HS (Substances Humiques) (ppb-C)	3 148	4 799	3 875	461	1 997	7 623	3 268	1 418
Norg (dans les substances humiques)	142.0	258.0	179.1	31.7	82.0	379.0	147.3	75.6
N/C (dans les substances humiques)	0.040	0.050	0.045	0.005	0.040	0.050	0.043	0.005
Aromaticité (SUVA-HS ; ($\text{L}/(\text{mg} \cdot \text{m}))$)	3.88	4.40	4.10	0.16	3.64	4.47	3.94	0.23
Masse molaire moyenne (g/mol)	618.0	737.0	677.5	38.6	638.0	834.0	693.0	49.2
BB (building blocks) (ppb-C)	680.0	1 337.0	1 036.8	157.8	541.0	1 551.0	909.3	242.1
LMWn (neutres de faible masse molaire) (ppb-C)	645.0	1 101.0	914.6	161.1	351.0	1 143.0	692.6	194.2
LMWa (acides de faible masse molaire) (ppb-C)	0.7	76.0	27.1	20.0	2.0	52.0	21.9	15.7
IC (inorganic colloids) (SAC ; (m^{-1}))	0.030	0.707	0.181	0.202	0.140	1.930	0.438	0.501
SUVA (SAC/DOC; ($\text{L}/\text{mg} \cdot \text{m}$))	3.230	4.090	3.478	0.221	2.820	3.620	3.155	0.227

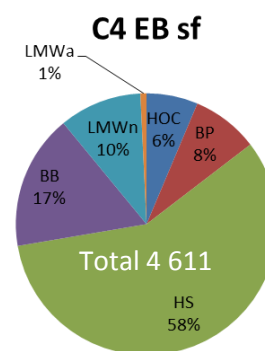
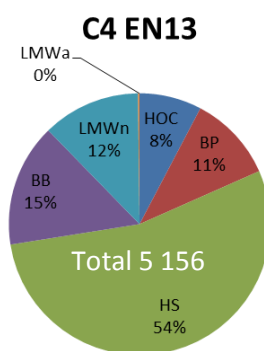
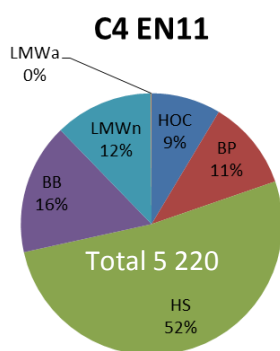
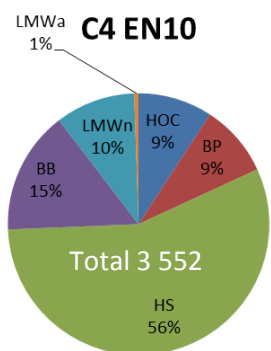
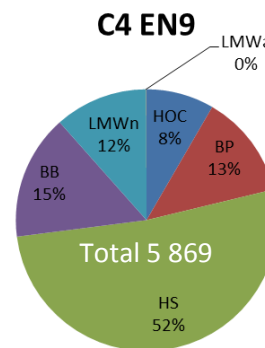
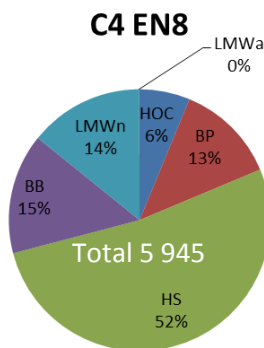
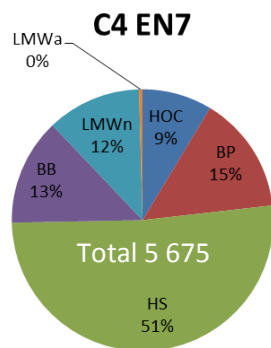
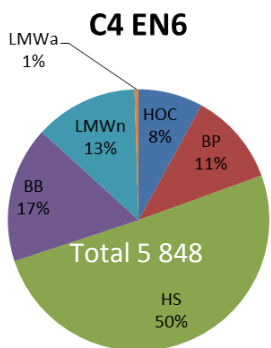
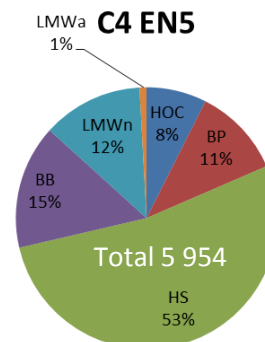
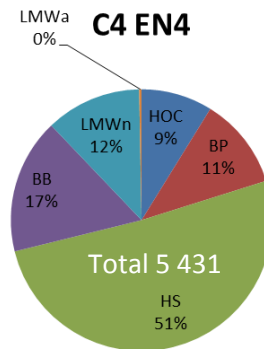
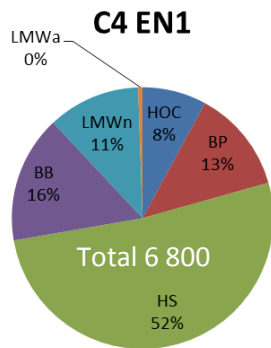
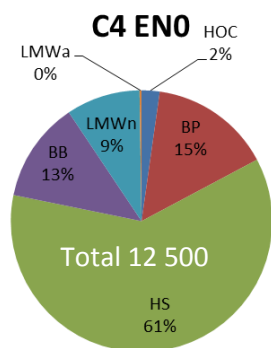
Variable	C5				C6			
	Min	Max	Moy	E.Type	Min	Max	Moy	E.Type
COD (Carbone Organique Dissous) (ppb-C)	5 094	11 918	6 899	1 801	5 819	7 893	7 111	851
HOC (Carbone Organique Hydrophobe) (ppb-C)	0.7	1 133.0	181.2	309.5	156.0	270.0	194.2	46.5
CDOC (Carbone Organique Hydrophile) (ppb-C)	5 092	11 918	6 718	1 850	5 655	7 623	6 917	833
BP (Biopolymères) (ppb-C)	294.0	1 554.0	695.3	353.6	171.0	326.0	286.0	64.8
DON (Azote Organique dissous) (ppb-N)	29.0	148.0	66.8	28.2	30.0	55.0	43.8	9.6
N/C ($\mu\text{g}/\mu\text{g}$)	0.07	0.15	0.10	0.02	0.13	0.17	0.15	0.02
% Proteines (% des biopolymères)	20.0	44.0	30.5	5.7	38.0	52.0	46.4	6.1
HS (Substances Humiques) (ppb-C)	3 019	7 729	3 978	1 299	3 871	5 339	4 732	597
Norg (dans les substances humiques)	91.0	293.0	129.9	52.9	166.0	251.0	221.8	35.7
N/C (dans les substances humiques)	0.030	0.040	0.032	0.004	0.040	0.050	0.048	0.004
Aromaticité (SUVA-HS ; ($\text{L}/(\text{mg} \cdot \text{m}))$)	3.53	4.45	3.88	0.23	3.96	4.37	4.13	0.16
Masse molaire moyenne (g/mol)	606.0	771.0	666.5	43.5	702.0	748.0	724.2	17.5
BB (building blocks) (ppb-C)	853.0	1 481.0	1 104.7	157.9	852.0	1 217.0	1 050.4	136.7
LMWn (neutres de faible masse molaire) (ppb-C)	683.0	1 115.0	880.2	121.8	716.0	861.0	807.2	63.6
LMWa (acides de faible masse molaire) (ppb-C)	39.0	91.0	59.5	15.5	31.0	51.0	40.2	7.9
IC (inorganic colloids) (SAC ; (m^{-1}))	0.100	3.320	0.622	0.867	0.720	0.860	0.796	0.055
SUVA (SAC/DOC; ($\text{L}/\text{mg} \cdot \text{m}$))	2.890	4.500	3.531	0.396	3.390	3.800	3.608	0.159

Annexes



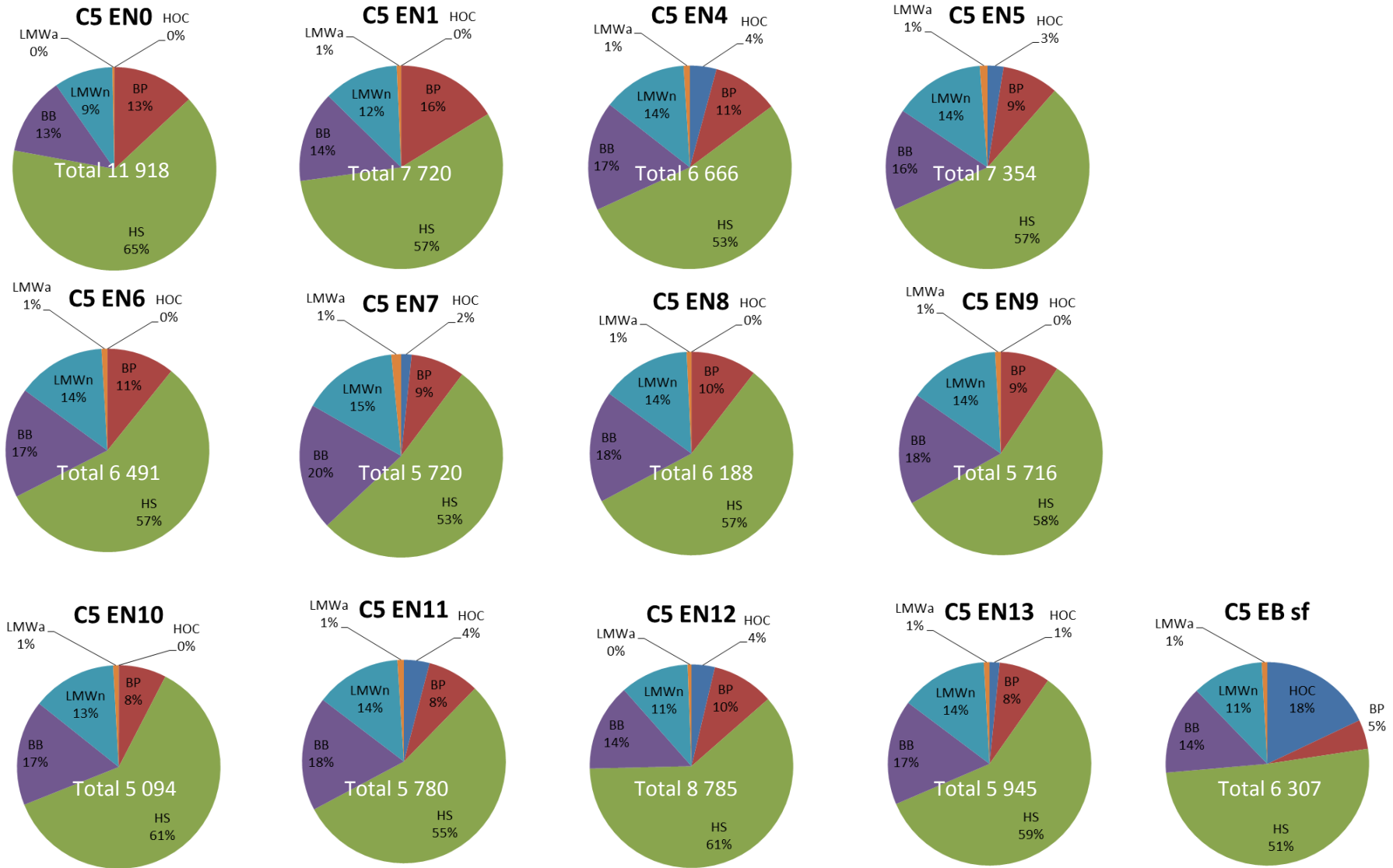
Composition du carbone organique dissous hydrophile (CDOC) pour la campagne C2. HS : substances humiques ; BP : biopolymères ; LMWa : faible poids moléculaires (acide) ; LMWn : faible poids moléculaires (neutre) ; HOC : carbone hydrophobe. Le total du COD est exprimé en ppm.

Annexes



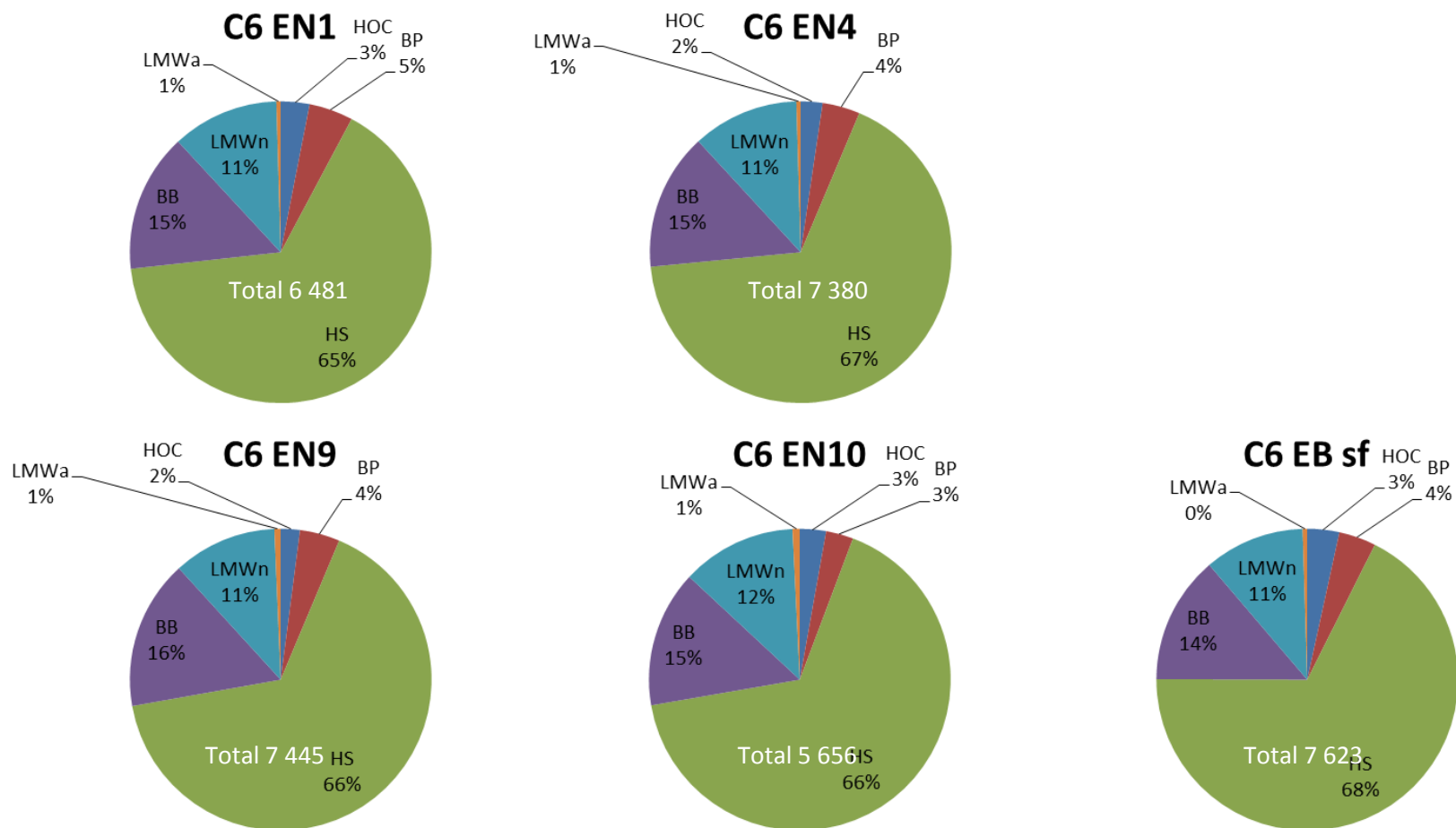
Composition du carbone organique dissous hydrophile (CDOC) pour la campagne C4. HS : substances humiques ; BP : biopolymères ; LMWa : faible poids moléculaires (acide) ; LMWn : faible poids moléculaires (neutre) ; HOC : carbone hydrophobe. Le total du COD est exprimé en ppm.

Annexes



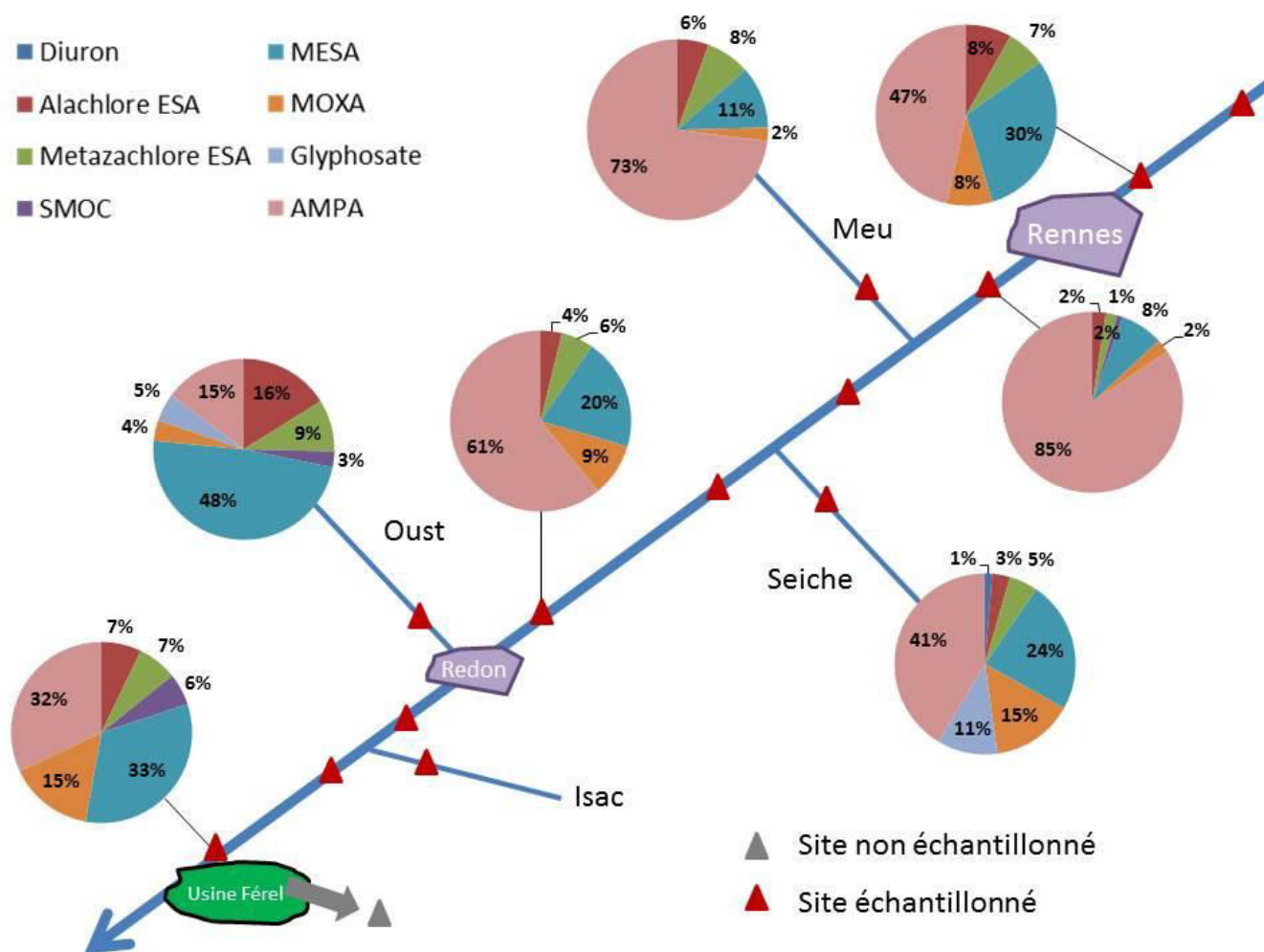
Composition du carbone organique dissous hydrophile (CDOC) pour la campagne C5. HS : substances humiques ; BP : biopolymères ; LMWa : faible poids moléculaires (acide) ; LMWn : faible poids moléculaires (neutre) ; HOC : carbone hydrophobe. Le total du COD est exprimé en ppm.

Annexes



Composition du carbone organique dissous hydrophile (CDOC) pour la campagne C6. HS : substances humiques ; BP : biopolymères ; LMWa : faible poids moléculaires (acide) ; LMWn : faible poids moléculaires (neutre) ; HOC : carbone hydrophobe. Le total du COD est exprimé en ppm.

Abondance de chaque composé dans le flux de matière lors la campagne C1.



Lors de la campagne C1 (Début étiage - **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), le passage de l'agglomération rennaise induit une modification majeure du profil de l'eau vis-à-vis des micropolluants. L'AMPA représente désormais 85 % de la contamination, pour 47 % en amont de Rennes. Plus loin sur le cours d'eau, lorsque la Vilaine rencontre l'Oust, le profil des deux cours d'eau met en exergue leurs grande disparités. En effet, la composition du cocktail de micropolluants dans la Vilaine reste dominée par l'AMPA (61 %), puis par le MESA (20 %) et le MOXA (9 %) ; tandis que la composition de l'Oust est pour moitié due au MESA (48 %), puis par l'alachlore ESA (16 %) et l'AMPA qui représente seulement 15 % de la matière. La conséquence du mélange est observée à l'usine de potabilisation : une ressource aux contaminations mixtes, avec l'AMPA et le MESA en quantités équivalentes, suivis d'un mélange de sous-produits de chloroacétamides et d'un herbicide sous forme moléculaire (métolachlore).

La situation observée en C2 (Etiage - **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) est caractérisée par une ré pondérance encore supérieure de l'AMPA jusqu'à la confluence avec l'Oust, associée à la présence du glyphosate dans la Vilaine, le Meu et la Seiche. L'Oust conserve son profil majoritairement composé de métabolites de chloroacétamides, mais voit lui aussi la part de l'AMPA augmenter. Dans la ressource à potabiliser, l'AMPA est désormais le principal contaminant à éliminer avec environ la moitié du flux de matière, contre 25 % pour le MESA. Pour C3 campagne hivernale, suivant une période froide et sèche (janvier 2017 - **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), une situation assez similaire à C2 est observée, de prépondérance de l'AMPA dans le flux de micropolluants, avec cependant l'absence du glyphosate (hors Seiche).

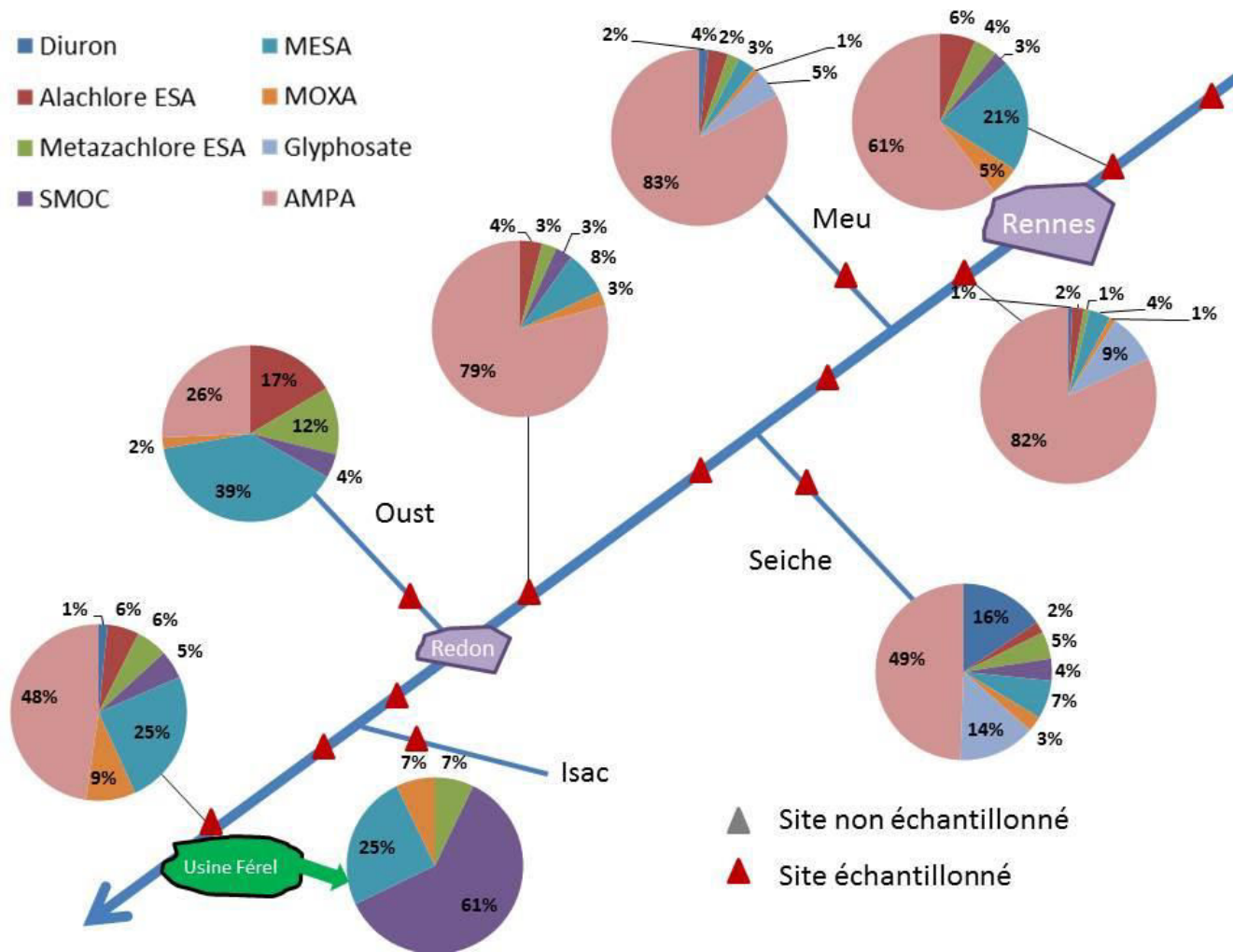
La campagne C4, ayant eu lieu au printemps 2017 (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) dans la période d'application des herbicides permet d'observer une répartition hétérogène des flux de micropolluants. Si l'amont du bassin versant reste en grande partie soumis à des pressions de l'AMPA et du glyphosate, le mé tazachlore ESA prend une part importante du flux de polluants dès la confluence avec la Seiche, pour atteindre un pic dans l'Oust (47 %), où il abonde plus que le MESA (21 %) pourtant le chloroacétamide le plus présent jusqu'ici. L'AMPA devient une contamination secondaire dès lors que le fleuve traverse les territoires très agricoles de l'aval du bassin versant, et ne représente plus que 19 % de la pollution à traiter à l'usine de Férel. Cette campagne est donc caractérisée par une pollution aux sous-produits de chloroacétamides accrue, impliquant une nécessaire adaptation des traitements de potabilisation.

La campagne C5 (novembre 2017) est caractérisée par l'abondance maximale de l'AMPA dans le flux de polluants dans toutes les parties du BV, y compris en amont de Rennes (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Il représente au minimum 42 % de la matière dans l'Oust et au maximum 88 % dans la

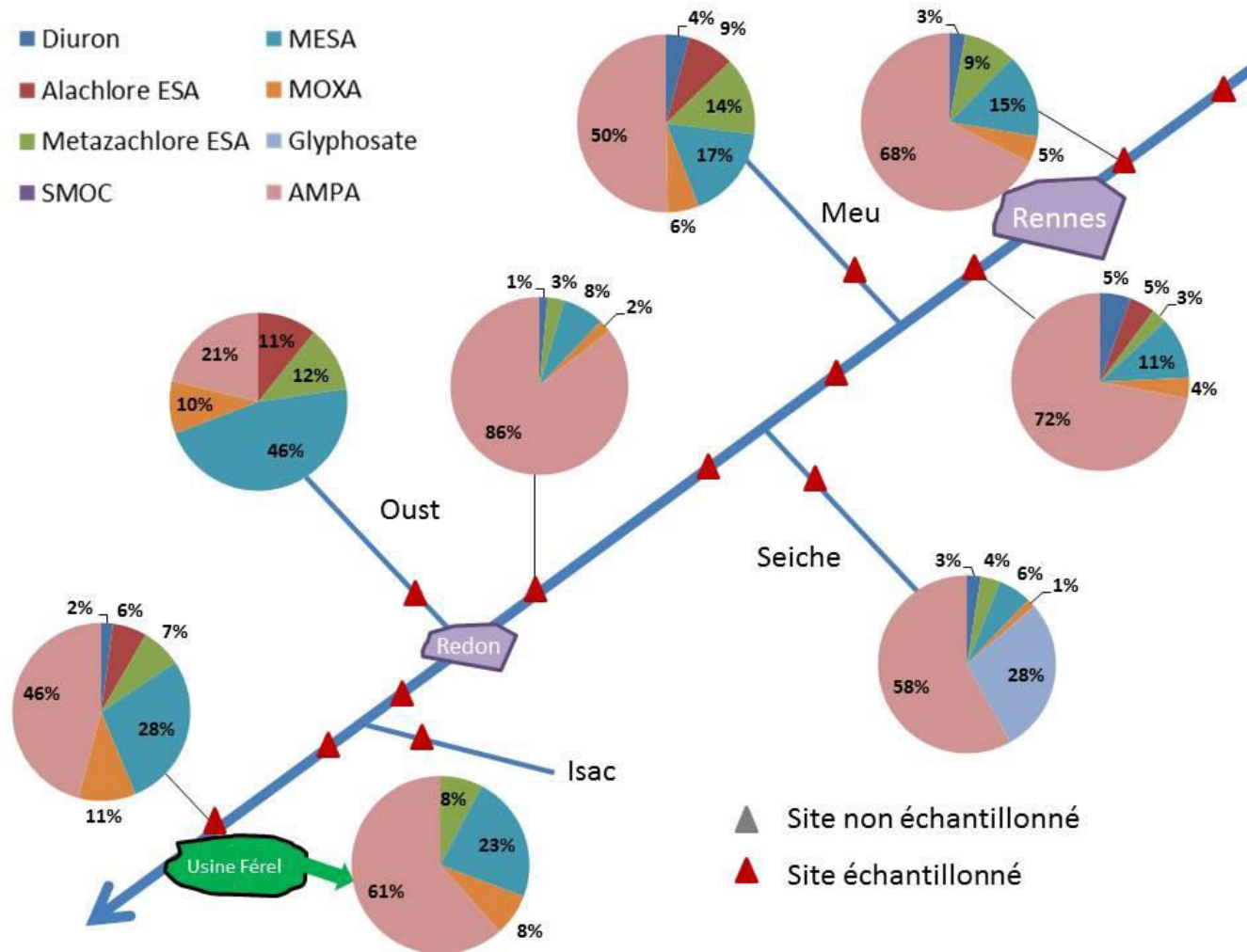
Seiche. Il faut signaler l'absence du MTZ ESA jusqu'à Redon et la faible abondance du MESA y compris dans le cours d'eau le plus propice à sa présence jusqu'ici : l'Oust.

Le glyphosate et l'AMPA n'ont pas été détectés lors de la campagne C6 (janvier 2018) réalisée en fin de période de crue (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). L'hypothèse de leur probable dilution dans les grands volumes charriés par la Vilaine et l'Oust, combinée à de relativement faibles concentrations attendues en cette période (voir campagne C3 même période l'année précédente ; **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) a déjà été abordée pour expliquer cette absence. En conséquence les flux présentés ne proposent que les chloroacétamides et le diuron. Ce dernier est d'ailleurs absent des flux (non détecté). Le métazachlore ESA et le MESA sont les composés les plus abondants. Dans la partie amont du bassin versant le MTZ ESA est majoritaire, tandis que le MESA devient majoritaire à partir de l'Oust. L'une des explications à ce phénomène est à rechercher dans les usages de ces deux herbicides : le métazachlore est utilisé sur les crucifères, navets, tournesols et divers légumes, tandis que le métolachlore est utilisé principalement sur le Maïs et certaines céréales (Syngenta, 2019) ; il a cependant aussi des usages dans la culture de la betterave, du tournesol, du soja, et des légumineuses potagères sèches (lentilles, pois...) (Draaf, 2016). Si les données concernant les cultures légumières sont peu explicites (voir Occupation « agricole »), il est tout de même possible de comparer les surfaces en cultures céréalières de l'amont et de l'aval du bassin versant, ainsi que les surfaces non cultivées (assimilées dans le classement des données Corine Land Cover au fourrage/pâturage des bêtes). Les surfaces céréalières atteignent un maximum dans le bassin versant de l'Oust ($\approx 59\%$ de la surface – $\approx 1\,310\text{ km}^2$), et les sols en pâturage ne représentent que 35% de la surface agricole, alors qu'ils représentent 40 à 50% de la surface agricole drainée par la Vilaine dans le BV amont.

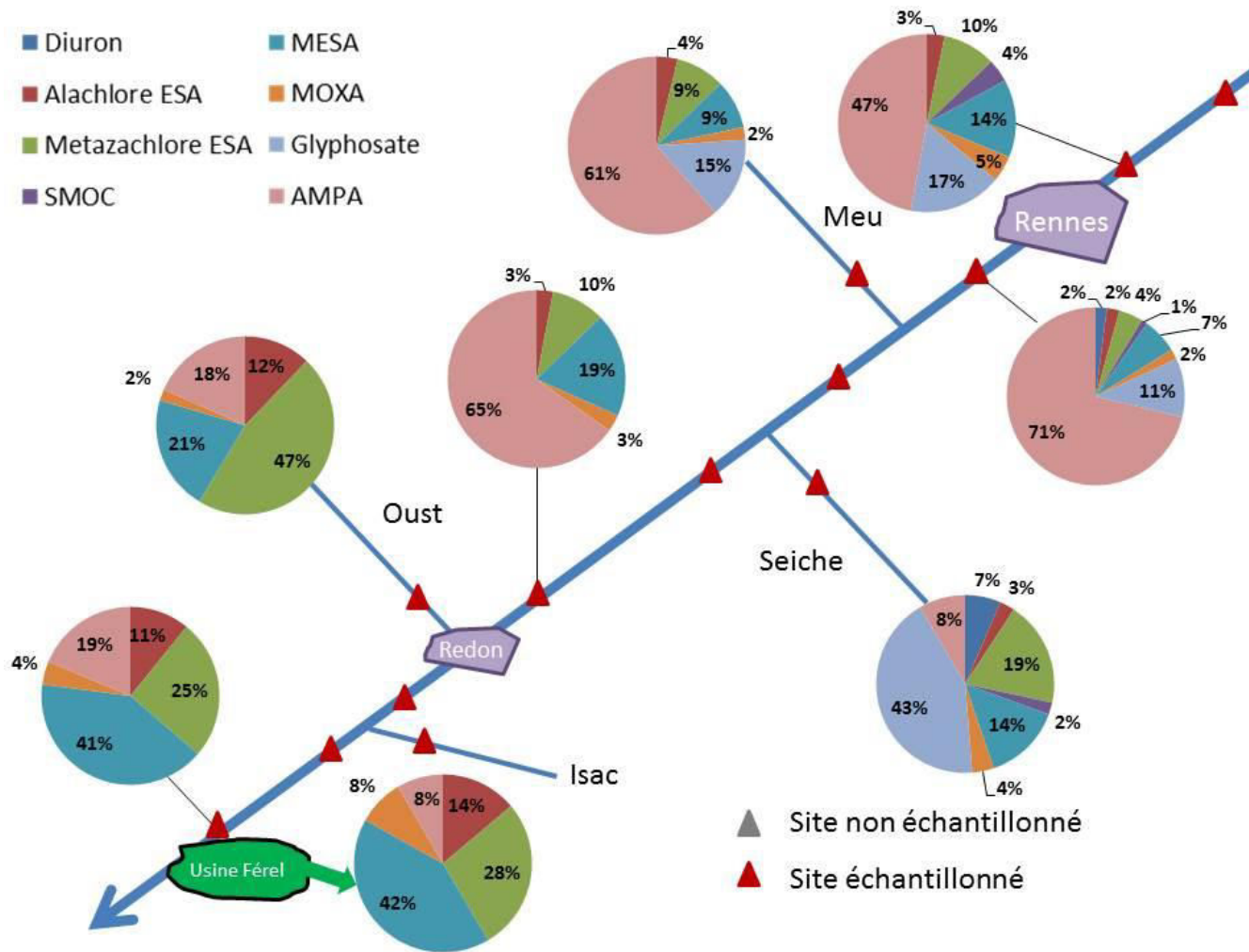
Abondance de chaque composé dans le flux de matière lors la campagne C2.



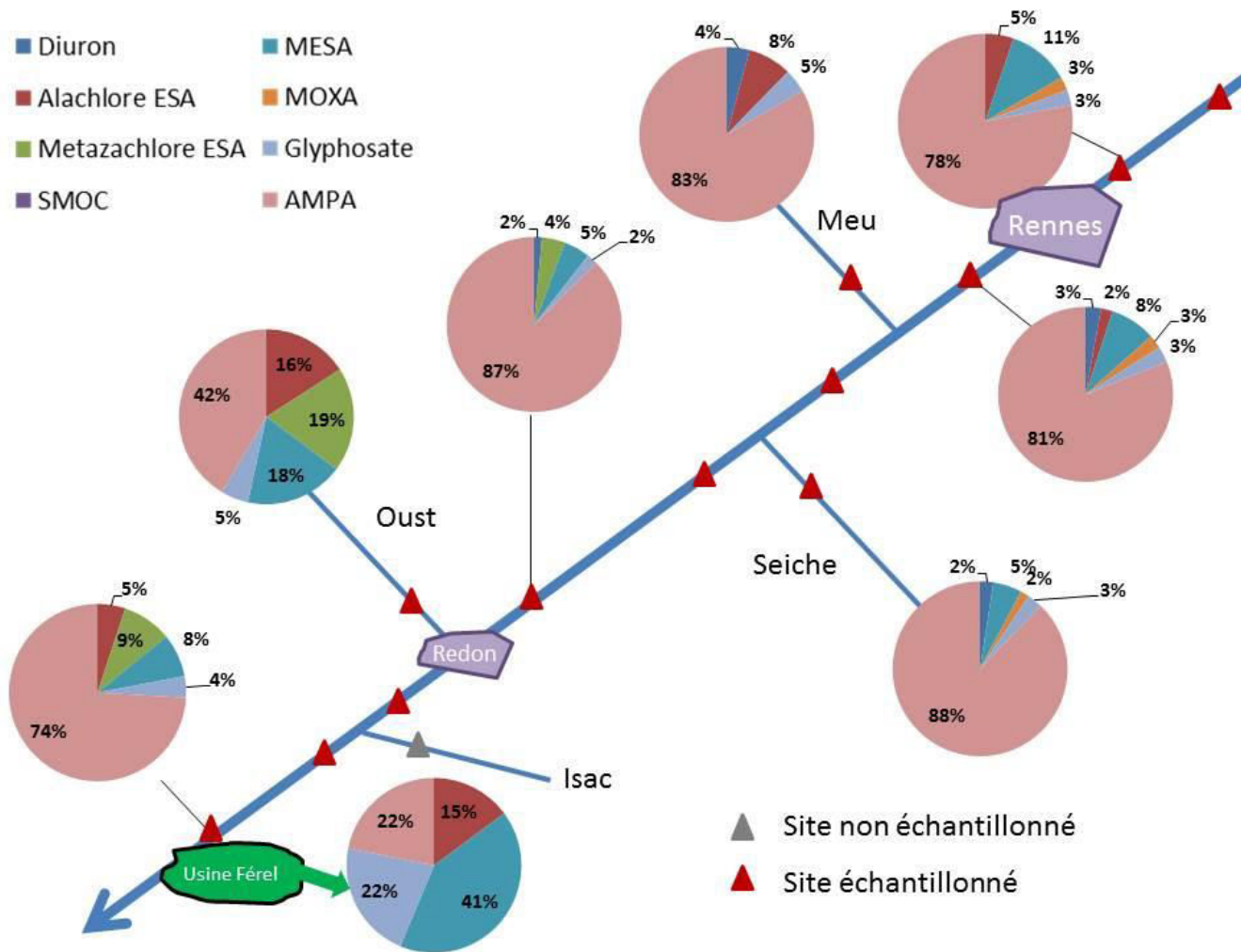
Abondance de chaque composé dans le flux de matière lors la campagne C3.



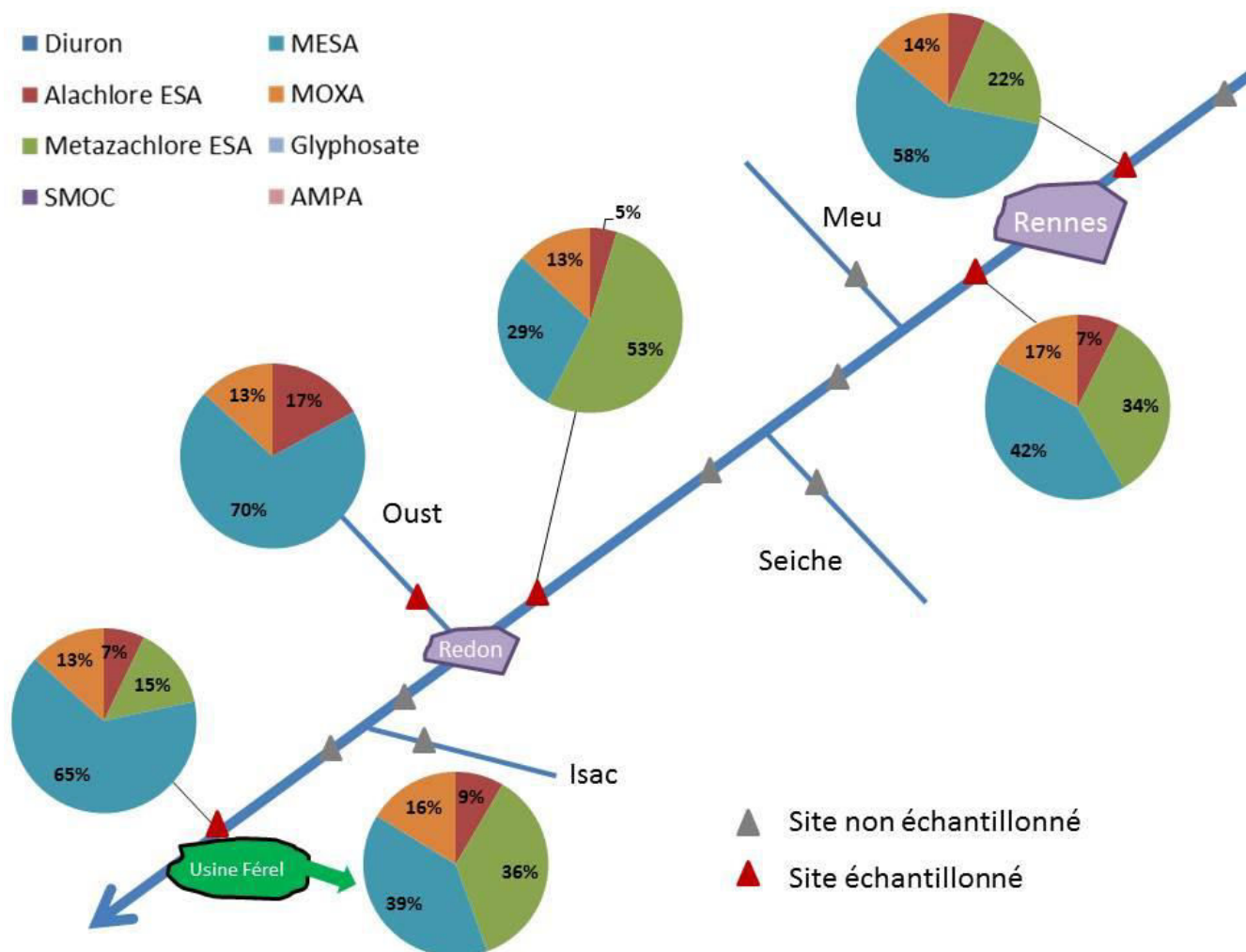
Abondance de chaque composé dans le flux de matière lors la campagne C4.



Abondance de chaque composé dans le flux de matière lors la campagne C5.



Abondance de chaque composé dans le flux de matière lors la campagne C6.



ANNEXE X. Matrice de corrélation micropolluants – fractions de la matière organique

Un troisième matrice de corrélation de Spearman a été établie pour les 43 échantillons des campagnes C2, C4, C5 et C6. Cette matrice est réalisée avec les concentrations et herbicides et métabolites et les paramètres relatifs à la composition de la matière organique.

L'AMPA, le SUVA/HS et la masse molaire moyenne sont négativement corrélés, tandis que l'AMPA et les building blocks (composés de petite taille 300 – 500 g/mol) sont positivement corrélés. Ceci permet d'avancer l'hypothèse d'un transport commun entre l'AMPA et la matière organique de petite taille, issues de matières en décomposition avancée ou de la matière organique présente dans les eaux résiduaires.

Matrice de corrélation de Spearman entre les fractions de la matière organique et les herbicides et sous-produits.

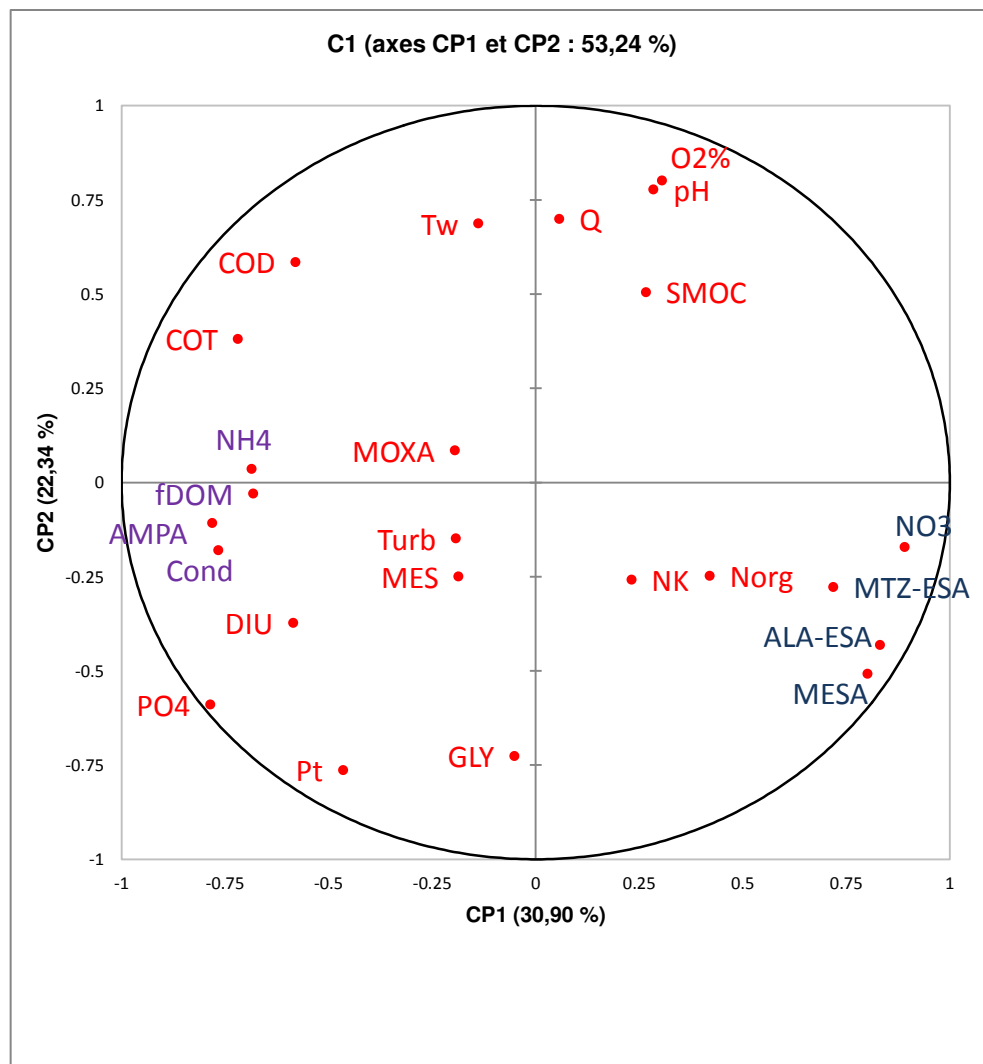
Variables	DIU	ALA ESA	MTZ ESA	SMOC	MESA	MOXA	GLY	AMPA
COD			- 0,56					
HOC (CO hydrophobe)			0,34					
CDOC (CO hydrophile)			- 0,58					
BP (biopolymères)		- 0,36					0,45	
DON (azote organique dissous)							0,46	
N/C (BP)		0,36		0,33				
% Protéines (dans biopolymères)		0,38		0,32				
HS (substances humiques)			- 0,65					
N_{org} (dans substances humiques)			- 0,37	0,47			0,50	
N/C (HS) (dans substances humiques)				0,44			0,56	
SUVA-HS	-0,43	0,69		0,33	0,45			- 0,35
Masse molaire (Mn)		0,44			0,48			- 0,43
BB (building blocks)			- 0,59		- 0,33			0,33
LMWn (neutres faibles masse molaire)			- 0,54					
LMWa (acides faibles masse molaire)		- 0,33			- 0,60			
IC (SAC) (colloïdes inorganiques)					0,48			- 0,49
SUVA (SAC/DOC)			- 0,37					

Note : dans le but de simplifier la lecture, seules les corrélations avec une p-value < 0,05 ont été reportées.

ANNEXE XI. **ACP campagne par campagne**

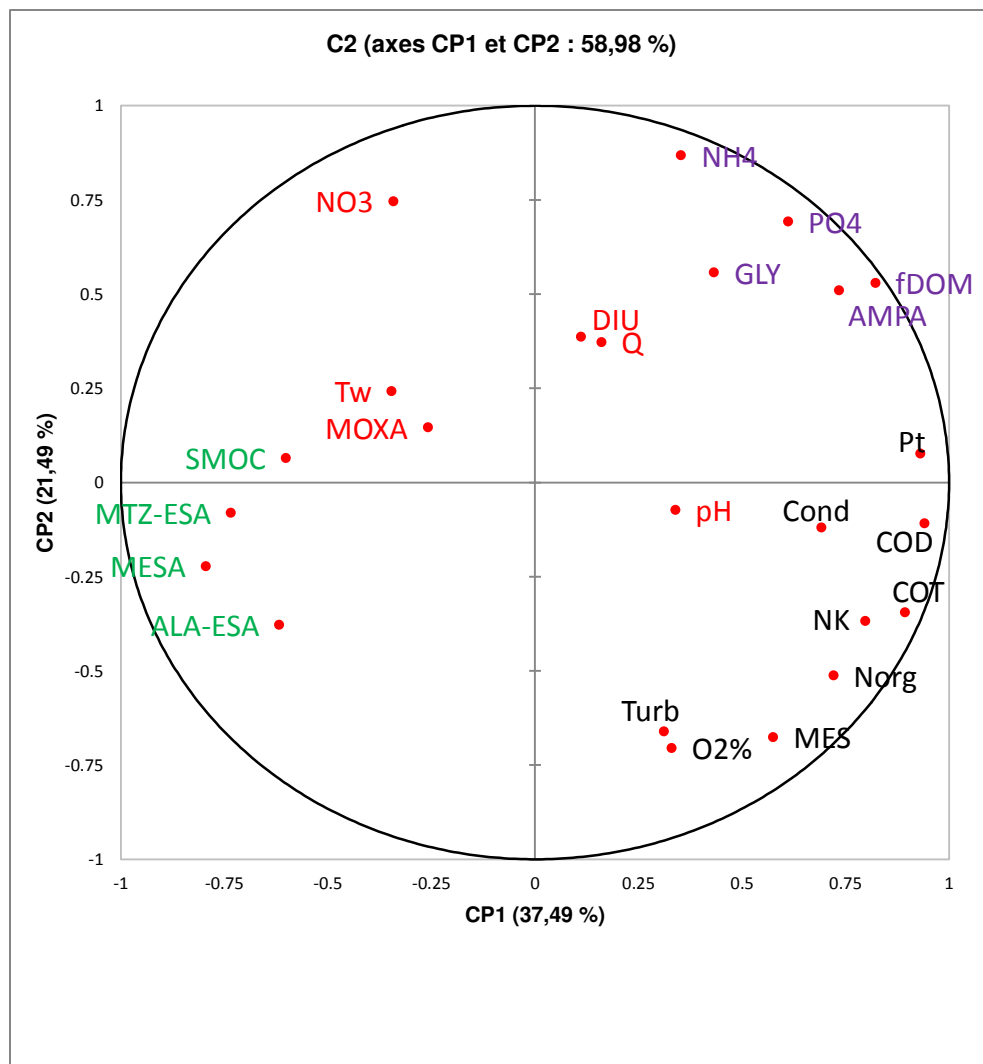
Les figures suivantes représentent les ACP réalisées campagnes par campagne. Tout d'abord en C1, la projection proposée représente 53,24 % de la variance totale, dont 30,90 % pour la CP1, qui présente des loadings positifs forts avec NO_3 , ALA-ESA, MTZ-ESA, MESA ; et des loadings négatifs forts avec fDOM, Cond, NH_4 , COD, PO_4 , et AMPA. Logiquement ces variables sont projetées en deux groupes opposés sur l'axe CP1. La CP2 représente 22,34 % de la variance totale, les loadings positifs forts sont attribués au pH, $\text{O}_2\%$, Tw, Q, COD; tandis que les loadings négatifs forts sont apportés par Pt, GLY, et PO_4 . Durant cette campagne C1, l'ACP permet

Lors de C2, CP1 exprime 37,49 % de la variance, avec loadings positifs forts de fDOM, Cond, NK, COD, COT, Norg, Pt, et AMPA; les loadings négatifs forts sont apportés par le MTZ-ESA, et le MESA. La CP2 exprime 21,49 % de la variance, présente des loadings positifs forts avec fDOM, NH_4 , NO_3 , PO_4 , GLY, et AMPA; et les loadings négatifs forts $\text{O}_2\%$, Turb, N_{org} , et MES.



Contribution des variables (%)			
	C1	CP1	CP2
pH		1,1	11,3
O2%		1,3	12,0
Tw		0,3	8,8
fDOM		6,3	0,0
Cond		7,9	0,6
Turb		0,5	0,4
Q		0,0	9,1
NH4		6,3	0,0
NK		0,7	1,2
COD		4,5	6,4
COT		7,0	2,7
Norg		2,4	1,1
MES		0,5	1,2
NO3		10,7	0,5
PO4		8,3	6,5
Pt		2,9	10,9
DIU		4,6	2,6
ALA-ESA		9,3	3,5
MTZ-ESA		7,0	1,4
SMOC		1,0	4,8
MESA		8,7	4,8
MOXA		0,5	0,1
GLY		0,0	9,8
AMPA		8,2	0,2

Analyse en composantes principales pour la campagne C1, et contribution des variables à la construction des axes.



Contribution des variables (%)			
	C2	CP1	CP2
pH		1,3	0,1
O2%		1,2	9,6
Tw		1,3	1,1
fDOM		7,5	5,4
Cond		5,3	0,3
Turb		1,1	8,5
Q		0,3	2,7
NH4		1,4	14,6
NK		7,1	2,6
COD		9,8	0,2
COT		8,9	2,3
Norg		5,8	5,1
MES		3,7	8,9
NO3		1,3	10,8
PO4		4,2	9,3
Pt		9,6	0,1
DIU		0,1	2,9
ALA-ESA		4,2	2,8
MTZ-ESA		6,0	0,1
SMOC		4,0	0,1
MESA		7,0	1,0
MOXA		0,7	0,4
GLY		2,1	6,0
AMPA		6,0	5,0

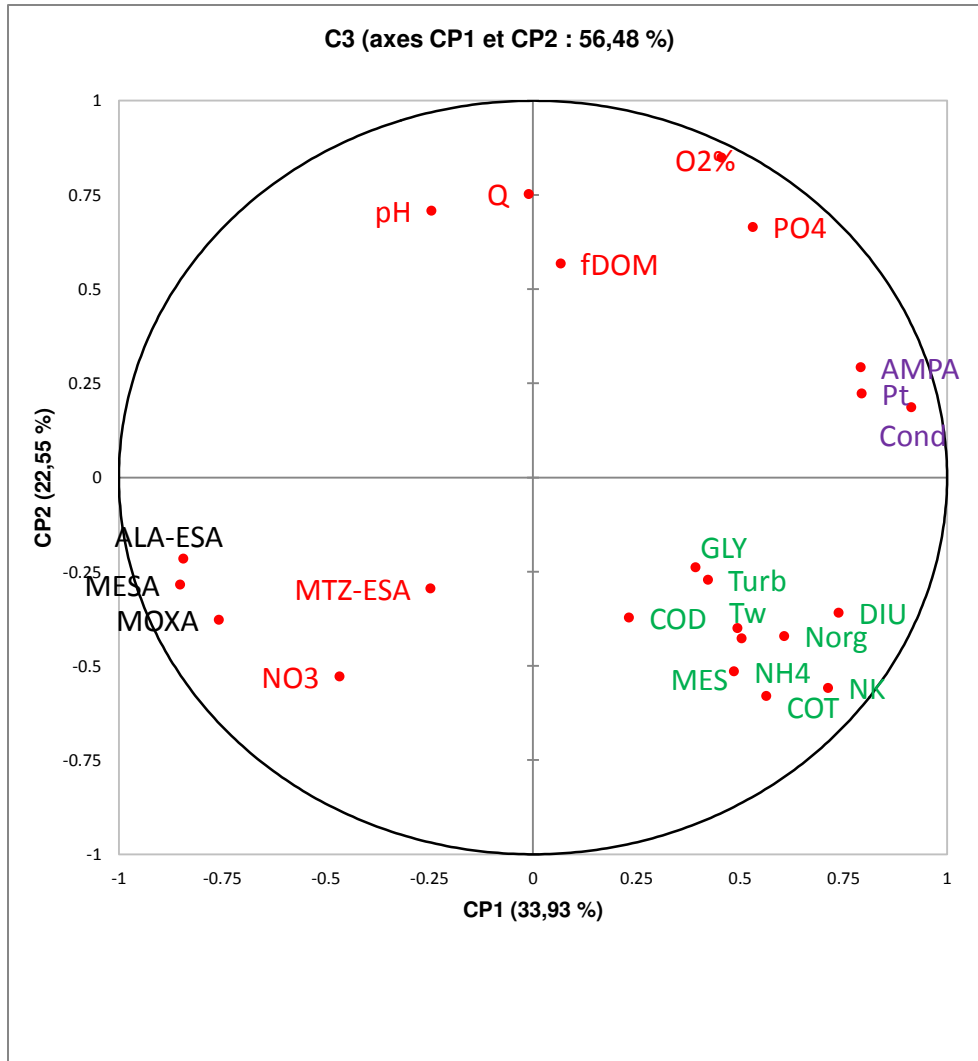
Analyse en composantes principales pour la campagne C2, et contribution des variables à la construction des axes.

Annexes

Lors de C3, les CP représentent 53,24 % de la variance totale. La CP1 explique 33,93 % de la variance, avec des loadings positifs forts pour Cond, NK, Pt, DIU and AMPA; et des loadings négatifs forts avec ALA-ESA, MOXA, and MESA. La CP2 compte pour 22,55 % de la variance, les loadings positifs forts sont le pH, O2%, Q, fDOM, et PO₄; loadings négatifs forts NH₄, NK, COT, et NO₃.

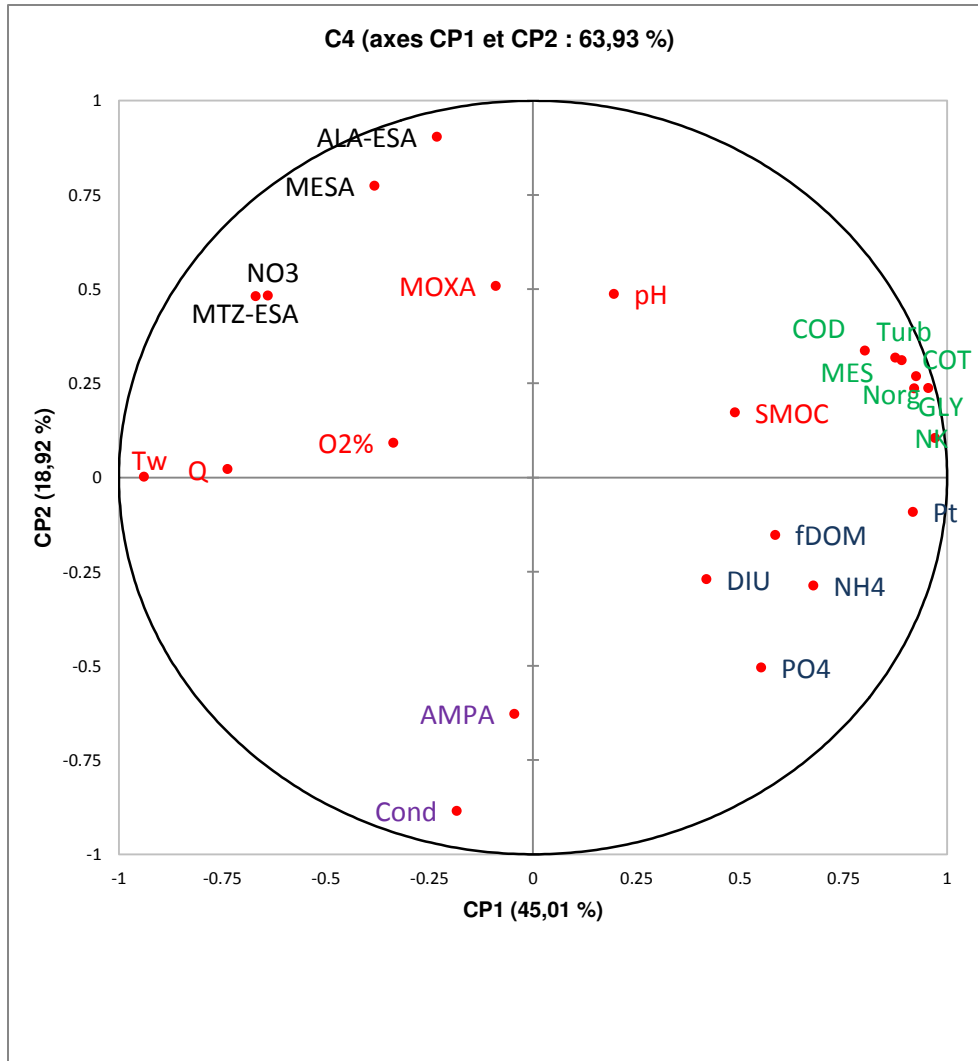
Durant C4, CP1 représente 45,01 % de la variance totale, avec des loadings positifs pour fDOM, Turb, NH₄, NK, COD, COT, N_{org}, MES, Pt, GLY; et des loadings négatifs pour Tw, Q. La CP2 représente 18,92 % de la variance avec des loadings positifs pour ALA-ESA, MESA, MOXA; et des loadings négatifs forts pour Cond, PO₄, et AMPA.

Pour C5, la station d'échantillonnage EN0 (source Vilaine) n'est pas pris en compte dans l'ACP, car il représentait à lui seul 84 % de la variance expliquée, et donc faussait toute interprétation. En comparaison des autres stations lors de C5, la station EN0 est caractérisée par une conductivité et un pH faibles d'une part ; et d'autre part des paramètres nettement plus élevés : turbidité, MES, NK, NH₄, COT, COD, N_{org}, Pt, MESA et GLY. Le jeu de données ainsi modifié permet une analyse plus précise des variations dans la qualité de l'eau. La CP1 représente 33,50 % de la variance totale, avec des loadings positifs pour fDOM, Turb, NK, COT, COD, N_{org}, MES, et NO₃; sans forts loadings négatifs. La CP2 représente 22,04 % de la variance, avec de forts loadings positifs pour Cond, NH₄, PO₄, Pt, DIU, AMPA; et un loading négatif fort pour ALA-ESA.



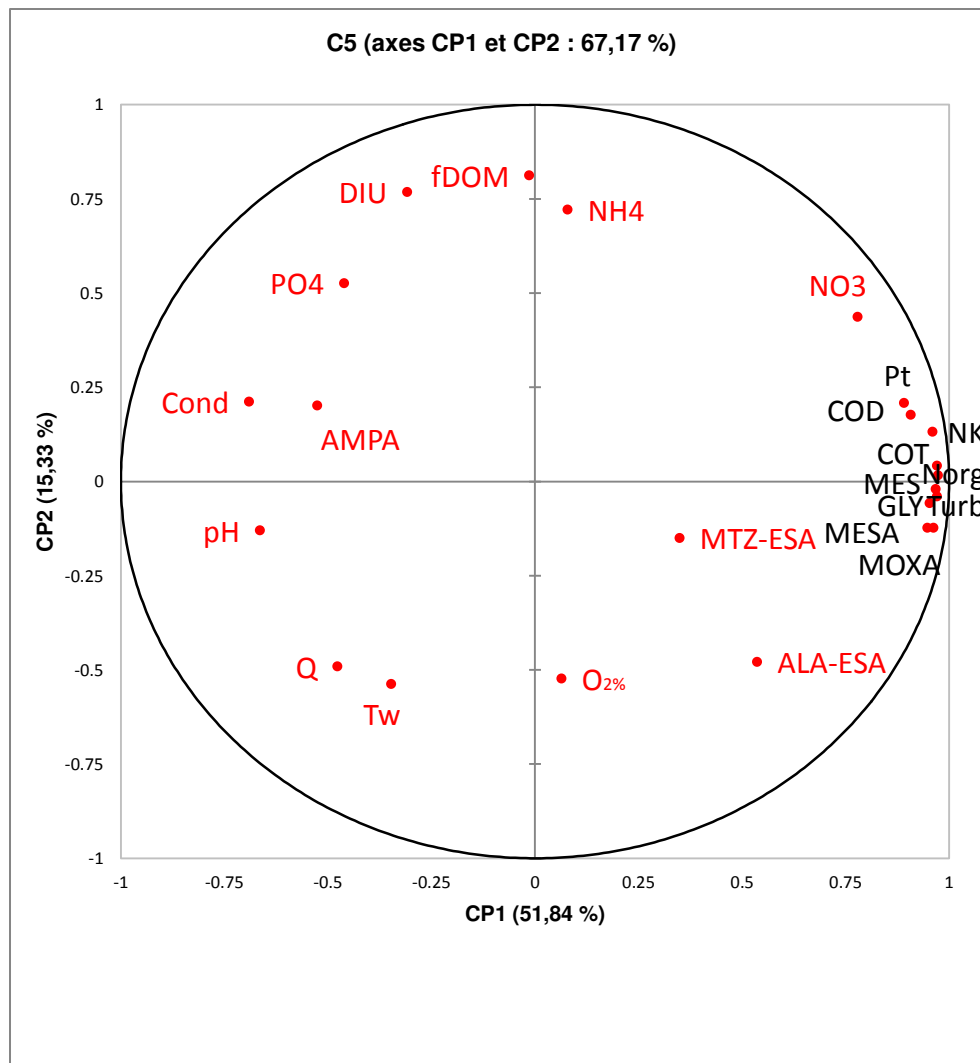
Contribution des variables (%)			
	C3	CP1	CP2
pH		0,8	9,6
O2%		2,7	13,9
Tw		3,1	3,1
fDOM		0,1	6,2
Cond		10,7	0,7
Turb		2,3	1,4
Q		0,0	10,9
NH4		3,0	5,1
NK		6,5	6,0
COD		0,7	2,7
COT		4,1	6,5
Norg		4,7	3,4
MES		3,3	3,5
NO3		2,8	5,4
PO4		3,6	8,5
Pt		8,1	1,0
DIU		7,0	2,5
ALA-ESA		9,1	0,9
MTZ-ESA		0,8	1,7
MESA		9,3	1,6
MOXA		7,4	2,8
GLY		2,0	1,1
AMPA		8,0	1,6

Analyse en composantes principales pour la campagne C3, et contribution des variables à la construction des axes.



Contribution des variables (%)		
C4	CP1	CP2
pH	0,4	5,2
O2%	1,1	0,2
Tw	8,2	0,0
fDOM	3,2	0,5
Cond	0,3	17,3
Turb	7,3	2,1
Q	5,0	0,0
NH4	4,2	1,8
NK	8,7	0,2
COD	5,9	2,5
COT	7,9	1,6
Norg	7,8	1,2
MES	7,1	2,2
NO3	4,2	5,1
PO4	2,8	5,6
Pt	7,8	0,2
DIU	1,6	1,6
ALA-ESA	0,5	18,0
MTZ-ESA	3,8	5,1
SMOC	2,2	0,7
MESA	1,4	13,2
MOXA	0,1	5,7
GLY	8,4	1,2
AMPA	0,0	8,7

Analyse en composantes principales pour la campagne C4, et contribution des variables à la construction des axes.



Contribution des variables (%)		
C5	CP1	CP2
pH	3,7	0,5
O2%	0,0	7,8
Tw	1,0	8,2
fDOM	0,0	18,7
Cond	4,0	1,3
Turb	7,9	0,0
Q	1,9	6,8
NH4	0,1	14,7
NK	7,7	0,5
COD	6,9	0,9
COT	7,9	0,0
Norg	7,9	0,0
MES	7,9	0,0
NO3	5,1	5,4
PO4	1,8	7,8
Pt	6,7	1,2
DIU	0,8	16,7
ALA-ESA	2,4	6,5
MTZ-ESA	1,0	0,6
MESA	7,5	0,4
MOXA	7,8	0,4
GLY	7,6	0,1
AMPA	2,3	1,2

Analyse en composantes principales pour la campagne C5, et contribution des variables à la construction des axes.

**ANNEXE XII. Flux d'AMPA dans la station d'épuration de Betton et
détail des volumes entrant/sortant**

Annexes

Bilan des volumes et flux entrants dans les filières biologiques et membranaires lors des campagnes U1 à U4.

	U1				U2				U3				U4			
	BIO	S BIO	M	SM	BIO	S BIO	M	SM	BIO	S BIO	M	SM	BIO	S BIO	M	SM
V _{entrée} (m ³)	2519		1064		1920		1052		7695		1709		4088		1775	
V _{entrée total} (m ³)	3583				2972				9404				5863			
Flux moyen entrant AMPA (g/j) par filière	16,98		11,81		47,31		18,62		14,35		3,35		12,23		2,07	
Flux moyen entrant total AMPA (g/j)	28,79				65,93				17,70				14,30			
V _{exhaure} (m ³)		2161		1402		1783		1241		5195		1655		4465		1740
V _{exhaure total} (m ³)		3563				3024				6850				6205		
Flux moyen sortant AMPA (g/j) par filière		8.02		2.91		7.71		5.77		9.23		3.70		3.23		2.59
Flux moyen sortant total AMPA (g/j)		10.93				13.48				12.94				5.82		

ANNEXE XIII. Validation des résultats en analyse LC-MS/MS (chloroacétamides) et LC Fluo (glyphosate/AMPA)

Analyse du Glyphosate et de l'AMPA : validation des résultats

La validation des résultats débute par le contrôle des conditions d'analyses, c'est-à-dire :

- premièrement par la vérification des blancs qui ne doivent pas dépasser 50% des limites de quantification (en signal)
- puis par le traçage d'une nouvelle droite de calibration à partir d'au moins 4 points de gamme, dont la linéarité de la réponse soit acceptable (le coefficient de détermination doit être au moins égal à 0,95)
- puis par la quantification point par point, de la nouvelle droite de calibration avec la droite issue de l'analyse précédente. L'écart mesuré doit être compris entre $\pm 20\%$ de la valeur cible pour chaque point de gamme.
- puis par la vérification du rapport signal/bruit, qui doit être supérieur ou égal à 5 pour la limite de quantification. Le suivi de LQ est formalisé par une carte de contrôle.
- enfin par la vérification le point de contrôle externe à 0,50 $\mu\text{g/L}$. Cette mesure est reportée dans une carte de contrôle.

Puis une fois les conditions d'analyse contrôlées la quantification des analytes s'effectue par :

- étalonnage externe si l'ajout est quantifié à $\pm 20\%$ de la valeur cible (0,50 $\mu\text{g/L}$ soit un intervalle acceptable de l'ajout entre 0,4 et 0,6 $\mu\text{g/L}$)
- par ajout dosé, si l'ajout dosé est quantifié avec un écart entre 20 et 50% à sa valeur cible (soit un intervalle acceptable de l'ajout entre 0,25 et 0,4 $\mu\text{g/L}$ et entre 0,6 et 0,75 $\mu\text{g/L}$). Dans le cas où la concentration de l'ajout se situe entre 0,25 et 0,4 $\mu\text{g/L}$ le seuil de quantification est relevé de 0,05 à 0,1 $\mu\text{g/L}$.

Si l'ajout dosé est quantifié avec un écart supérieur à 50 %, l'analyse est invalidée puis répétée si possible (depuis un nouvel échantillon prit dans le flacon).

Analyse LC-MS/MS des chloroacétamides : validation des résultats

La validation du résultat comprend plusieurs aspects :

- La vérification des surfaces du traceur d'injection et des standards internes ; la valeur du recouvrement doit être comprise entre $\pm 50\%$ pour les traceurs Fénuron, Isoproturon D₆, Méthoprotryne, Prétalachlore, Triadimenol. La valeur du recouvrement doit être comprise entre -70% (suppression du signal) et $+70\%$ (exaltation du signal) pour les standards internes 3-chloroaniline D₃, Alachlore ¹³C, Métazachlore D₆, et Métolachlore D₆
- Le coefficient de détermination des courbes de calibrage doit être supérieur à 0,98 pour chaque composé
- Vérification du point de gamme correspondant à la limite de quantification. La quantification du point de gamme correspondant à la LQ ne doit pas s'écarter de plus de $\pm 50\%$ de la valeur théorique.
- Le blanc ne doit pas dépasser 50 % en signal de la limite de quantification.
- Si l'ajout retrouvé dans l'échantillon à un écart inférieur à 50 % par rapport à l'ajout théorique (ajout entre 0,045 et 0,135 µg/L), la quantification se fait par ajouts dosés.
- Si l'ajout retrouvé dans l'échantillon à un écart entre 50 et 80 % par rapport à l'ajout théorique :
 - o ajout entre 0,018 et 0,045, la quantification se fait par ajouts dosés et le seuil de détection est multiplié par 2
 - o ajout entre 0,135 et 0,172 µg/L, il faut voir au cas par cas
- Si l'écart est supérieur à 80 % (ajout supérieur à 0,172 et inférieur à 0,018), le résultat ne peut être validé. Si possible l'échantillon est de nouveau analysé.

ANNEXE XIV. Essais inter laboratoires pour l'analyse des sous-produits de chloroacétamides

Sous matrice	Date EIL	Code attribué	Traçabilité LERES	Paramètres	Référentiel	Méthode	Unité	Effectif	REF	CVapt %	résultat LERES	zscore
Eaux douces - Métabolites ESA et OXA	08/11/2017	03_6137	non enregistré	Alachlore OSA (ei) : non accrédité	Méthode interne ESS_ANA_PT_275	extraction sur phase solide et dosage/LCMSMS (sur eau filtrée)	µg/L	7	0,326	30%	0,366	0,41
Eaux douces - Métabolites ESA et OXA	08/11/2017	03_6137	non enregistré	Métazachlore ESA (ei) : non accrédité	Méthode interne ESS_ANA_PT_275	extraction sur phase solide et dosage/LCMSMS (sur eau filtrée)	µg/L	8	0,241	30%	0,308	0,92
Eaux douces - Métabolites ESA et OXA	08/11/2017	03_6137	non enregistré	Métazachlore OSA (ei) : non accrédité	Méthode interne ESS_ANA_PT_275	extraction sur phase solide et dosage/LCMSMS (sur eau filtrée)	µg/L	8	0,246	30%	0,133	-1,53
Eaux douces - Métabolites ESA et OXA	08/11/2017	03_6137	non enregistré	Métolachlore ESA (ei) : non accrédité	Méthode interne ESS_ANA_PT_275	extraction sur phase solide et dosage/LCMSMS (sur eau filtrée)	µg/L	8	0,195	30%	0,173	-0,37
Eaux douces - Métabolites ESA et OXA	08/11/2017	03_6137	non enregistré	Métolachlore OSA (ei) : non accrédité	Méthode interne ESS_ANA_PT_275	extraction sur phase solide et dosage/LCMSMS (sur eau filtrée)	µg/L	8	0,181	30%	0,156	-0,45
Eau superficielle Métabolites ESA OXA	04/03/2018	4-6137	18.1944.1	ALACHLOR OXA : non accrédité	Méthode interne ESS_ANA_PT_275	extraction sur phase solide et dosage/LCMSMS (sur eau filtrée)	µg.l ⁻¹	8	0,098	31%	0,114	0,54

Annexes

Sous matrice	Date EIL	Code attribué	Traçabilité LERES	Paramètres	Référentiel	Méthode	Unité	Effectif	REF	CVapt %	résultat LERES	zscore
Eau superficielle Métabolites ESA OXA	04/03/2018	4-6137	18.1944.1	METAZACHLOR ESA : non accrédité	Méthode interne ESS_ANA_PT_275	extraction sur phase solide et dosage/LCMSMS (sur eau filtrée)	µg.l ⁻¹	9	0,215	30%	0,357	2,20
Eau superficielle Métabolites ESA OXA	04/03/2018	4-6137	18.1944.1	METAZACHLOR OXA : non accrédité	Méthode interne ESS_ANA_PT_275	extraction sur phase solide et dosage/LCMSMS (sur eau filtrée)	µg.l ⁻¹	7	0,158	30%	0,223	1,37
Eau superficielle Métabolites ESA OXA	04/03/2018	4-6137	18.1944.1	METOLACHLOR ESA : non accrédité	Méthode interne ESS_ANA_PT_275	extraction sur phase solide et dosage/LCMSMS (sur eau filtrée)	µg.l ⁻¹	9	0,093	30%	0,103	0,36
Eau superficielle Métabolites ESA OXA	04/03/2018	4-6137	18.1944.1	METOLACHLOR OXA : non accrédité	Méthode interne ESS_ANA_PT_275	extraction sur phase solide et dosage/LCMSMS (sur eau filtrée)	µg.l ⁻¹	9	0,078	31%	0,075	-0,13

ANNEXE XV. Rapport CRMPO ozonation



Rapport d'analyse

Analyses du MESA

Analyses et interprétations : Philippe JÉHAN

Rédaction : Philippe JÉHAN

Sommaire

Présentation du problème	1
Analyses	1
1. Instrument utilisé	1
2. Préparation des solutions.....	1
3. Calibration de l'instrument	1
4. Analyses par spectrométrie de masse en infusion directe	1
Chronologie des tests réalisés.....	2
1. Mise au point des conditions instrumentales permettant une validation du MESA	2
2. Tests sur des fractions après ozonation	4
3. Tests sur des fractions avant et après ozonation et SPE	4
4. Tests sur deux séries de fractions avant et après ozonation et SPE	7
Conclusion	15
Annexes.....	16
Annexe 1 : Spectre MS de l'échantillon MESA en mode Electrospray négatif	18
Annexe 2 : Spectre MS de l'échantillon MESA en mode Electrospray négatif - Modélisation de l'ion m/z 328	19
Annexe 3 : Spectre MSMS de l'ion m/z 328 en mode Electrospray négatif	20
Annexe 4 : Comparaison des spectres MS du MESA en mode Electrospray négatif Solvant : 1. H ₂ O / 2. H ₂ O-Tampon phosphate-Thiosulfate / 3. H ₂ O-Tampon phosphate-Thiosulfate tert-butanol.....	21
Annexe 5 : Spectre MS de l'échantillon 182741.6 après ozonation en mode Electrospray négatif... ..	22
Annexe 6 : Spectre MS de l'échantillon 3308.2 après ozonation en mode Electrospray négatif ..	23
Annexe 7 : Comparaison des spectres MS du MESA en mode Electrospray négatif 1. Avant ozonation / 2. Après ozonation 10' / 3. Après ozonation 20' dans un solvant H ₂ O-Thiosulfate	24
Annexe 8 : Spectre MS de l'échantillon 4338.2 après SPE en mode Electrospray négatif	25
Annexe 9 : Spectre MS de l'échantillon 4338.3 après ozonation 25' (6.50 g O ₃ /m ³) et SPE en mode Electrospray négatif	26
Annexe 10 : Spectre MS de l'échantillon 4338.4 après ozonation 25' (3.08 g O ₃ /m ³) et SPE en mode Electrospray négatif	27

Annexe 11 : Comparaison des spectres MS du MESA en mode Electrospray négatif 1. Avant ozonation / 2. Après ozonation 25' (6.50 g O ₃ /m ³) / 3. Après ozonation 25' (3.08 g O ₃ /m ³).....	28
Annexe 12 : Spectre MS de l'échantillon 5632.1 Témoin MESA après SPE en mode Electrospray négatif	29
Annexe 13 : Spectre MS de l'échantillon 5632.2 après ozonation 10' (6.50 g O ₃ /m ³) et SPE en mode Electrospray négatif	30
Annexe 14 : Spectre MS de l'échantillon 5632.3 après ozonation 40' (6.50 g O ₃ /m ³) et SPE en mode Electrospray négatif	31
Annexe 15 : Spectre MS de l'échantillon 5632.4 après ozonation 55' (6.50 g O ₃ /m ³) et SPE en mode Electrospray négatif	32
Annexe 16 : Spectre MS de l'échantillon 5632.5 après ozonation 70' (6.50 g O ₃ /m ³) et SPE en mode Electrospray négatif	33
Annexe 17 : Comparaison des spectres MS du MESA en mode Electrospray négatif 1. Avant ozonation / 2. Après ozonation 10' (6.50 g O ₃ /m ³) / 3. Après ozonation 40' (6.50 g O ₃ /m ³) / 4. Après ozonation 55' (6.50 g O ₃ /m ³) / 5. Après ozonation 70' (6.50 g O ₃ /m ³).....	34
Annexe 18 : Spectre MS de l'échantillon 5710.0 Témoin MESA après SPE en mode Electrospray négatif	35
Annexe 19 : Spectre MS de l'échantillon 5710.1 après ozonation 10' (21 g O ₃ /m ³) et SPE en mode Electrospray négatif	36
Annexe 20 : Spectre MS de l'échantillon 5710.2 après ozonation 25' (21 g O ₃ /m ³) et SPE en mode Electrospray négatif	37
Annexe 21 : Spectre MS de l'échantillon 5710.3 après ozonation 40' (21 g O ₃ /m ³) et SPE en mode Electrospray négatif	38
Annexe 22 : Spectre MS de l'échantillon 5710.4 après ozonation 55' (21 g O ₃ /m ³) et SPE en mode Electrospray négatif	39
Annexe 23 : Spectre MS de l'échantillon 5710.5 après ozonation 70' (21 g O ₃ /m ³) et SPE en mode Electrospray négatif	40
Annexe 24 : Comparaison des spectres MS du MESA en mode Electrospray négatif 1. Après ozonation 10' (21 g O ₃ /m ³) / 2. Après ozonation 25' (21 g O ₃ /m ³) / 3. Après ozonation 40' (21 g O ₃ /m ³) / 4. Après ozonation 55' (21 g O ₃ /m ³) / 5. Après ozonation 70' (21 g O ₃ /m ³).....	41
Annexe 25 : Spectre MSMS de l'ion m/z 342	42
Annexe 26 : Spectre MSMS de l'ion m/z 356	43
Annexe 27 : Spectre MSMS de l'ion m/z 350	44
Annexe 28 : Spectre MSMS de l'ion m/z 111	45

Présentation du problème

Après des discussions téléphoniques et réunions entre Nicolas Le Yondre Directeur du CRMPO, Philippe Jehan Responsable du Service de Spectrométrie de Masse et Monsieur Alexandre Grandcoïn du LERES, il a été décidé de réaliser l'analyse par spectrométrie de masse d'un échantillon référencé **MESA** afin de rechercher des métabolites après ozonation. Le choix du mode d'analyse étant fixé par le déroulement de processus analytique lui-même.

Analyses

1. Instrument utilisé

L'échantillon a été analysé sur l'instrument le plus sensible et performant un spectromètre de type Orbitrap le Q-Exactive de la société Thermo Fisher Scientific. Il permet une mesure de masse avec une précision de l'ordre du ppm (< 2 ppm) et la fragmentation d'ion, en fonction de leurs caractéristiques physiques. Le mode d'ionisation utilisé est l'Electrospray (ESI) positif dont le principe réside en la création d'espèces positives par cationisation des molécules présentes dans un solvant « porteur ». Les éléments cationisants sont par ex. H^+ , Na^+ , K^+ ou NH_4^+ et se trouvent de manière « naturelle » dans les solvants (H^+), les verres borosilicates (Na^+) ou l'échantillon ($NaCl$, Na_2SO_4 ,...). Des enregistrements ont également été effectués en mode négatif où les espèces observées sont généralement obtenues par arrachement d'un hydrogène pour conduire à la formation d'ions de type $[M-H]^-$.

2. Préparation des solutions

Une quantité de l'ordre de $10 \mu g$ de l'échantillon référencé **MESA** a été mise en solution dans H_2O . Les enregistrements ont été obtenus selon une technique d'infusion directe de la solution.

3. Calibration de l'instrument

L'instrument a été calibré sur une gamme de masse 75-1125. La calibration est réalisée par infusion d'une solution de référence, dont les pics caractéristiques sont connus.

4. Analyses par spectrométrie de masse en infusion directe

Une étude a été réalisée en modes positif et négatif mais seuls les spectres enregistrés dans ce mode ont conduit à des spectres exploitables montrant la présence majoritaire de l'ion $[M-H]^-$ à m/z 328 (cf. Annexe 1). Toutes les analyses ont été effectuées par infusion directe de la solution à un débit variant de 5 à $10 \mu L/min$ selon les échantillons et dans des paramètres instrumentaux optimisés sur l'échantillon **MESA** pur fourni.

La précision de mesure de l'instrument permet d'établir sans ambiguïté, les formules brutes respectives des différentes espèces présentes.

Chronologie des tests réalisés**1. Mise au point des conditions instrumentales permettant une validation du MESA**

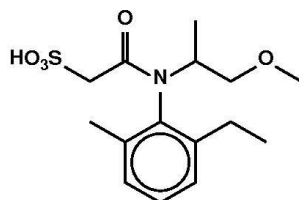
Les spectres les plus significatifs sont en annexes 1-4.

Annexe 1 : Spectre MS de l'échantillon MESA en mode Electrospray négatif

Annexe 2 : Spectre MS de l'échantillon MESA en mode Electrospray négatif - Modélisation de l'ion m/z 328

Annexe 3 : Spectre MSMS de l'ion m/z 328 en mode Electrospray négatif

Annexe 4 : Comparaison des spectres MS du MESA en mode Electrospray négatif Solvant 1. H₂O / 2. H₂O-Tampon phosphate-Thiosulfate / 3. H₂O-Tampon phosphate-Thiosulfate tert-butanol



MESA

C₁₅H₂₃NO₅S

m/z 329

Afin de valider la structure du MESA une étude de fragmentation a été réalisée sur l'ion m/z 328 $[M-H]^-$ (cf. Annexes 3).

Les principaux ions fragments obtenus (avec une énergie de collision de 39 eV) pour l'ion m/z 328 $[M-H]^-$ sont indiqués dans le tableau 1 ci-dessous.

m/z	Ion	m/z mesuré	m/z théorique	Erreur (ppm)	Formule brute
328	$[M-H]^-$	328.1229	328.1224	2	$C_{15}H_{22}NO_5S$
296		296.0967	296.0962	2	$C_{14}H_{18}NO_4S$
256		256.0652	256.0649	1	$C_{11}H_{14}NO_4S$
206		206.1554	206.1550	2	$C_{13}H_{20}NO$
192		192.0341	192.0336	3	$C_6H_{10}NO_4S$
174		174.1291	174.1288	2	$C_{12}H_{16}N$
158		158.0978	158.0975	2	$C_{11}H_{12}N$
135*		135.0819	135.0815	0	$C_9H_{11}O$
121		120.9604	120.9601	2	C_2HO_4S
80		79.9576	79.9574	3	O_3S
77		76.9705	76.9703	3	CHO_2S

Tableau 1 : Principaux ions fragments du spectre MSMS de l'ion $[M-H]^-$ m/z 328

Les ions fragments les plus intenses sont indiqués en bleu.

* Considérant la formule brute du MESA la formule brute la plus cohérente pour l'ion m/z 135 est très surprenante (contamination de l'ion parent ?)

- Validation de l'observation du MESA en mode négatif à une concentration de l'ordre de 10 $\mu g/mL$ dans le milieu initialement proposé par Alexis Grandcoin (H_2O -Tampon Phosphate-Thiosulfate-tert-butanol).

2. Tests sur des fractions après ozonation

Six échantillons fournis après des temps d'ozonation variables

18.2741.5 / 18.2741.6 / 3308.2 / 3308.6 / MESA (1 mg/mL 10') / MESA (1 mg/mL 20')

Les spectres les plus significatifs sont en annexes 5 à 7.

Annexe 5 : Spectre MS de l'échantillon 182741.6 après ozonation en mode Electrospray négatif

Annexe 6 : Spectre MS de l'échantillon 3308.2 après ozonation en mode Electrospray négatif

Annexe 7 : Comparaison des spectres MS du MESA en mode Electrospray négatif
1. Avant ozonation / 2. Après ozonation 10' / 3. Après ozonation 20' dans un solvant H₂O-Thiosulfate

Les quatre premiers échantillons présentent des concentrations en MESA bien inférieures aux conditions validées initialement (10 µg/mL). L'abandon du tampon phosphate n'améliore pas l'ionisation générale. Les spectres montrent majoritairement l'anion thiosulfate [HS₂O₃]⁻ à m/z 113 et des clusters d'ionisation.

- La partie décimale de la quasi-totalité des espèces observées est incompatible avec des métabolites issus du MESA.
- Problématique : Présence du thiosulfate masquant les ions d'intérêt et/ou concentration en MESA trop faible (1 µg/mL ou moins) par rapport au test initial effectué à une concentration de 10 µg/mL.
- Fourniture d'un échantillon « purifié » par SPE comme initialement demandé par Nicolas Le Yondre lors de la réunion préliminaire.

3. Tests sur des fractions avant et après ozonation et SPE

3 Échantillons fournis :

4338.2 - MESA+Thiosulfate après SPE

4338.3 - MESA+Thiosulfate après ozonation 25' (6.50 g O₃/m³) et SPE

4338.4 - MESA+Thiosulfate après ozonation 25' (3.08 g O₃/m³) et SPE

NB : Les concentrations en ozone initialement annoncées soit respectivement 3.20 et 1.54 g O₃/m³ ont par la suite été corrigées. Les concentrations réelles soit 6.50 et 3.08 g O₃/m³ ont été corrigées dans ce second rapport.

L'analyse est réalisée en infusion directe en mode négatif par dilution au 1/5^e de la solution fournie dans un mélange H₂O/CH₃CN (60/40) (+ 0.01% acide formique).

Les spectres les plus significatifs sont en annexes 8 à 11.

Annexe 8 : Spectre MS de l'échantillon 4338.2 après SPE en mode Electrospray négatif

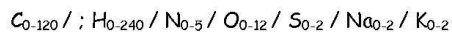
Annexe 9 : Spectre MS de l'échantillon 4338.3 après ozonation 25' (6.50 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 10 : Spectre MS de l'échantillon 4338.4 après ozonation 25' (3.08 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 11 : Comparaison des spectres MS du MESA en mode Electrospray négatif
1. Avant ozonation / 2. Après ozonation 25' (6.50 g O₃/m³) / 3. Après ozonation 25' (3.08 g O₃/m³)

Le passage sur SPE améliore grandement la qualité des spectres MS. Élimination très importante du thiosulfate des clusters précédemment observés et contaminant la lisibilité des spectres.

Dans un premier temps seuls les ions dont la partie décimale est cohérente avec celle du MESA ont été retenus comme métabolites potentiels. Les formules brutes indiquées dans le tableau page suivante sont générées en considérant d'une part la parité des ions observés et d'autre part des ions de type [M-H]. Les formules brutes indiquées ici sont les plus cohérentes et ont été établies en considérant les hypothèses suivantes :



Les ions les plus intéressants correspondants à de potentiels métabolites du MESA sont indiqués dans le tableau 2 page suivante.

m/z	Formule brute	Masse exacte
111	$C_7H_9O_4S$	110.9758
121	$C_7H_9O_2$	121.0295
256	$C_{17}H_{14}NO_4S$	256.0649
270	$C_{17}H_{12}NO_5S$	270.0442
277	$C_{14}H_{27}O_3S$	277.1843
293	$C_{17}H_{25}O_4$	293.1758
296	$C_{14}H_{18}NO_4S$	296.0962
297	$C_{14}H_{25}O_3S$	297.1530
298	$C_{14}H_{20}NO_4S$	298.1119
300	$C_{13}H_{18}NO_5S$	300.0911
309	$C_{17}H_{27}O_5$	309.1707
311	$C_{17}H_{27}O_3S$	311.1686
312	$C_{14}H_{18}NO_5S$	312.0911
314	$C_{14}H_{20}NO_5S$	314.1068
318	$C_{13}H_{20}NO_5S$	318.1017
325	$C_{14}H_{27}O_3S$	325.1843
326	$C_{14}H_{14}NO_5S$	326.0704
334	$C_{13}H_{20}NO_7S$	334.0966
336	$C_{12}H_{18}NO_6S$	336.0759
339	$C_{13}H_{21}O_3S$	339.1999
342	$C_{13}H_{20}NO_5S$	342.1017
344	$C_{13}H_{22}NO_5S$	344.1173
348	$C_{13}H_{18}NO_5S$	348.0759
350	$C_{13}H_{20}NO_5S$	350.0915
356	$C_{13}H_{18}NO_7S$	356.0809
358	$C_{13}H_{20}NO_7S$	358.0966
360	$C_{13}H_{22}NO_7S$	360.1122
364	$C_{14}H_{22}NO_5S$	364.1072
365	$C_{13}H_{19}O_7S$	365.0548

Tableau 2 : Liste de potentiels métabolites

Les ions les plus significatifs sont en rouge.

4. Tests sur deux séries de fractions avant et après ozonation et SPE

Afin de compléter ces derniers résultats une série d'échantillons traités avec une concentration en ozone de $6.50 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ sur des temps d'ozonation de 10 à 70 minutes a été fournie.

5 Échantillons fournis (série 1) :

5632.1 - MESA Témoin après SPE

5632.2 - MESA après ozonation 10' ($6.50 \text{ g O}_3/\text{m}^3$) et SPE

5632.3 - MESA après ozonation 40' ($6.50 \text{ g O}_3/\text{m}^3$) et SPE

5632.4 - MESA après ozonation 55' ($6.50 \text{ g O}_3/\text{m}^3$) et SPE

5632.5 - MESA après ozonation 70' ($6.50 \text{ g O}_3/\text{m}^3$) et SPE

L'analyse est réalisée en infusion directe en mode négatif par dilution au $1/5^\circ$ de la solution fournie dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (60/40) (+ 0.01% acide formique).

Les spectres les plus significatifs sont en annexes 12 à 17.

Annexe 12 : Spectre MS de l'échantillon 5632.1 Témoin MESA après SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 13 : Spectre MS de l'échantillon 5632.2 après ozonation 10' ($6.50 \text{ g O}_3/\text{m}^3$) et SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 14 : Spectre MS de l'échantillon 5632.3 après ozonation 40' ($6.50 \text{ g O}_3/\text{m}^3$) et SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 15 : Spectre MS de l'échantillon 5632.4 après ozonation 55' ($6.50 \text{ g O}_3/\text{m}^3$) et SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 16 : Spectre MS de l'échantillon 5632.5 après ozonation 70' ($6.50 \text{ g O}_3/\text{m}^3$) et SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 17 : Comparaison des spectres MS du MESA en mode Electrospray négatif
1. Avant ozonation / 2. Après ozonation 10' ($6.50 \text{ g O}_3/\text{m}^3$) / 3. Après ozonation 40' ($6.50 \text{ g O}_3/\text{m}^3$) / 4. Après ozonation 55' ($6.50 \text{ g O}_3/\text{m}^3$) / 5. Après ozonation 70' ($6.50 \text{ g O}_3/\text{m}^3$)

La comparaison des différents spectres MS obtenus sur ces 5 fractions figure en annexe 17. Dans tous les spectres l'ion $[M-H]^-$ du MESA est observé majoritairement à m/z 328. Des différences notables sont toutefois observées dans les intensités relatives de divers ions pour des temps d'ozonation de 55 et 70 minutes. Un étalement de la gamme 275-425 permet de valider ces variations. Les ions dont la variation d'intensité relative avec le témoin sans ozonation est notable sont indiqués dans le tableau 3 page suivante.

m/z	Formule brute	m/z théorique
318	$C_{13}H_{20}NO_6S$	318.1017
334	$C_{13}H_{20}NO_7S$	334.0966
342	$C_{15}H_{20}NO_6S$	342.1017
344	$C_{15}H_{22}NO_6S$	344.1173
348	$C_{13}H_{18}NO_8S$	348.0759
350	$C_{13}H_{20}NO_8S$	350.0915
356	$C_{15}H_{18}NO_7S$	356.0809
360	$C_{15}H_{22}NO_7S$	360.1122
378	$C_{15}H_{24}NO_8S$	378.1228

Tableau 3 : Liste des métabolites les plus significatifs de la série 1

Les ions les plus significatifs sont en rouge.

Ce tableau n'est pas une liste exhaustive des différents ions observés, il reprend seulement les ions les plus significatifs de par leur intensité relative comparée à celle du MESA $C_{15}H_{23}NO_5S$ observé sous forme $[M-H]^-$ à m/z 328. Les formules brutes proposées pour ces ions, considérant qu'il s'agit d'espèces de type $[M-H]^-$, sont en parfait accord avec les données expérimentales et les propositions initiales figurant dans le tableau 2. Les ions m/z 342 et m/z 356 (et dans une moindre mesure m/z 344 dont l'intensité relative diminue fortement entre 55 et 70 minutes) correspondent aux ions les plus intenses et semblent être les métabolites les plus intéressants. Il est bon cependant de rappeler que les intensités observées ne sont que relatives (au pic de base) et ne rendent nullement compte d'une quelconque quantification de ces espèces dans l'échantillon fourni. Afin de compléter ces différents résultats, une dernière série d'échantillons traités avec une concentration en ozone nettement plus importante (21 g/m^3) a été fournie.

6 Échantillons fournis (série 2) :

5710.0 - MESA Témoin après SPE

5710.1 - MESA après ozonation 10' ($21 \text{ g O}_3/\text{m}^3$) et SPE

5710.2 - MESA après ozonation 25' ($21 \text{ g O}_3/\text{m}^3$) et SPE

5710.3 - MESA après ozonation 40' ($21 \text{ g O}_3/\text{m}^3$) et SPE

5710.4 - MESA après ozonation 55' ($21 \text{ g O}_3/\text{m}^3$) et SPE

5710.5 - MESA après ozonation 70' ($21 \text{ g O}_3/\text{m}^3$) et SPE

L'analyse est réalisée en infusion directe en mode négatif par dilution au 1/5^e de la solution fournie dans un mélange H₂O/CH₃CN (60/40) (+ 0.01% acide formique)

Les spectres les plus significatifs sont en annexes 18 à 24.

Annexe 18 : Spectre MS de l'échantillon 5310.0 après SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 19 : Spectre MS de l'échantillon 5310.1 après ozonation 10' (21 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 20 : Spectre MS de l'échantillon 5310.2 après ozonation 25' (21 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 21 : Spectre MS de l'échantillon 5310.3 après ozonation 40' (21 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 22 : Spectre MS de l'échantillon 5310.4 après ozonation 55' (21 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 23 : Spectre MS de l'échantillon 5310.5 après ozonation 70' (21 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 24 : Comparaison des spectres MS du MESA en mode Electrospray négatif
1. Après ozonation 10' (21 g O₃/m³) / 2. Après ozonation 25' (21 g O₃/m³) / 3. Après ozonation 40' (21 g O₃/m³) / 4. Après ozonation 55' (21 g O₃/m³) / 5. Après ozonation 70' (21 g O₃/m³)

La comparaison des différents spectres MS obtenus sur les 5 fractions ayant subi des temps d'ozonation différents figure en annexe 24. Il est intéressant de noter que l'échantillon témoin n'a pas conduit à un spectre satisfaisant comparé aux témoins des lots précédents. L'ion **m/z 328** n'est observé que très faiblement. La sensibilité du spectromètre n'est pas mise cause dans la mesure où une acquisition réalisée sur le témoin de la série précédente conduit à un spectre comparable en courant ionique total et un profil des ions observés identique avec le spectre initial. Concernant les fractions après ozonation on constate pour des temps d'ozonation de 10 et 25 minutes des spectres assez semblables à ceux de la série précédente à savoir que l'ion **[M-H]⁻** du MESA est observé majoritairement à **m/z 328**. Un étalement de la gamme 275-425 permet de valider les variations observées dans les intensités relatives des différents ions. On constate pour les temps d'ozonation les plus longs (40, 55 et 70 minutes) une diminution notable du courant ionique total allant de pair avec une diminution de l'intensité relative de l'ion **m/z 328** : l'ionisation de la solution est plus difficile. Les espèces **m/z 97 [HO₄S]⁻** et **m/z 121 [C₇H₅O₂]⁻** sont observées majoritairement. Des différences notables sont toutefois observées dans les intensités relatives de divers ions pour des temps d'ozonation de 40, 55 et 70 minutes. Les ions dont la variation d'intensité relative avec le témoin sans ozonation est notable sont indiqués dans le tableau 4 page suivante.

m/z	Formule brute	m/z théorique
334	C ₁₃ H ₂₀ NO ₇ S	334.0966
342	C ₁₅ H ₂₀ NO ₆ S	342.1017
348	C ₁₃ H ₁₈ NO ₈ S	348.0759
350	C ₁₃ H ₂₀ NO ₈ S	350.0915
356	C ₁₅ H ₁₈ NO ₇ S	356.0809
364	C ₁₃ H ₁₈ NO ₉ S	364.0708
365	C ₁₃ H ₁₇ O ₁₀ S	365.0548
370	C ₁₅ H ₁₆ NO ₈ S	370.0602
380	C ₁₃ H ₁₆ NO ₁₀ S	380.0657

Tableau 4 : Liste des métabolites les plus significatifs de la série 2

Les ions les plus significatifs sont en rouge.

Ce tableau n'est pas une liste exhaustive des différents ions observés, il reprend seulement les ions les plus significatifs de par leur intensité relative comparée à celle du MESA C₁₅H₂₃NO₅S observé sous forme [M-H]⁻ à m/z 328. Les formules brutes proposées pour ces ions, considérant qu'il s'agit d'espèces de type [M-H]⁻, sont en parfait accord avec les données expérimentales et les propositions initiales figurant dans le tableau 2. Les ions m/z 342 et m/z 356 (et dans une moindre mesure m/z 350 et m/z 365) correspondent aux ions les plus intenses et semblent être les métabolites les plus pertinents de cette seconde série. Il est bon cependant de rappeler que les intensités observées ne sont que relatives (au pic de base) et ne rendent nullement compte d'une quelconque quantification de ces espèces dans l'échantillon fourni. En tout état de cause les ions m/z 342, 344, 350, 356 sont les meilleurs candidats métabolites du MESA.

Afin de valider la structure des 3 meilleurs métabolites à savoir m/z 342, m/z 350 et m/z 356 une étude de fragmentation a été réalisée sur ces ions (cf. Annexes 25-27). L'ion m/z 111 a également été analysé en MSMS. Une variation très importante de son intensité relative était en effet observée dans la série 1, cet ion pourrait également être considéré comme un candidat supplémentaire.

Les principaux ions fragments obtenus (avec une énergie de collision de 39 eV) pour l'ion m/z 342 [M-H]⁻ sont indiqués dans le tableau 5 page suivante.

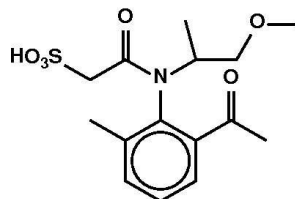
m/z	Ion	m/z mesuré	m/z théorique	Erreur (ppm)	Formule brute
342	$[M_2-H]^-$	342.1029	342.1017	4	$C_{15}H_{20}NO_6S$
270		270.0448	270.0441	3	$C_{11}H_{12}NO_5S$
262	$[M_2-SO_3-H]^-$	262.1454	262.1449	2	$C_{15}H_{20}NO_3$
252		252.0344	252.0336	3	$C_{11}H_{10}NO_4S$
230		230.1194	230.1187	3	$C_{14}H_{16}NO_2$
220		220.1352	220.1343	4	$C_{13}H_{18}NO_2$
192		192.0344	192.0336	4	$C_6H_{10}NO_4S$
170		170.0982	170.0975	4	$C_{12}H_{12}N$
149		149.0613	149.0608	3	$C_9H_9O_2$
121		120.9607	120.9601	5	C_2HO_4S
120		119.9766	119.9761	4	$C_2H_2NO_3S$
119		118.9688	118.9683	4	C_3HNO_3S
95		94.9813	94.9808	5	CH_3O_3S
80	$[SO_3]^-$	79.9577	79.9574	4	O_3S
77		76.9706	76.9703	4	CHO_2S

Tableau 5 : Principaux ions fragments du spectre MSMS de l'ion $[M_2-H]$ m/z 342

Les ions fragments les plus intenses sont indiqués en bleu.

La précision de mesure relativement médiocre résulte d'une faible intensité de l'ion parent sélectionné.

La structure proposée ci-dessous pour le métabolite M_2 formule brute $C_{15}H_{21}NO_6S$ est la plus logique mais elle n'est pas complètement validée par le spectre MSMS.



M_2

$C_{15}H_{21}NO_6S$

m/z 343

11

Les principaux ions fragments obtenus (avec une énergie de collision de 32 eV) pour l'ion m/z 356 $[M_3-H]^-$ sont indiqués dans le tableau 6 ci-dessous.

m/z	Ion	m/z mesuré	m/z théorique	Erreur (ppm)	Formule brute
356	$[M_3-H]^-$	356.0840	356.0809	9	$C_{15}H_{18}NO_7S$
324	$[M_3-CH_3OH-H]^-$	324.0570	324.0547	7	$C_{14}H_{14}NO_6S$
280		280.0667	280.0649	6	$C_{13}H_{14}NO_4S$
252		252.0351	252.0336	6	$C_{11}H_{10}NO_4S$
244		244.0995	244.0979	7	$C_{14}H_{14}NO_3$
236		236.0401	236.0387	6	$C_{11}H_{10}NO_3S$
206		206.0141	206.0129	6	$C_6H_{10}NO_5S$
191		190.9906	190.9894	6	$C_5H_9NO_5S$
163		163.0411	163.0401	6	$C_9H_7O_3$
158		158.0986	158.0975	6	$C_{11}H_{12}N$
149		149.0616	149.0608	5	$C_9H_9O_2$
139		138.9715	138.9707	6	$C_2H_3O_5S$
121		120.9609	120.9601	7	C_2HO_4S
119		118.9690	118.9683	6	C_2HNO_3S
95		94.9814	94.9808	6	CH_3O_3S
92		92.1428			
87		87.0093	87.0088	6	$C_3H_5O_3$
81	$[HSO_3]^-$	80.9657	80.9652	6	HO_3S
80	$[SO_3]^-$	79.9579	79.9574	6	O_3S
77		76.9707	76.9703	5	CHO_2S

Tableau 6 : Principaux ions fragments du spectre MSMS de l'ion $[M_3-H]^-$ m/z 356

Les ions fragments les plus intenses sont indiqués en bleu.

La précision de mesure relativement médiocre résulte d'une faible intensité de l'ion parent sélectionné.

Les principaux ions fragments obtenus (avec une énergie de collision de 32 eV) pour l'ion m/z 356 $[M_4-H]^-$ sont indiqués dans le tableau 7 ci-dessous.

m/z	Ion	m/z mesuré	m/z théorique	Erreur (ppm)	Formule brute
350	$[M_4-H]^-$	350.0945	350.0915	9	$C_{13}H_{20}NO_5S$
332	$[M_4-H_2O-H]^-$	332.0834	332.0809	8	$C_{13}H_{18}NO_7S$
306		306.1040	306.1017	8	$C_{12}H_{20}NO_6S$
288		288.0931	288.0911	7	$C_{12}H_{18}NO_5S$
265		265.1491		7	$C_{14}H_{14}NO_3$
236		236.0121	236.0387	6	$C_{11}H_{10}NO_3S$
235		235.0114			
228		228.1258			
210		210.0458	210.0442	8	$C_6H_{12}NO_5S$
192		192.0349	192.0336	7	$C_6H_{10}NO_4S$
160		159.9803			
159		158.9796			
139		138.9716	138.9707	6	$C_2H_3O_5S$
121		120.9610	120.9601	7	C_2HO_4S
95		94.9814	94.9808	6	CH_3O_5S
92		92.1426			
81	$[HSO_3]^-$	80.9656	80.9652	5	HO_3S
80	$[SO_3]^-$	79.9579	79.9574	6	O_3S

Tableau 7 : Principaux ions fragments du spectre MSMS de l'ion $[M_4-H]^-$ m/z 350

Les ions fragments les plus intenses sont indiqués en bleu.

La précision de mesure relativement médiocre résulte d'une faible intensité de l'ion parent sélectionné.

Les principaux ions fragments obtenus (avec une énergie de collision de 90 eV) pour l'ion m/z 111 $[M_5-H]^-$ sont indiqués dans le tableau 8 ci-dessous.

m/z	Ion	m/z mesuré	m/z théorique	Erreur (ppm)	Formule brute
111	$[M_5-H]^-$	110.9763	110.9758	5	CH_3O_4S
96		95.9527	95.9523	4	HO_4S
81		80.9655	80.9652	4	HO_3S
80		79.9577	79.9574	4	O_3S

Tableau 8 : Principaux ions fragments du spectre MSMS de l'ion $[M_5-H]^-$ m/z 111

Les ions fragments les plus intenses sont indiqués en bleu.

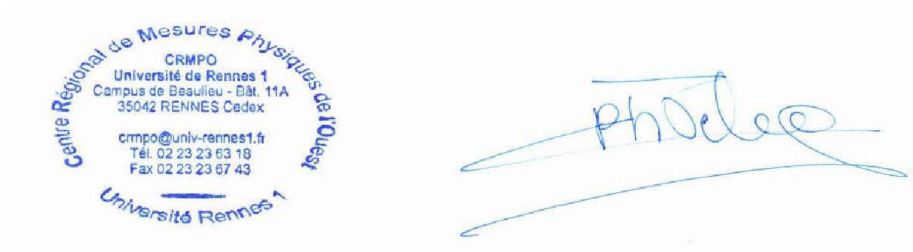
La précision de mesure relativement médiocre résulte d'une faible intensité de l'ion parent sélectionné.

Conclusion

Les dernières analyses effectuées sur deux séries d'échantillons traités avec des concentrations différentes d'ozone mettent en évidence une augmentation de l'intensité relative de divers ions. Parmi ces derniers, les ions m/z 342, m/z 350 et m/z 356 semblent les meilleurs métabolites observés de par l'augmentation ou variation de leur intensité relative respective par rapport à celle de l'ion m/z 328 du MESA. En revanche ces résultats, de par la technique d'analyse utilisée, ne rendent nullement compte d'une quelconque quantification de ces espèces dans l'échantillon fourni.

À Rennes, le 02 octobre 2018

Philippe JÉHAN



Annexes

Annexe 1 : Spectre MS de l'échantillon MESA en mode Electrospray négatif

Annexe 2 : Spectre MS de l'échantillon MESA en mode Electrospray négatif - Modélisation de l'ion m/z 328

Annexe 3 : Spectre MSMS de l'ion m/z 328 en mode Electrospray négatif

Annexe 4 : Comparaison des spectres MS du MESA en mode Electrospray négatif Solvant 1. H₂O / 2. H₂O-Tampon phosphate-Thiosulfate / 3. H₂O-Tampon phosphate-Thiosulfate tert-butanol

Annexe 5 : Spectre MS de l'échantillon 182741.6 après ozonation en mode Electrospray négatif

Annexe 6 : Spectre MS de l'échantillon 3308.2 après ozonation en mode Electrospray négatif

Annexe 7 : Comparaison des spectres MS du MESA en mode Electrospray négatif 1. Avant ozonation / 2. Après ozonation 10' / 3. Après ozonation 20' dans un solvant H₂O-Thiosulfate

Annexe 8 : Spectre MS de l'échantillon 4338.2 après SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 9 : Spectre MS de l'échantillon 4338.3 après ozonation 25' (6.50 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 10 : Spectre MS de l'échantillon 4338.4 après ozonation 25' (3.08 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 11 : Comparaison des spectres MS du MESA en mode Electrospray négatif 1. Avant ozonation / 2. Après ozonation 25' (6.50 g O₃/m³) / 3. Après ozonation 25' (3.08 g O₃/m³)

Annexe 12 : Spectre MS de l'échantillon 5632.1 Témoin MESA après SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 13 : Spectre MS de l'échantillon 5632.2 après ozonation 10' (6.50 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 14 : Spectre MS de l'échantillon 5632.3 après ozonation 40' (6.50 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 15 : Spectre MS de l'échantillon 5632.4 après ozonation 55' (6.50 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 16 : Spectre MS de l'échantillon 5632.5 après ozonation 70' (6.50 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 17 : Comparaison des spectres MS du MESA en mode Electrospray négatif 1. Avant ozonation / 2. Après ozonation 10' (6.50 g O₃/m³) / 3. Après ozonation 40' (6.50 g O₃/m³) / 4. Après ozonation 55' (6.50 g O₃/m³) / 5. Après ozonation 70' (6.50 g O₃/m³)

Annexe 18 : Spectre MS de l'échantillon 5710.0 Témoin MESA après SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 19 : Spectre MS de l'échantillon 5710.1 après ozonation 10' (21 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 20 : Spectre MS de l'échantillon 5710.2 après ozonation 25' (21 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 21 : Spectre MS de l'échantillon 5710.3 après ozonation 40' (21 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 22 : Spectre MS de l'échantillon 5632.1 après ozonation 55' (21 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 23 : Spectre MS de l'échantillon 5632.1 après ozonation 70' (21 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif

Annexe 24 : Comparaison des spectres MS du MESA en mode Electrospray négatif
1. Après ozonation 10' (21 g O₃/m³) / 2. Après ozonation 25' (21 g O₃/m³) / 3. Après ozonation 40' (21 g O₃/m³) / 4. Après ozonation 55' (21 g O₃/m³) / 5. Après ozonation 70' (21 g O₃/m³)

Annexe 25 : Spectre MSMS de l'ion m/z 342

Annexe 26 : Spectre MSMS de l'ion m/z 356

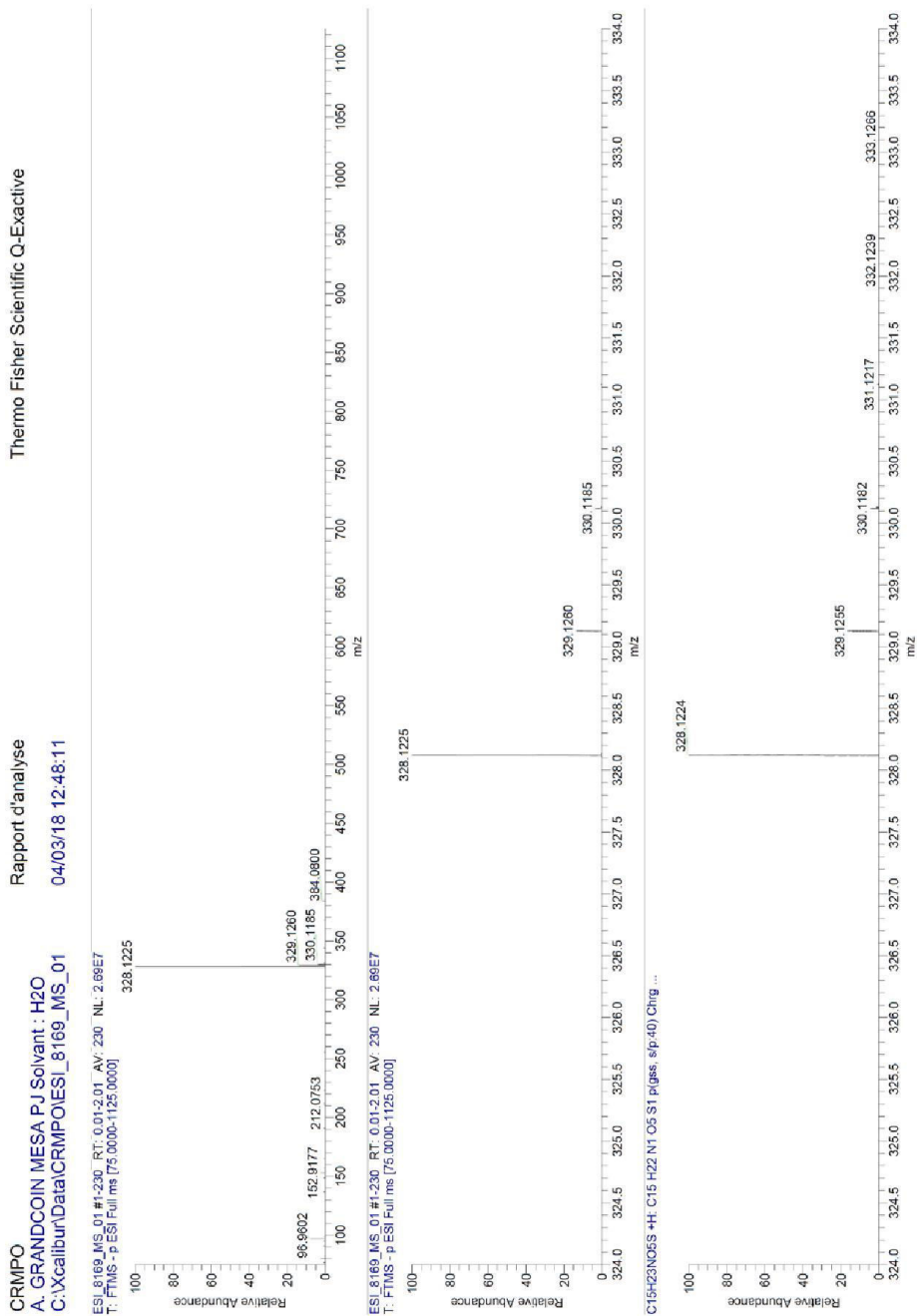
Annexe 27 : Spectre MSMS de l'ion m/z 350

Annexe 28 : Spectre MSMS de l'ion m/z 111

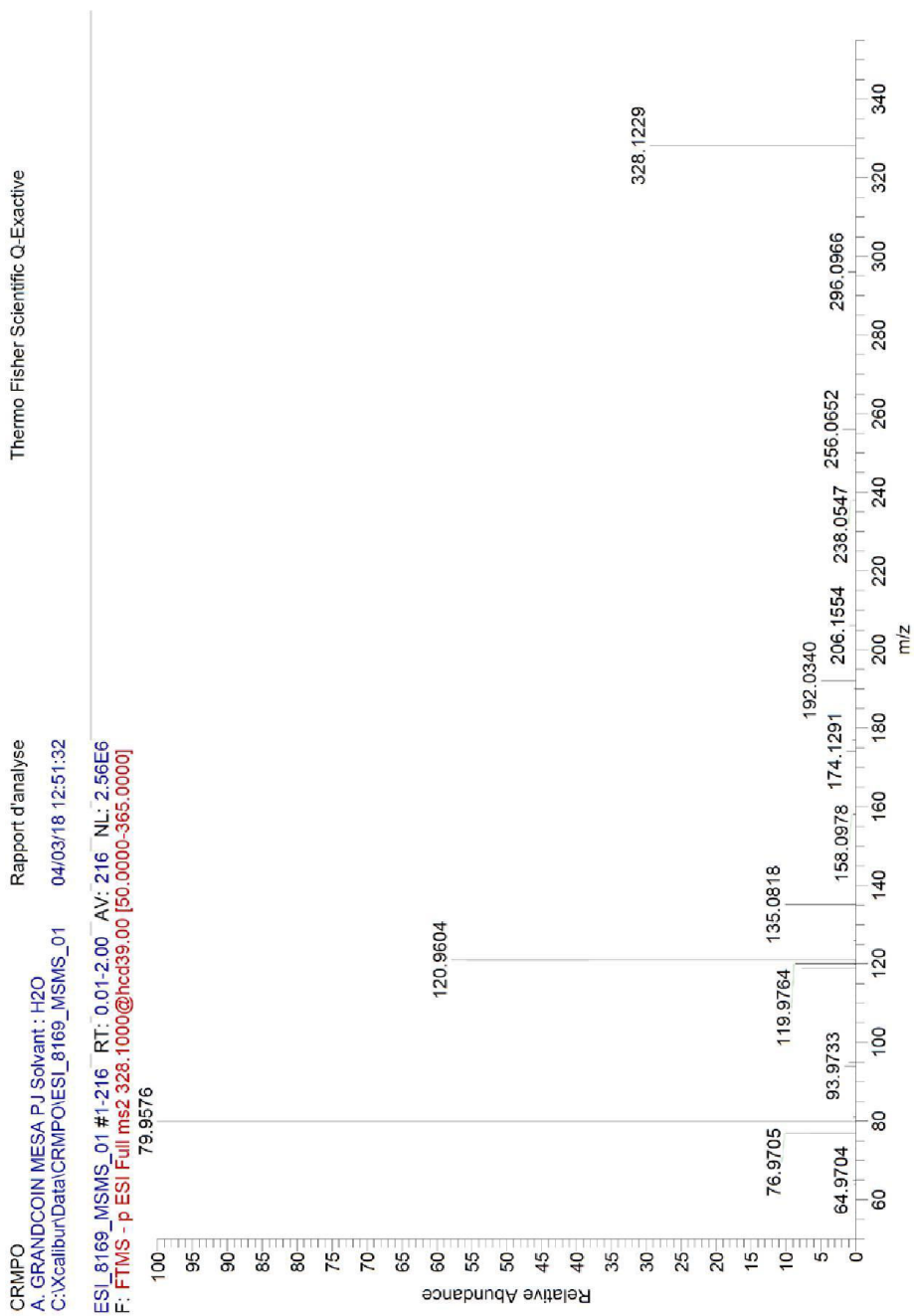
Annexe 1 : Spectre MS de l'échantillon MESA en mode Electrospray négatif



Annexe 2 : Spectre MS de l'échantillon MESA en mode Electrospray négatif - Modélisation de l'ion m/z 328

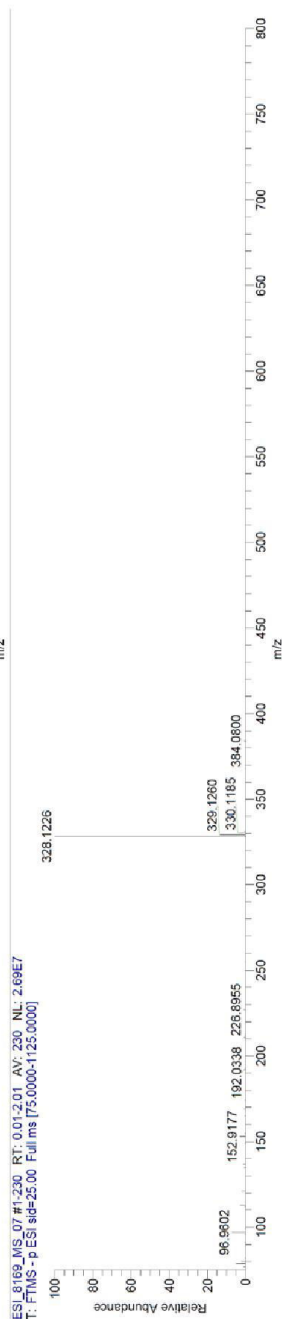
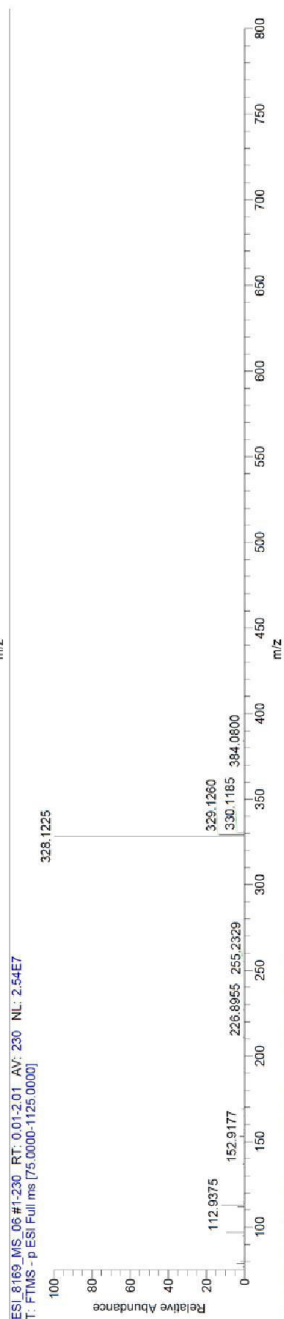
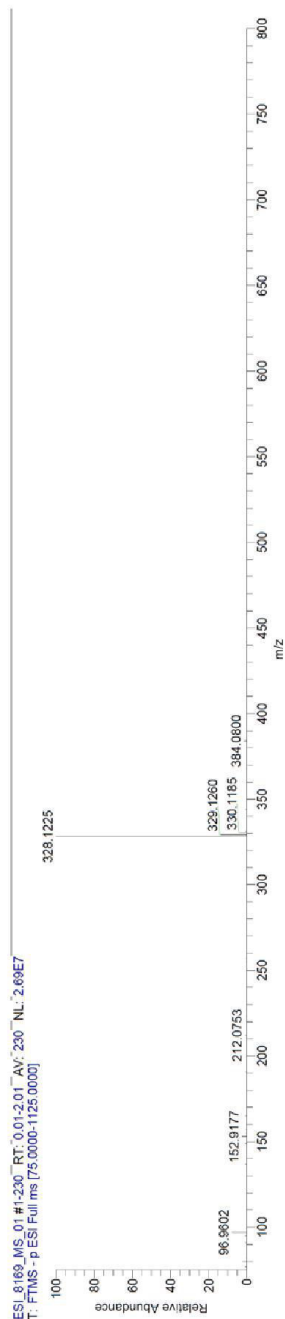


Annexe 3 : Spectre MSMS de l'ion m/z 328 en mode Electrospray négatif

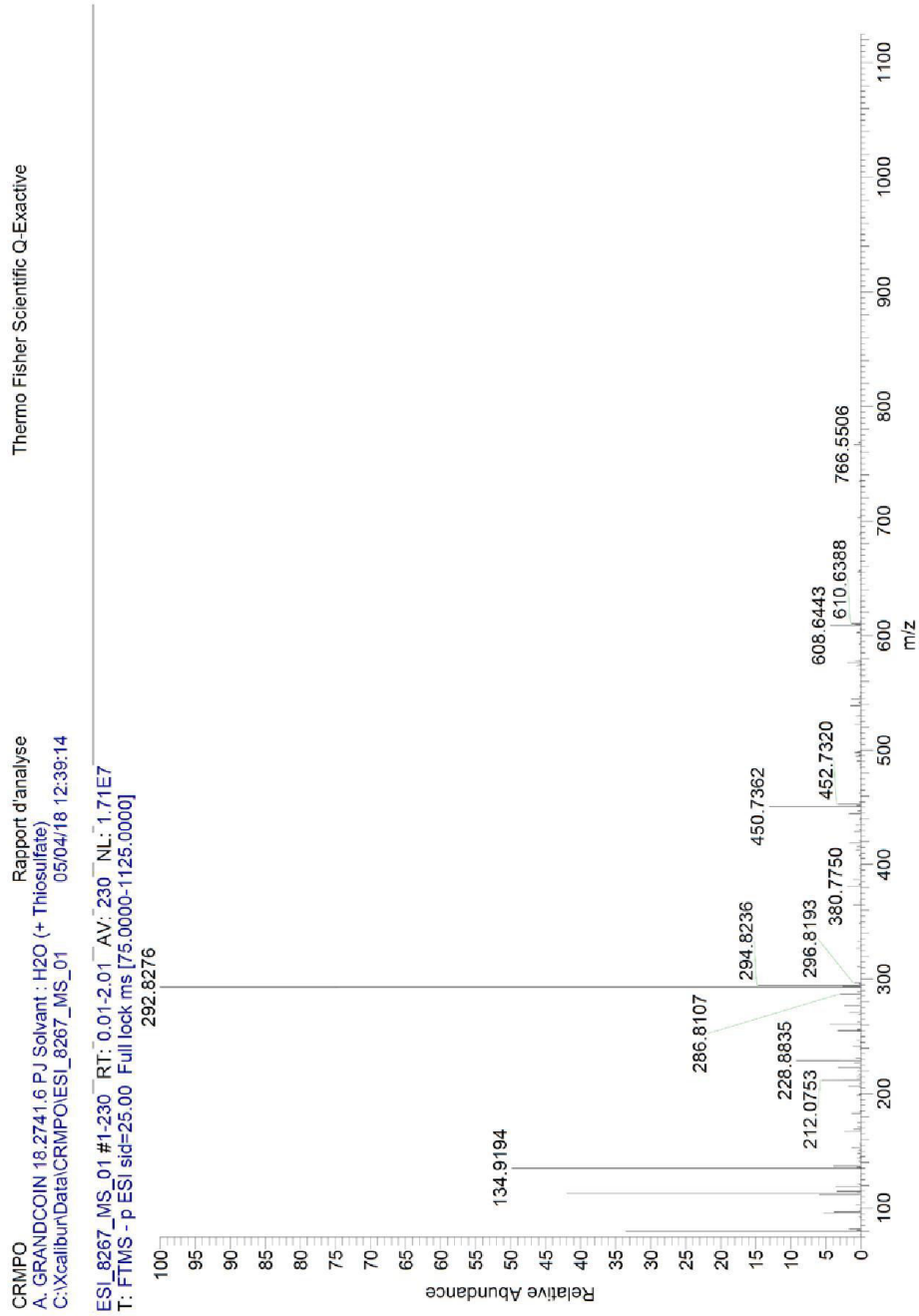


Annexe 4 : Comparaison des spectres MS du MESA en mode Electrospray négatif
Solvant : 1. H₂O / 2. H₂O-Tampon phosphate-Thiosulfate / 3. H₂O-Tampon phosphate-Thiosulfate tert-butanol

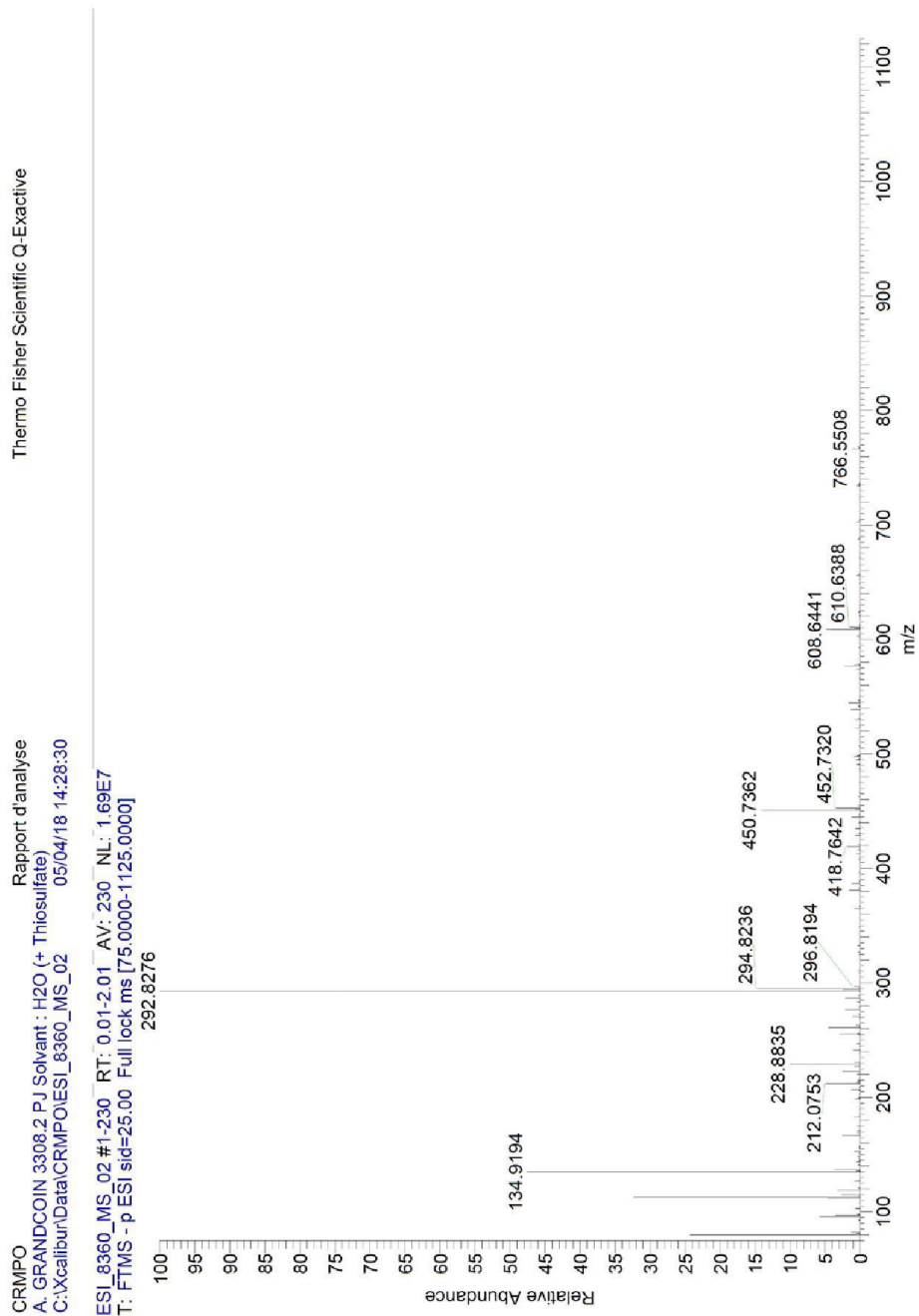
CRMPO
 Rapport d'analyse
 Thermo Fisher Scientific Q-Exactive
 A. GRANDCOIN MESA PJ Solvant : H₂O-Tampon Phosphate 0.1 mM-Thiosulfate 0.19 mM-tert-Butanol 0.1 M
 C:\Xcalibur\Data\CRMPO\ESI_8169_MS_07
 04/03/18 19:42:18



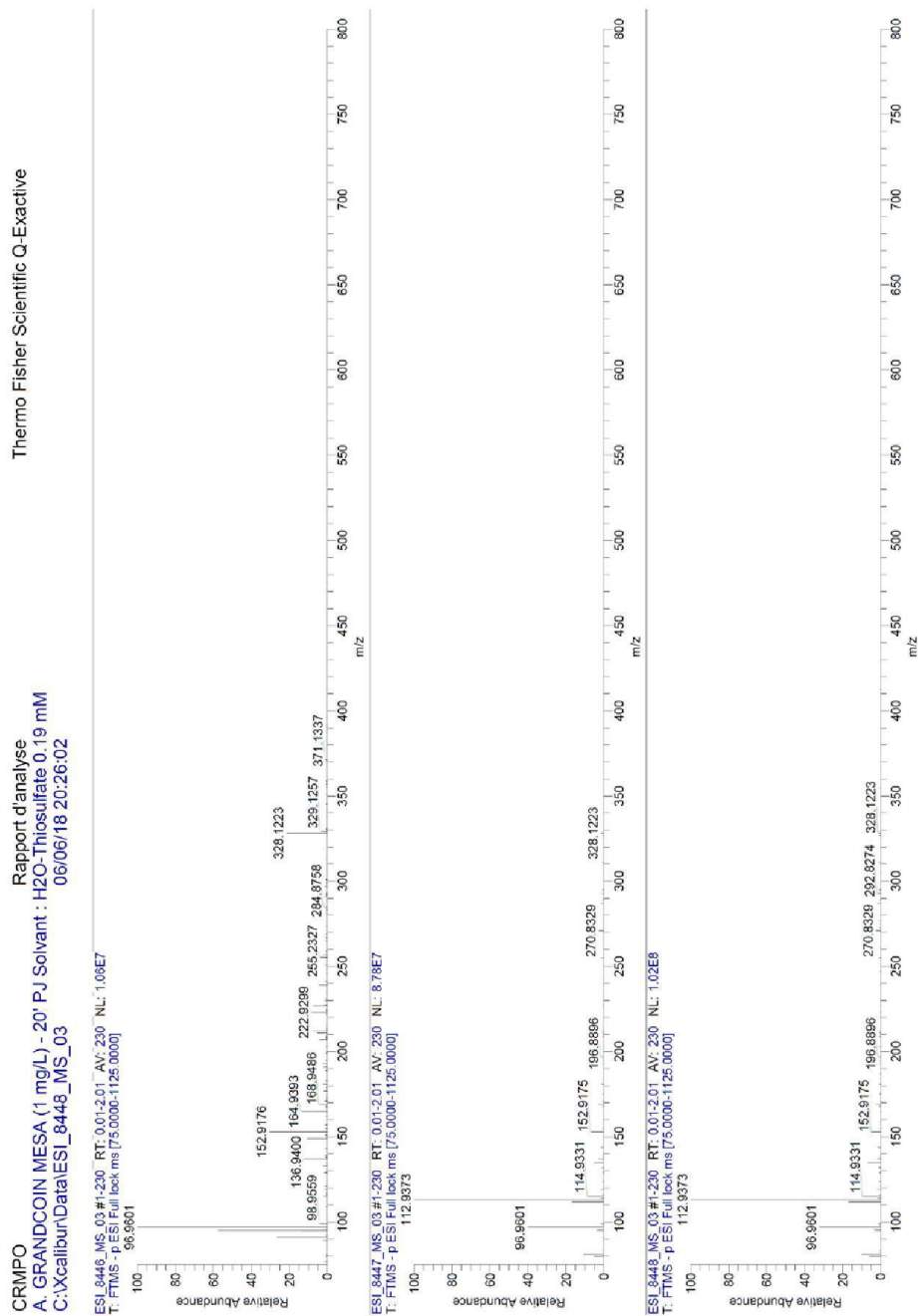
Annexe 5 : Spectre MS de l'échantillon 182741.6 après ozonation en mode Electrospray négatif



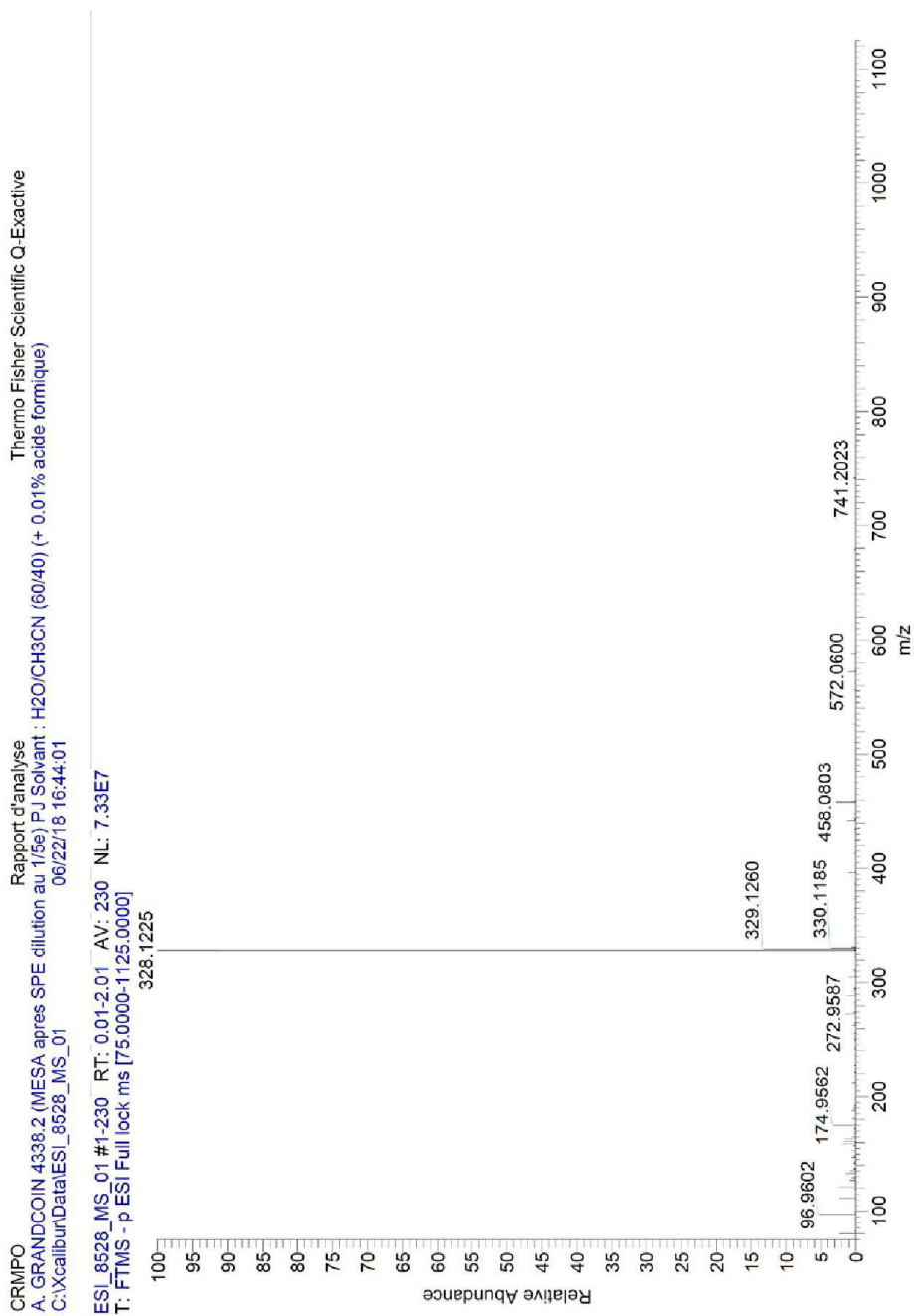
Annexe 6 : Spectre MS de l'échantillon 3308.2 après ozonation en mode Electrospray négatif



Annexe 7 : Comparaison des spectres MS du MESA en mode Electrospray négatif
1. Avant ozonation / 2. Après ozonation 10' / 3. Après ozonation 20' dans un solvant H₂O-Thiosulfate



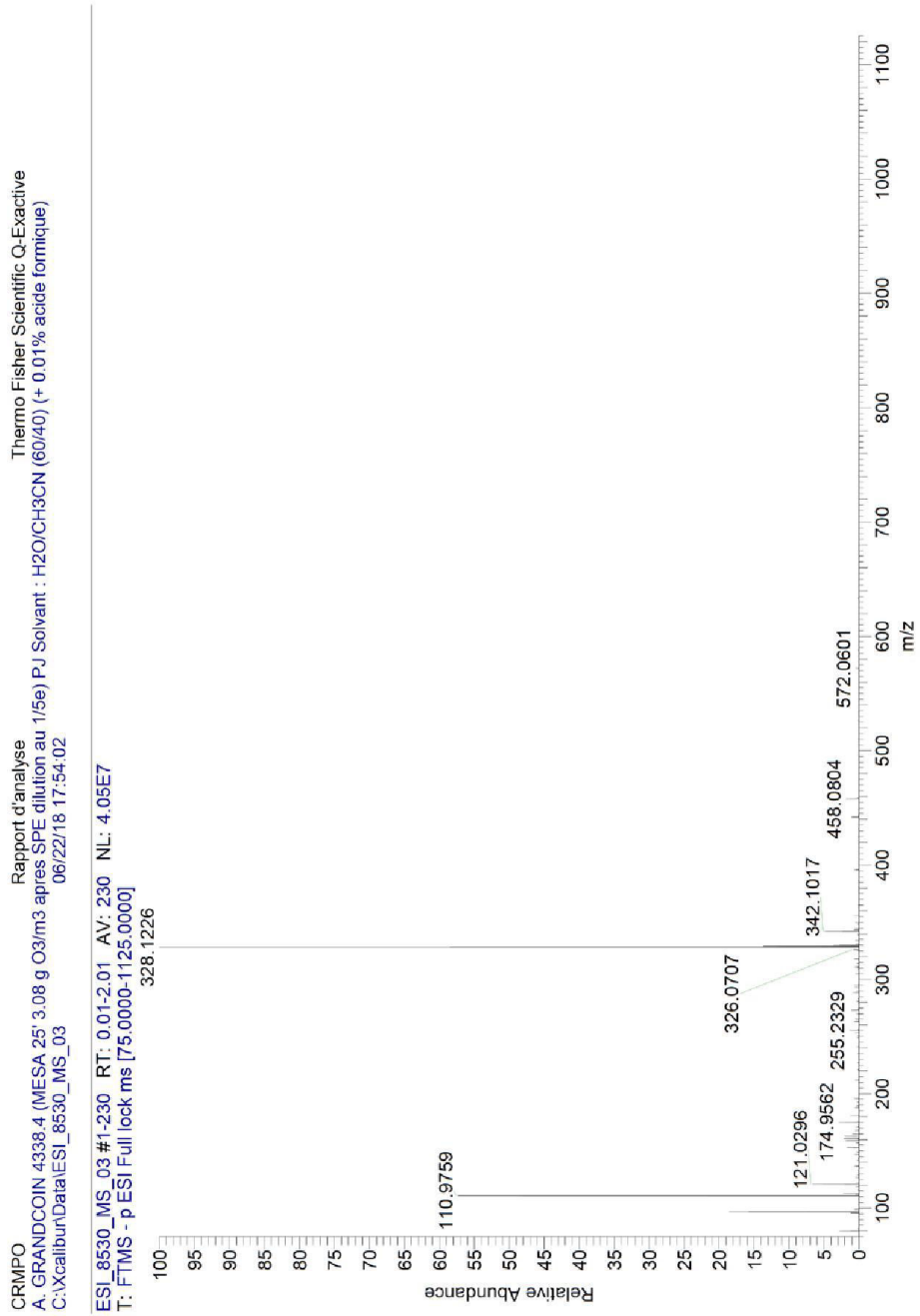
Annexe 8 : Spectre MS de l'échantillon 4338.2 après SPE en mode Electrospray négatif



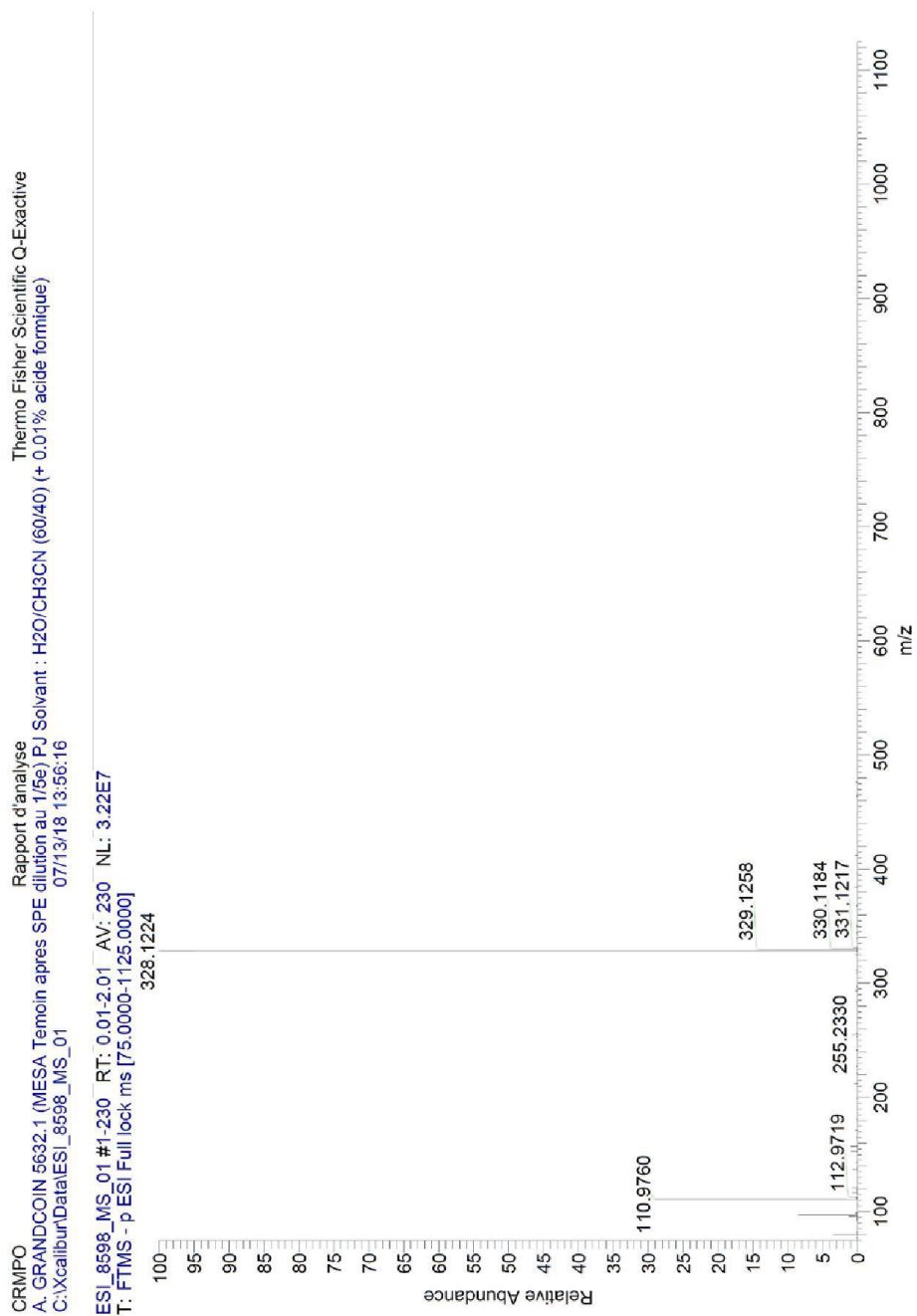
Annexe 9 : Spectre MS de l'échantillon 4338.3 après ozonation 25' (6.50 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif



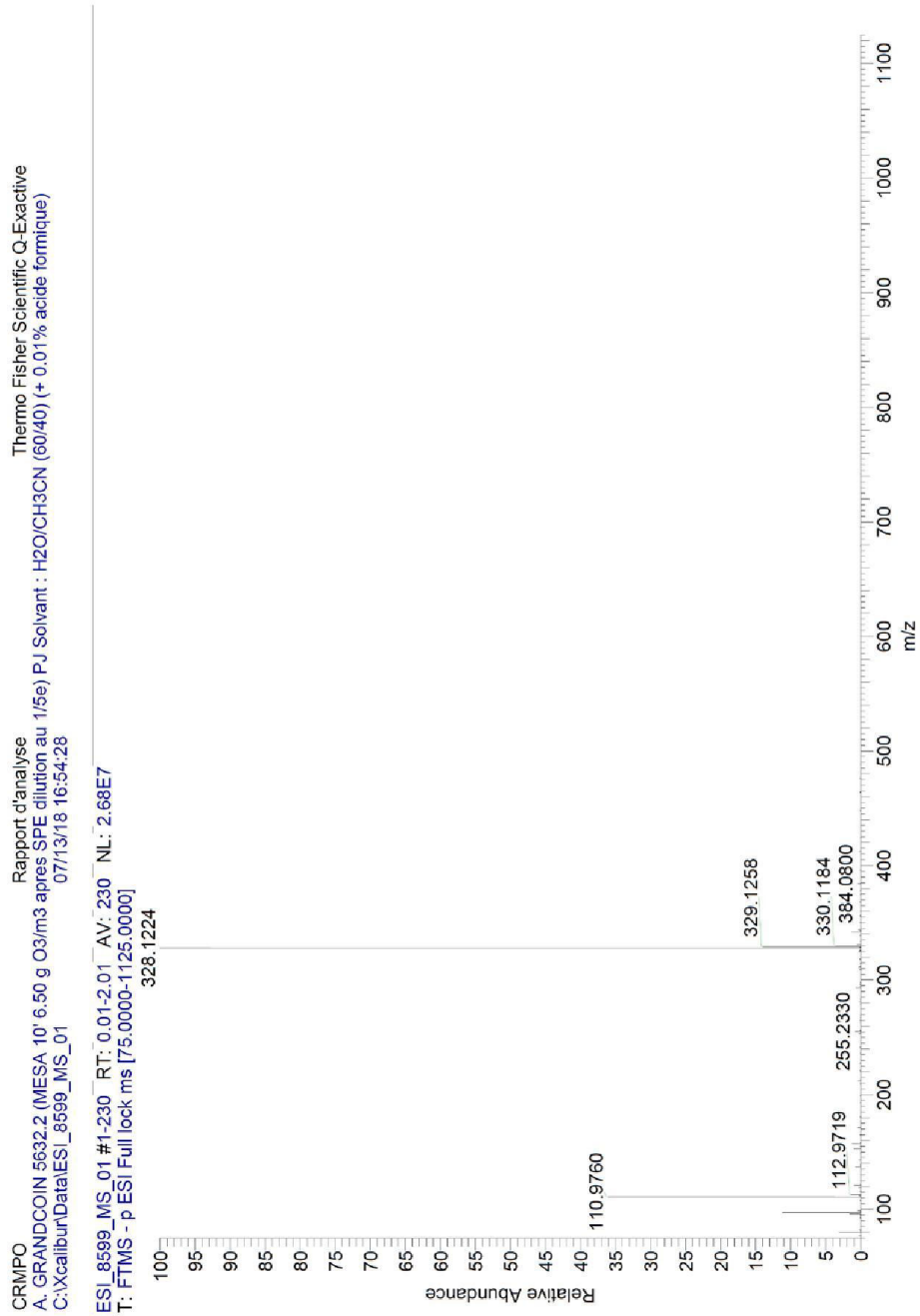
Annexe 10 : Spectre MS de l'échantillon 4338.4 après ozonation 25' (3.08 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif



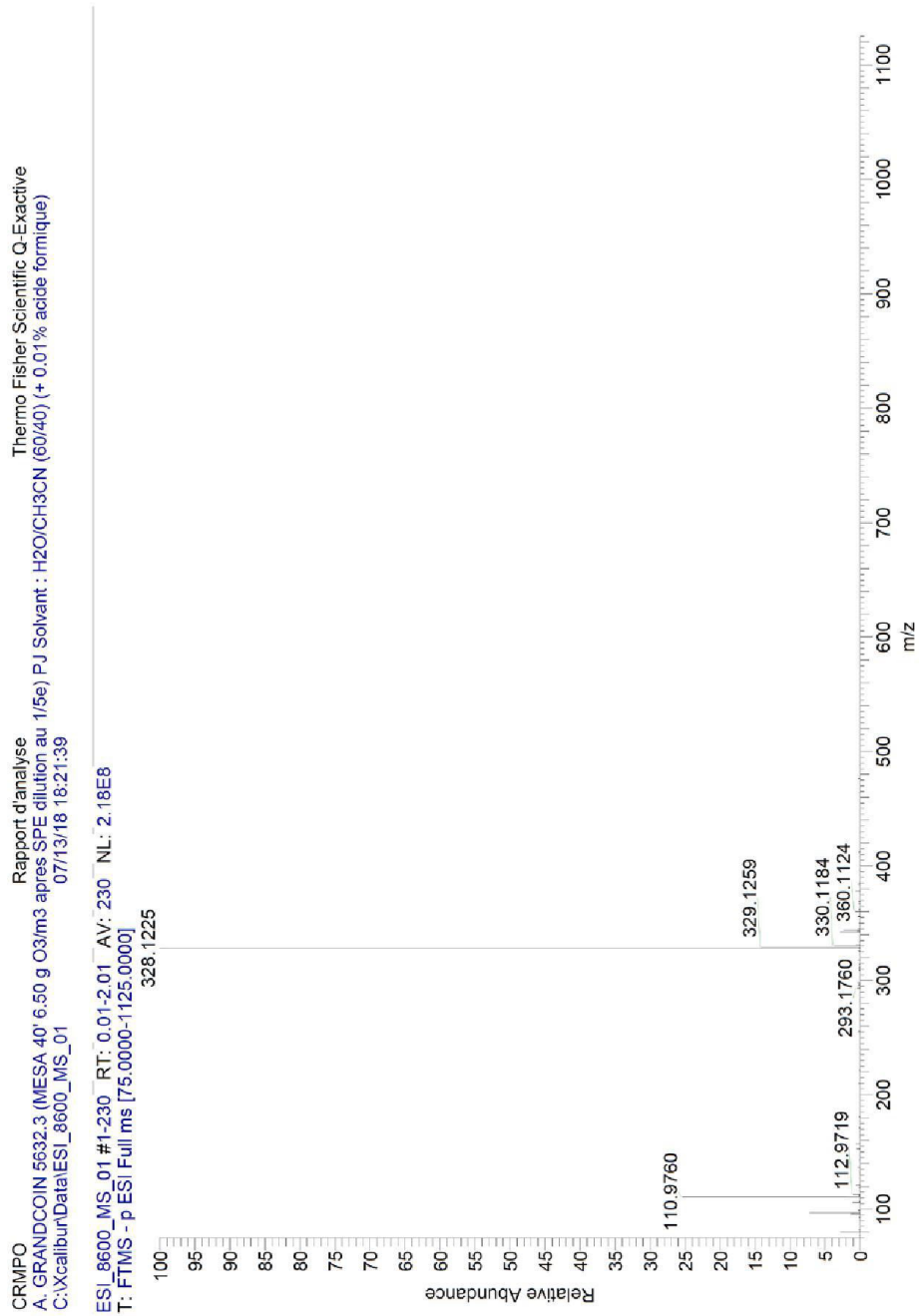
Annexe 12 : Spectre MS de l'échantillon 5632.1 Témoin MESA après SPE en mode Electrospray négatif



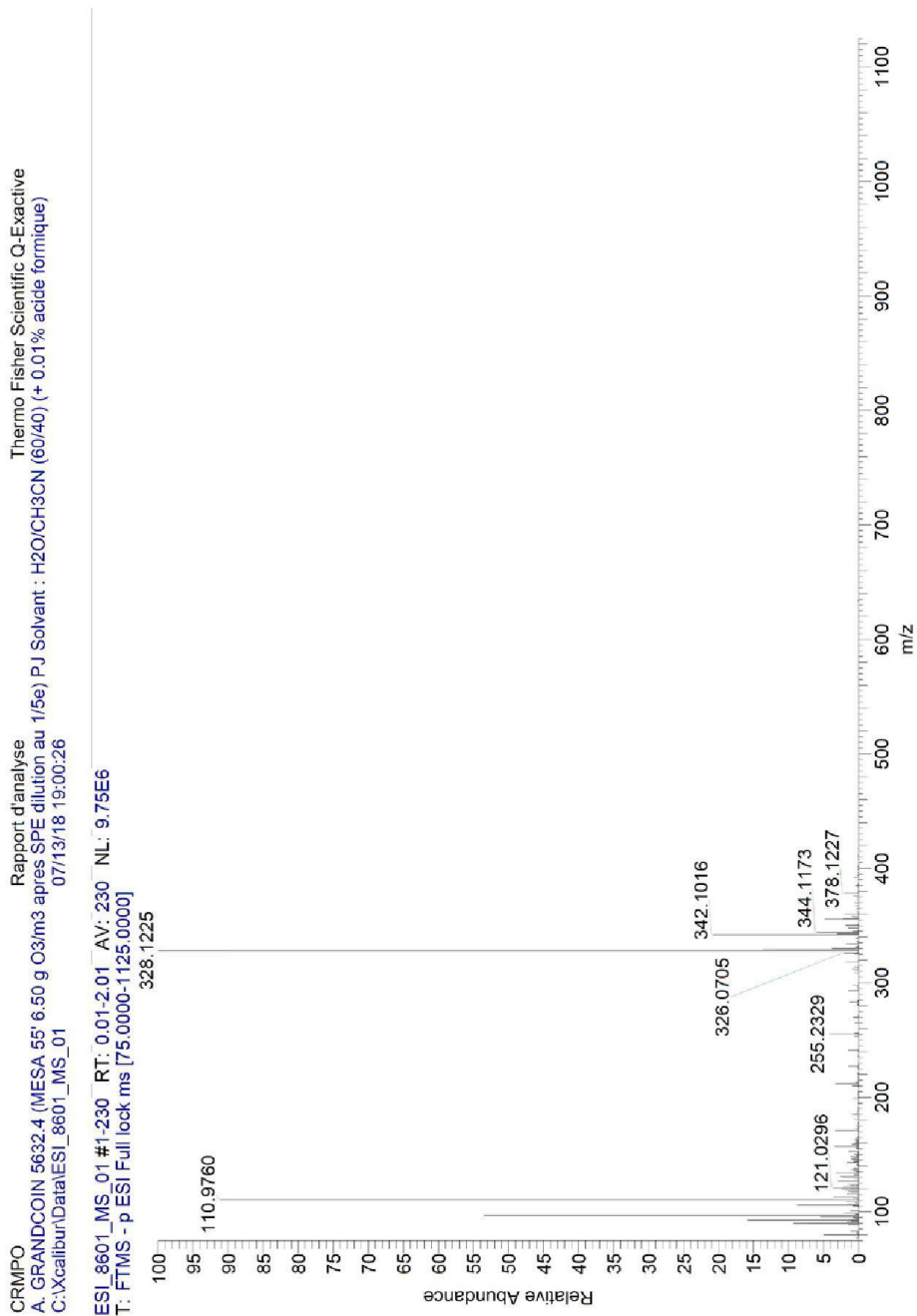
Annexe 13 : Spectre MS de l'échantillon 5632.2 après ozonation 10' (6.50 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif



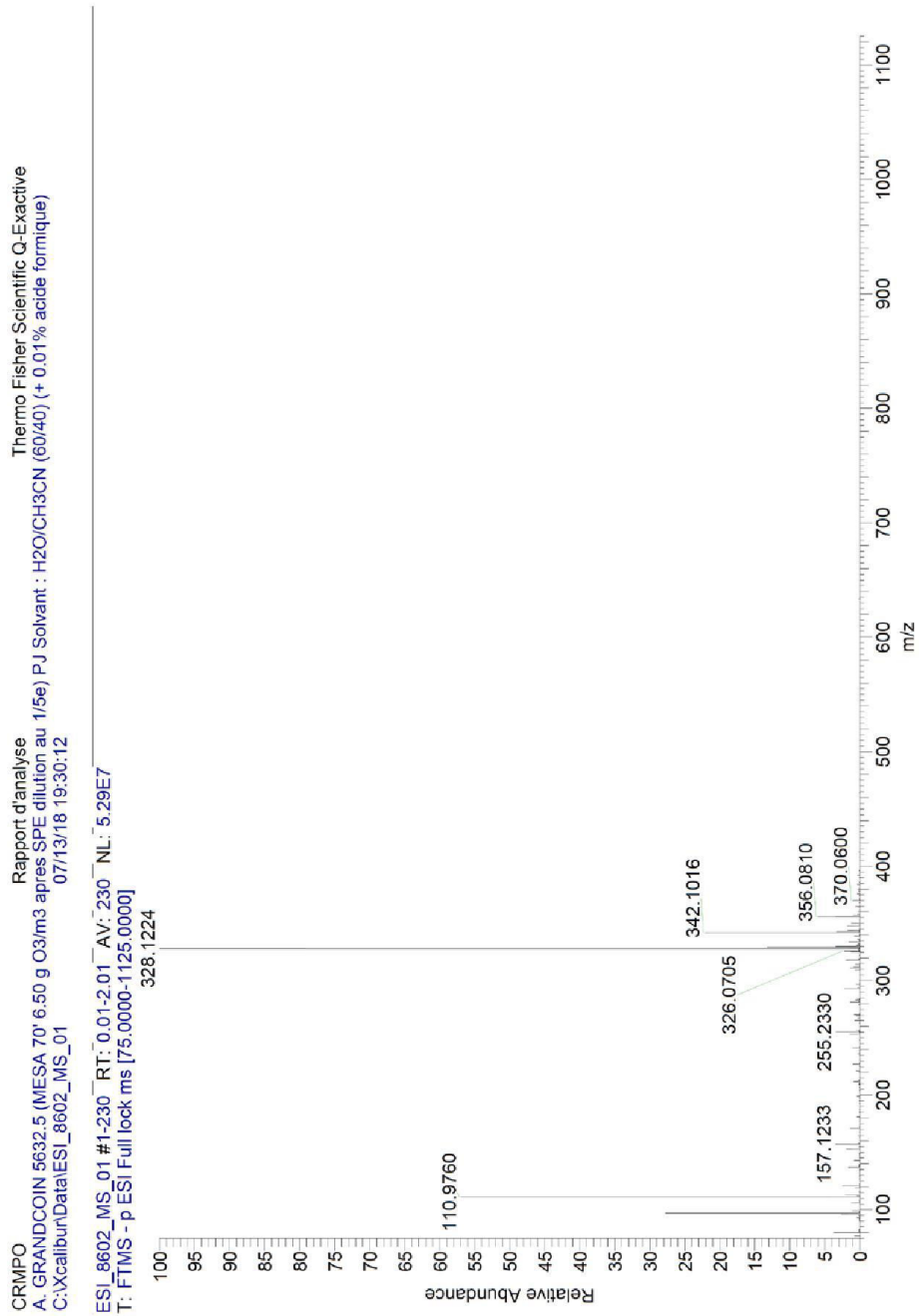
Annexe 14 : Spectre MS de l'échantillon 5632.3 après ozonation 40' (6.50 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif



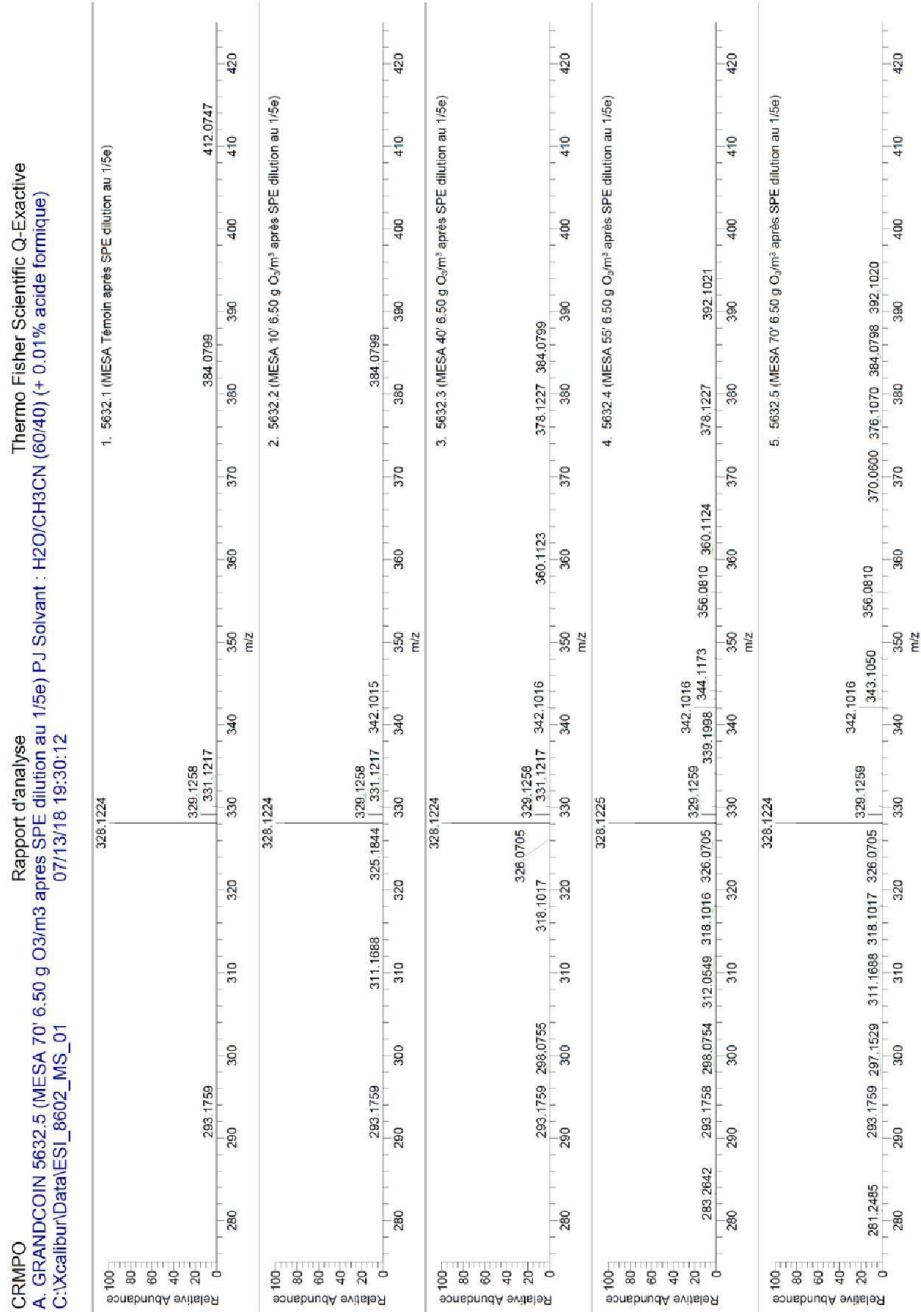
Annexe 15 : Spectre MS de l'échantillon 5632.4 après ozonation 55' (6.50 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif



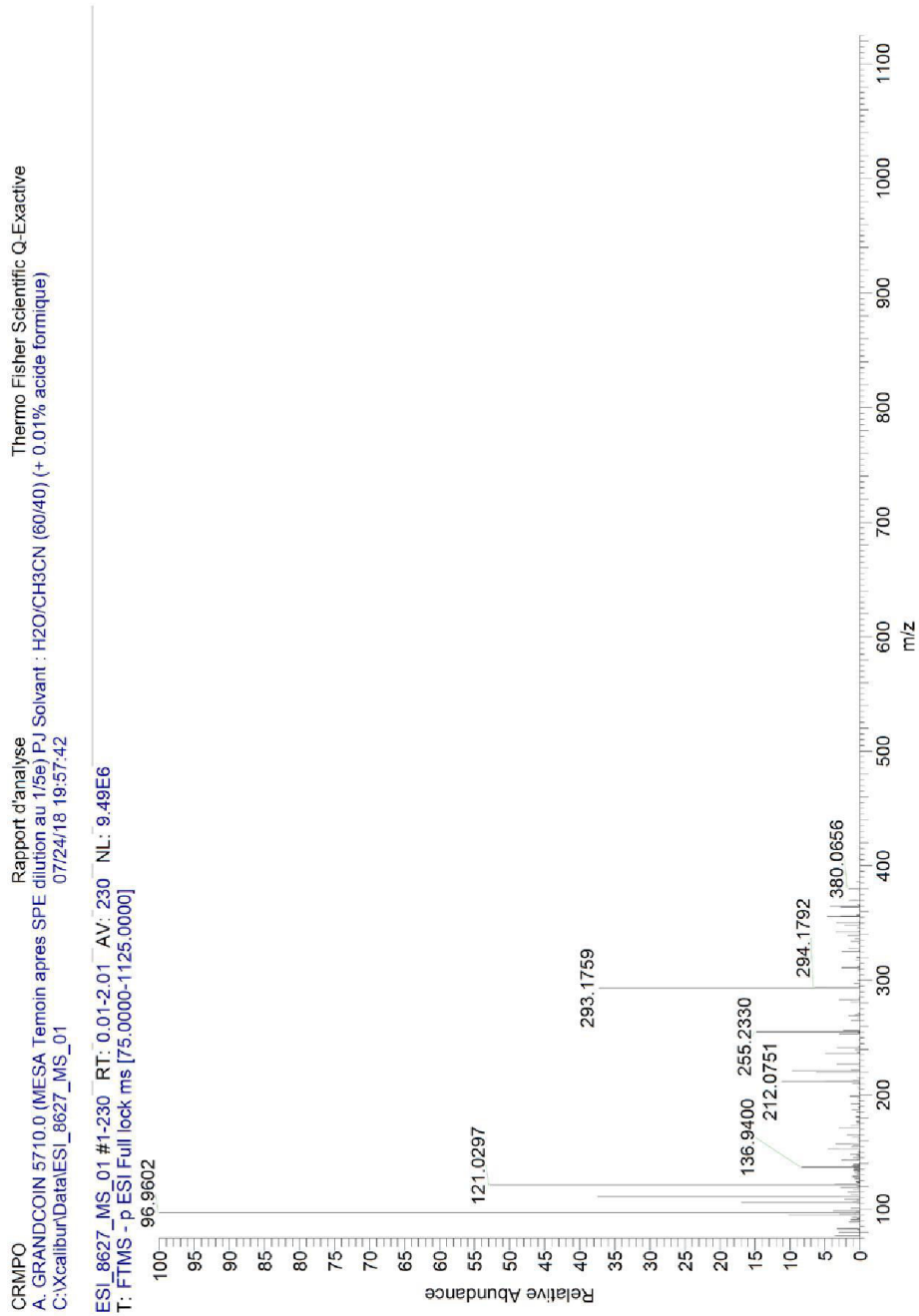
Annexe 16 : Spectre MS de l'échantillon 5632.5 après ozonation 70' (6.50 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif



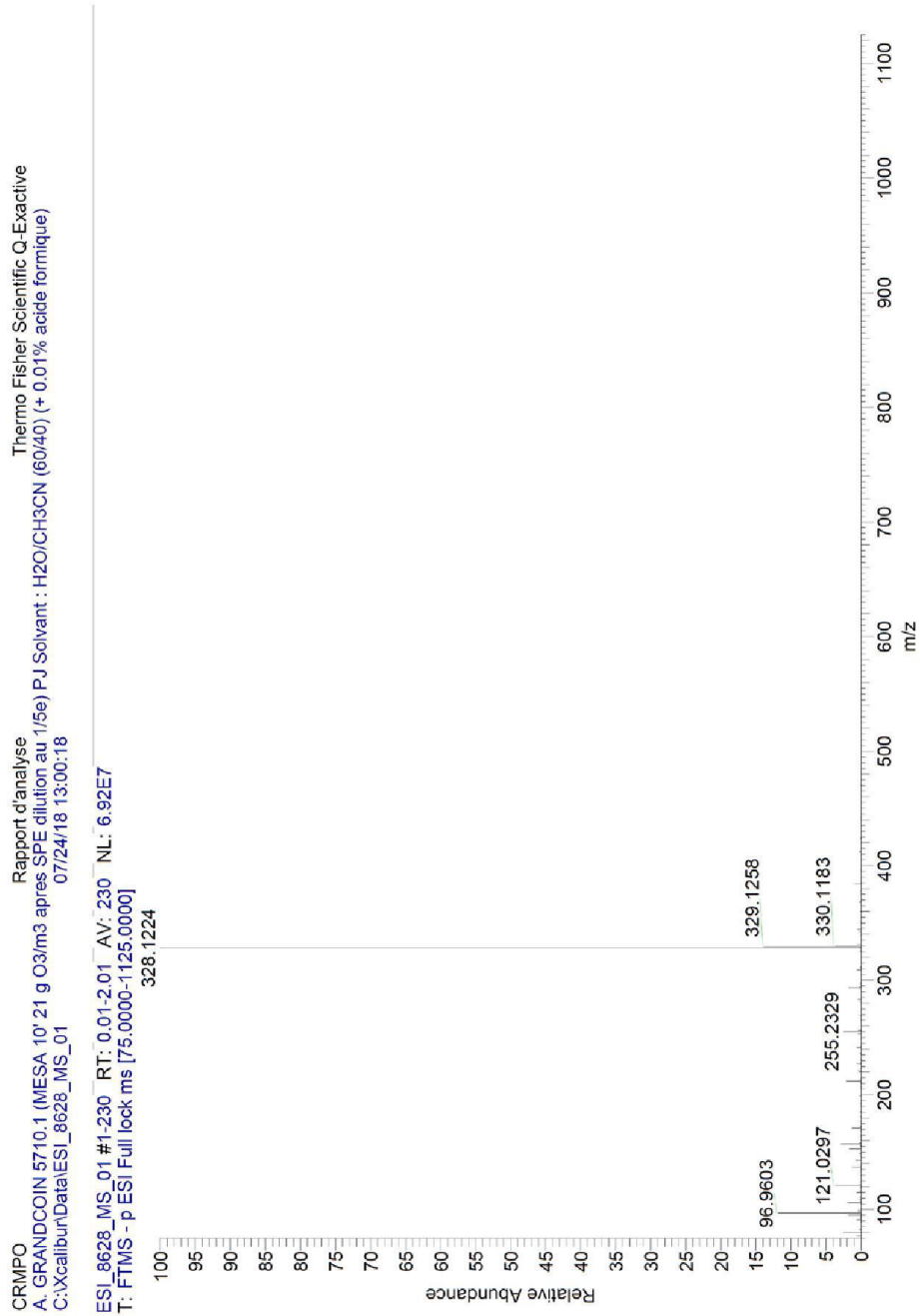
Annexe 17 : Comparaison des spectres MS du MESA en mode Electrospray négatif
1. Avant ozonation / 2. Après ozonation 10' (6.50 g O₃/m³) / 3. Après ozonation 40' (6.50 g O₃/m³) / 4. Après ozonation 55' (6.50 g O₃/m³) / 5. Après ozonation 70' (6.50 g O₃/m³)



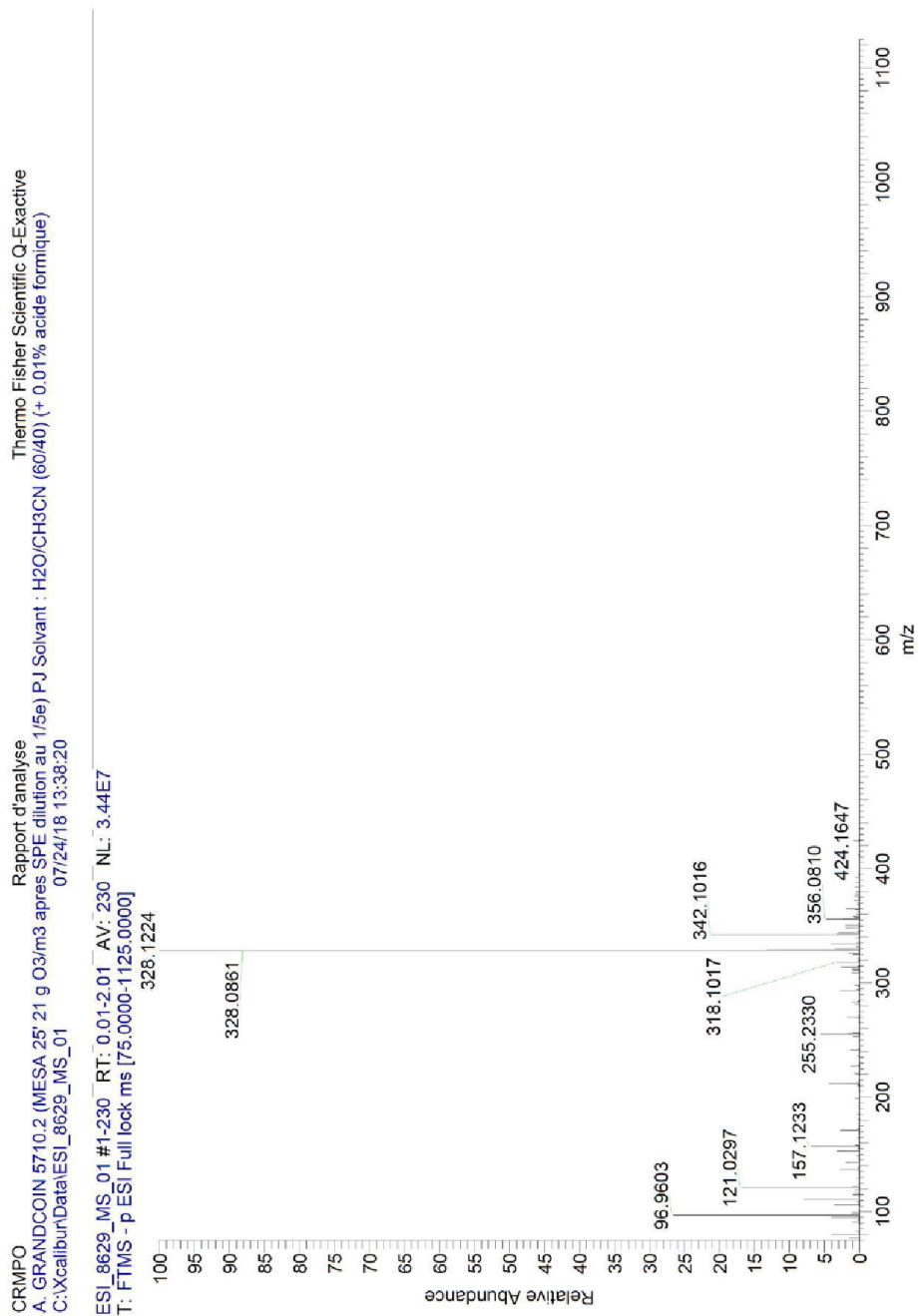
Annexe 18 : Spectre MS de l'échantillon 5710.0 Témoin MESA après SPE en mode Electrospray négatif



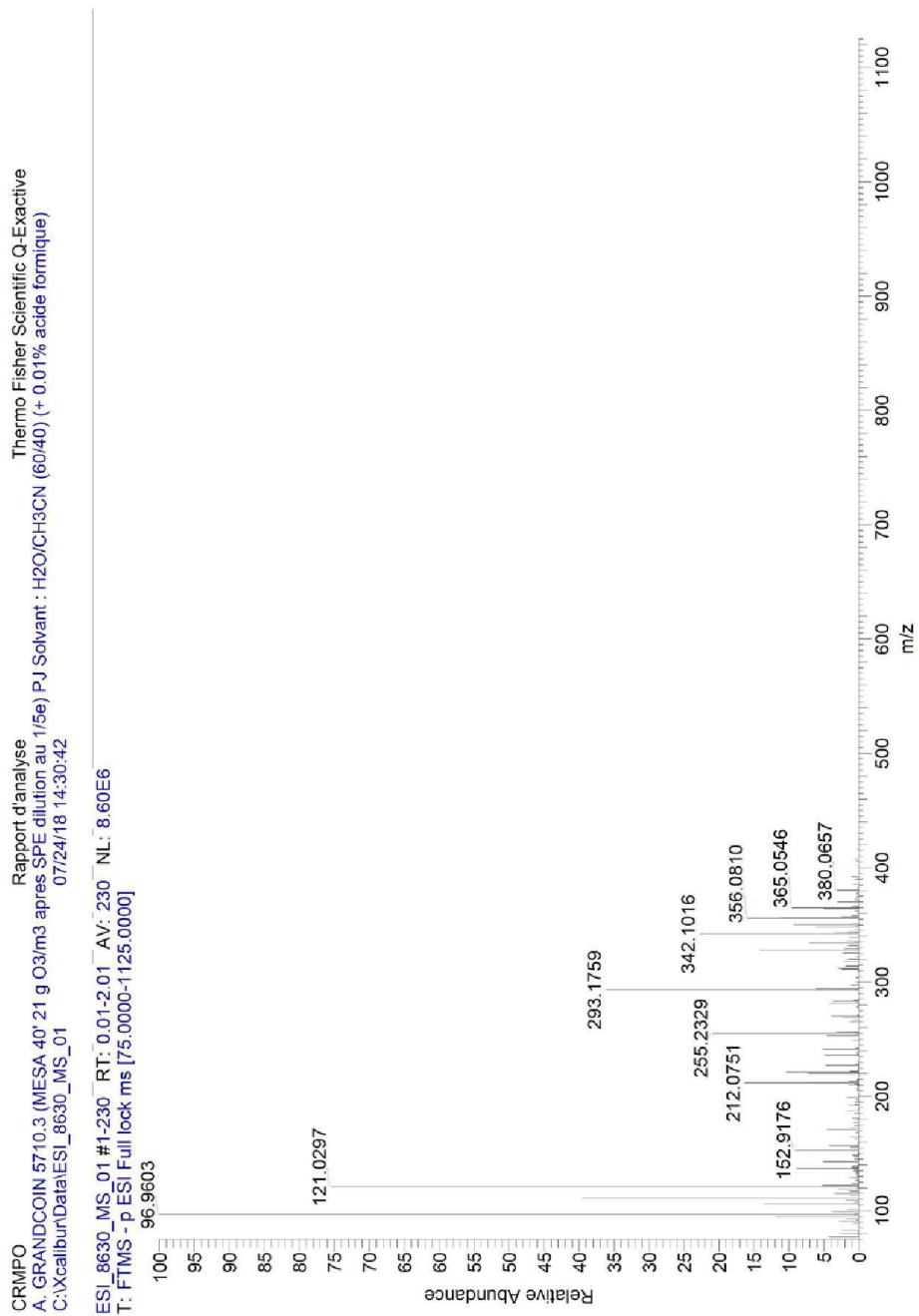
Annexe 19 : Spectre MS de l'échantillon 5710.1 après ozonation 10' (21 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif



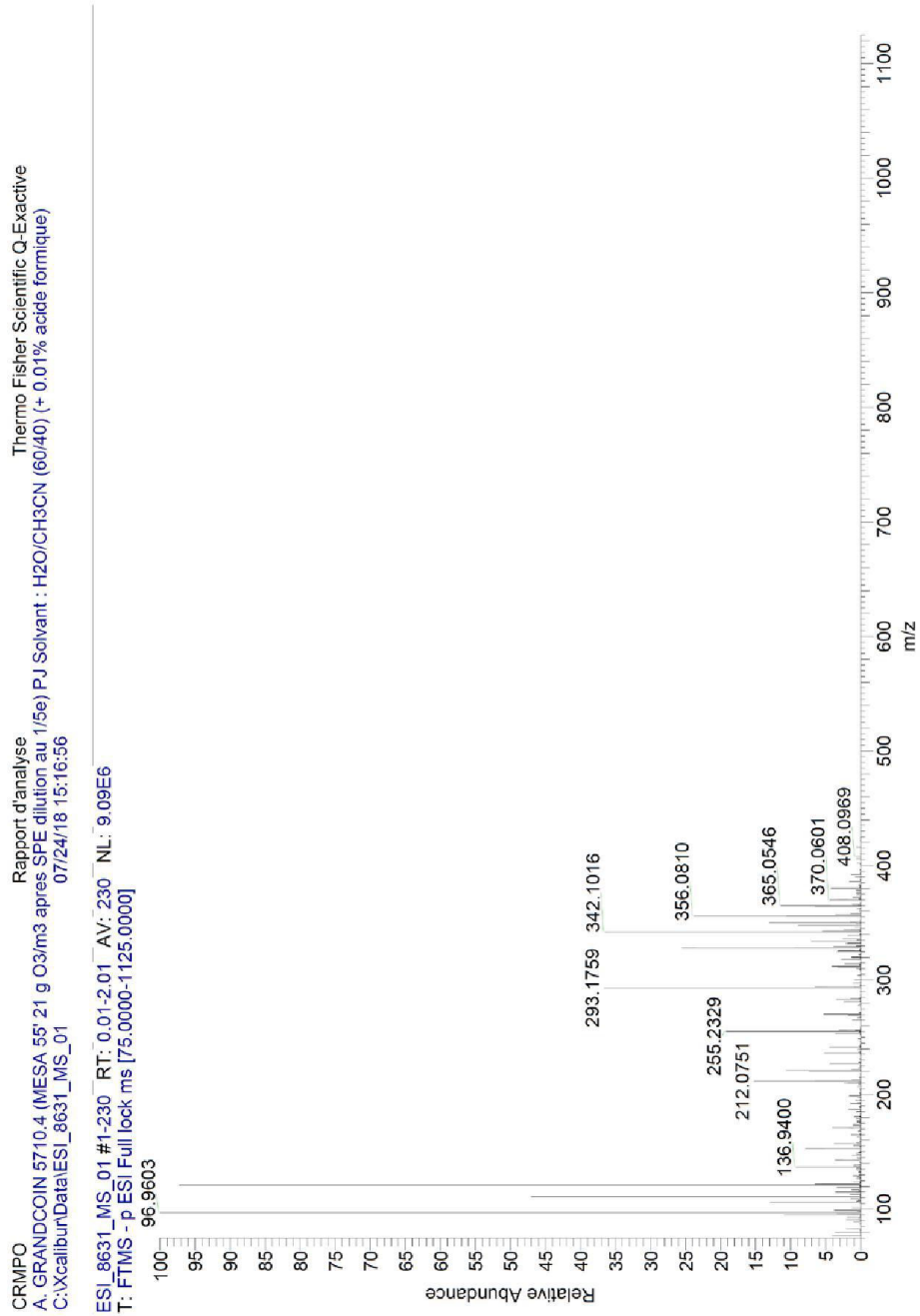
Annexe 20 : Spectre MS de l'échantillon 5710.2 après ozonation 25' (21 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif



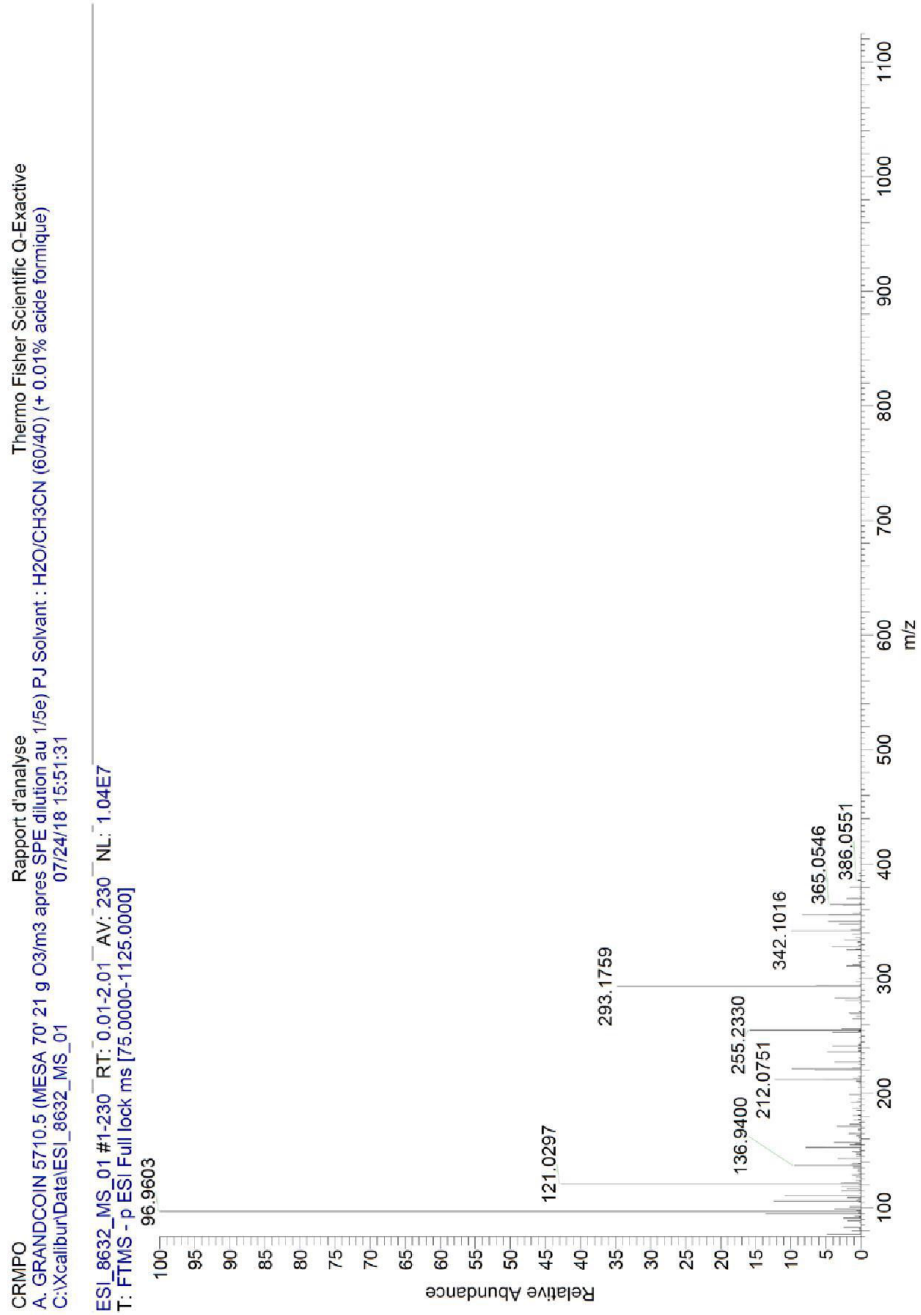
Annexe 21 : Spectre MS de l'échantillon 5710.3 après ozonation 40' (21 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif



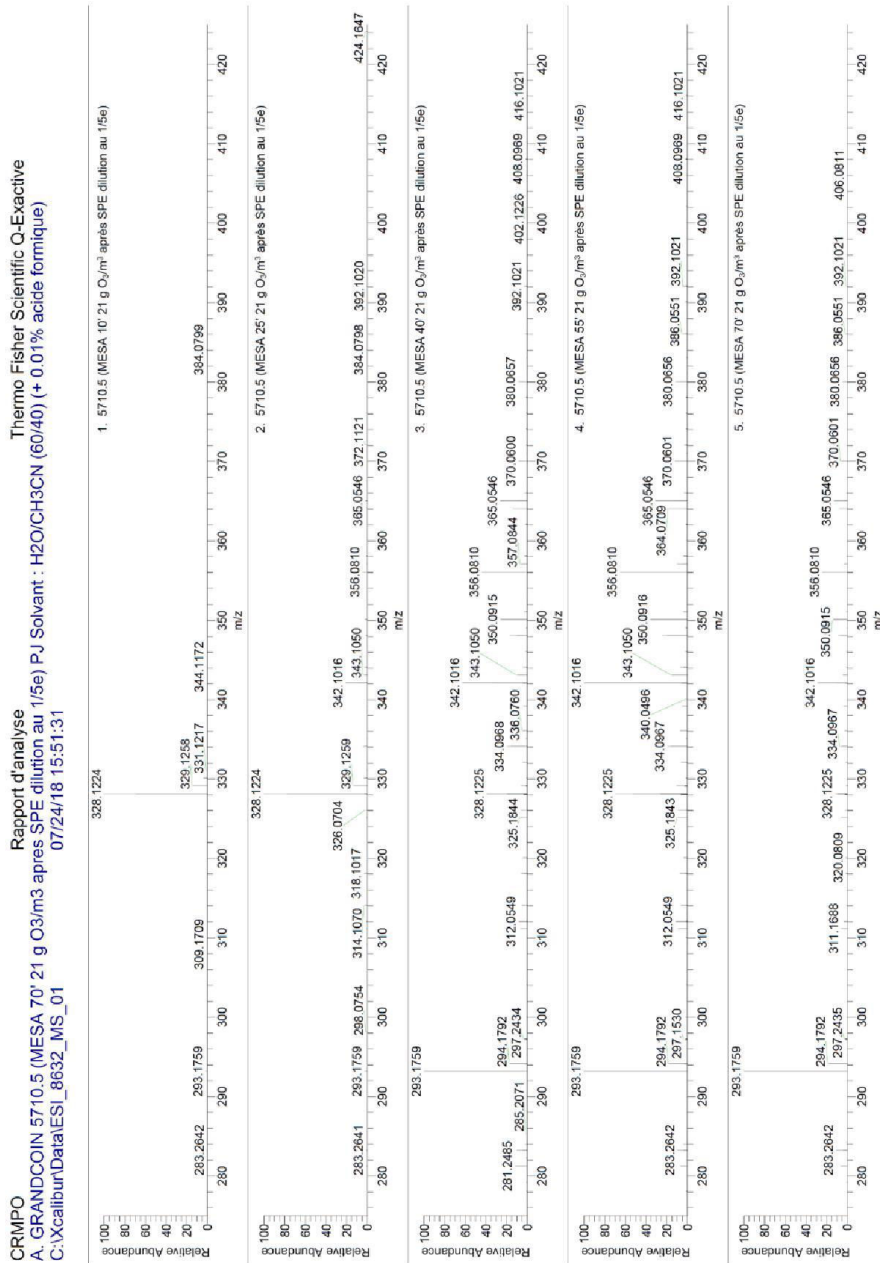
Annexe 22 : Spectre MS de l'échantillon 5710.4 après ozonation 55' (21 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif



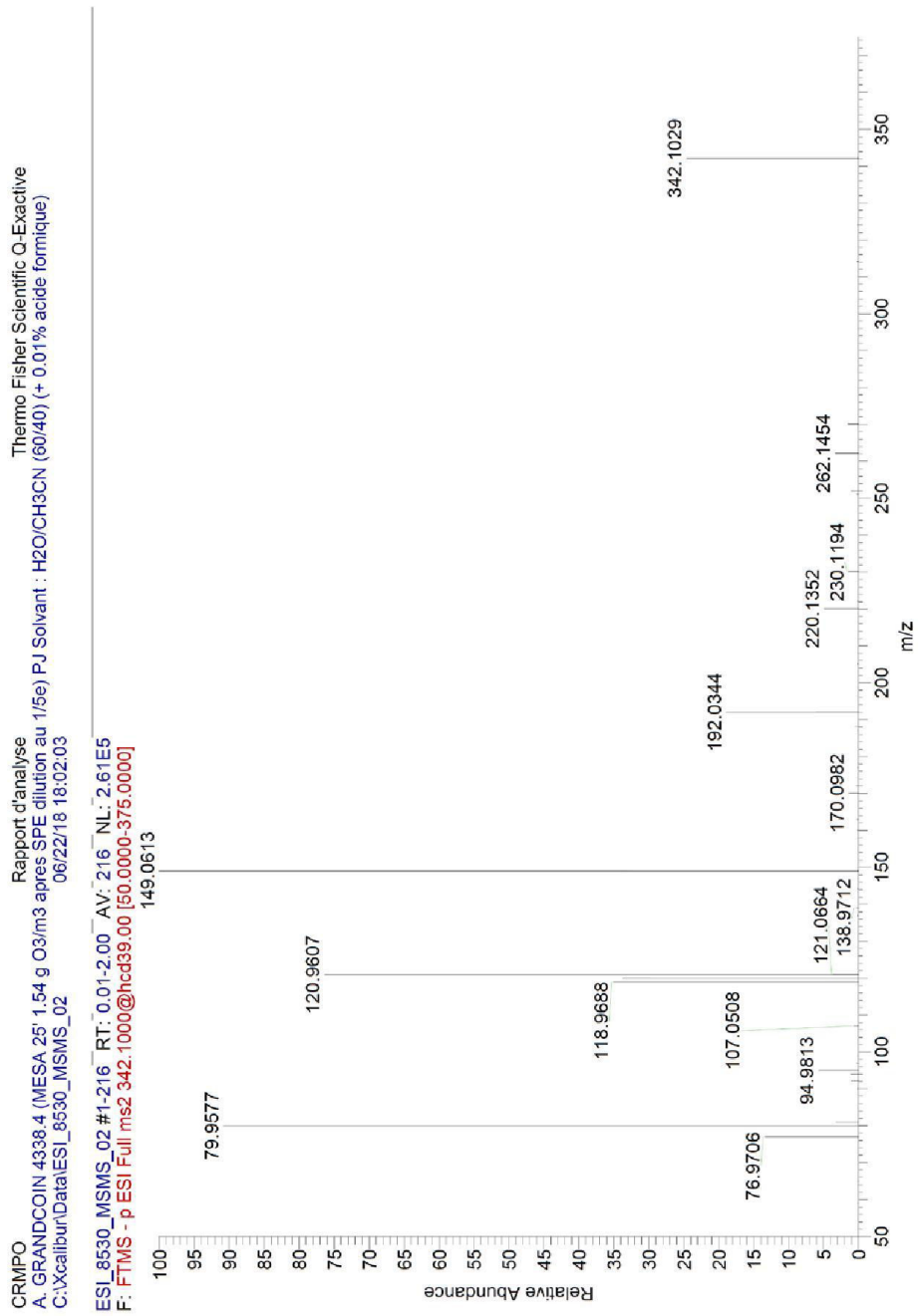
Annexe 23 : Spectre MS de l'échantillon 5710.5 après ozonation 70' (21 g O₃/m³) et SPE en mode Electrospray négatif



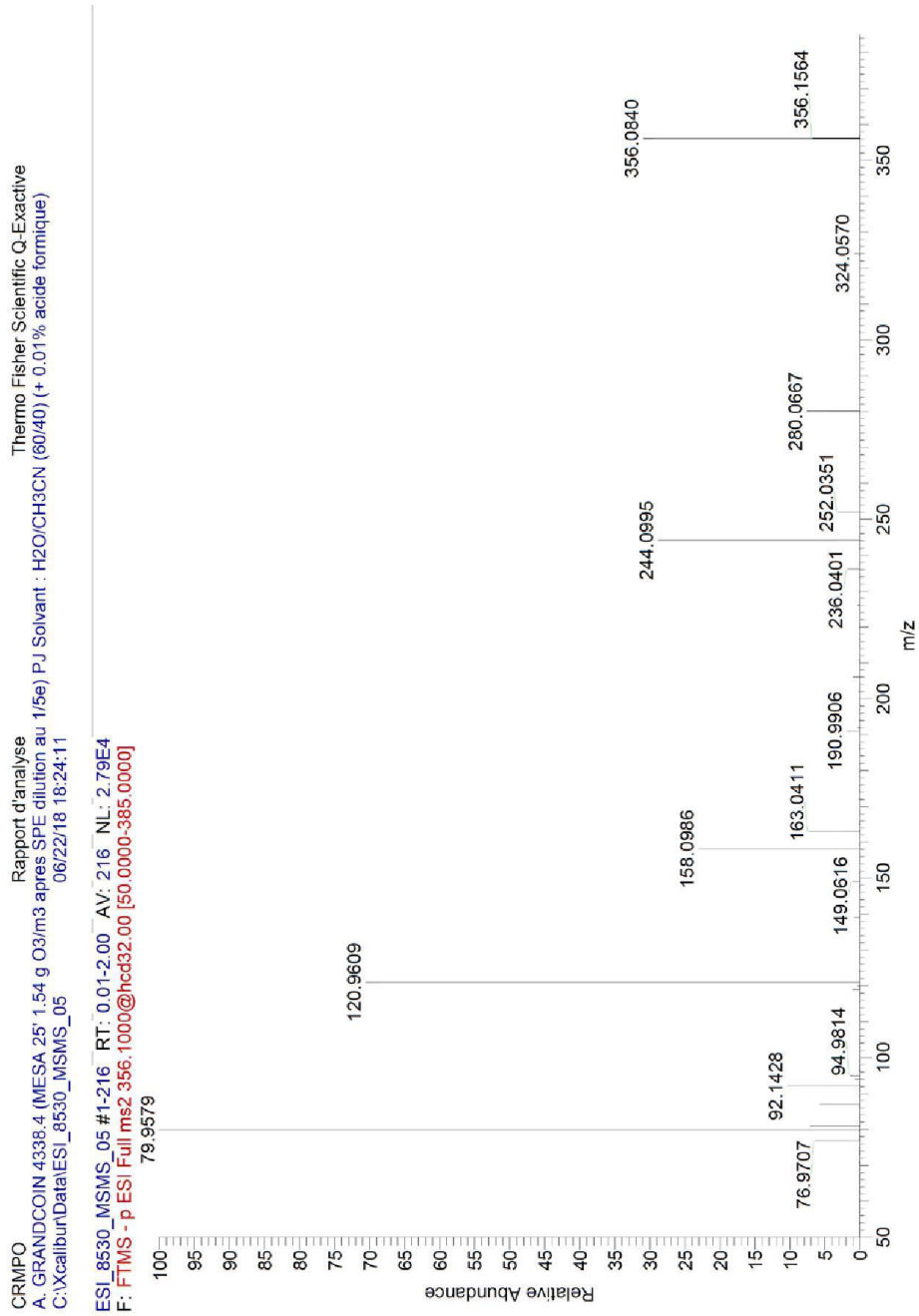
Annexe 24 : Comparaison des spectres MS du MESA en mode Electrospray négatif
1. Après ozonation 10' (21 g O₃/m³) / 2. Après ozonation 25' (21 g O₃/m³) / 3. Après ozonation 40' (21 g O₃/m³) / 4. Après ozonation 55' (21 g O₃/m³) / 5. Après ozonation 70' (21 g O₃/m³)



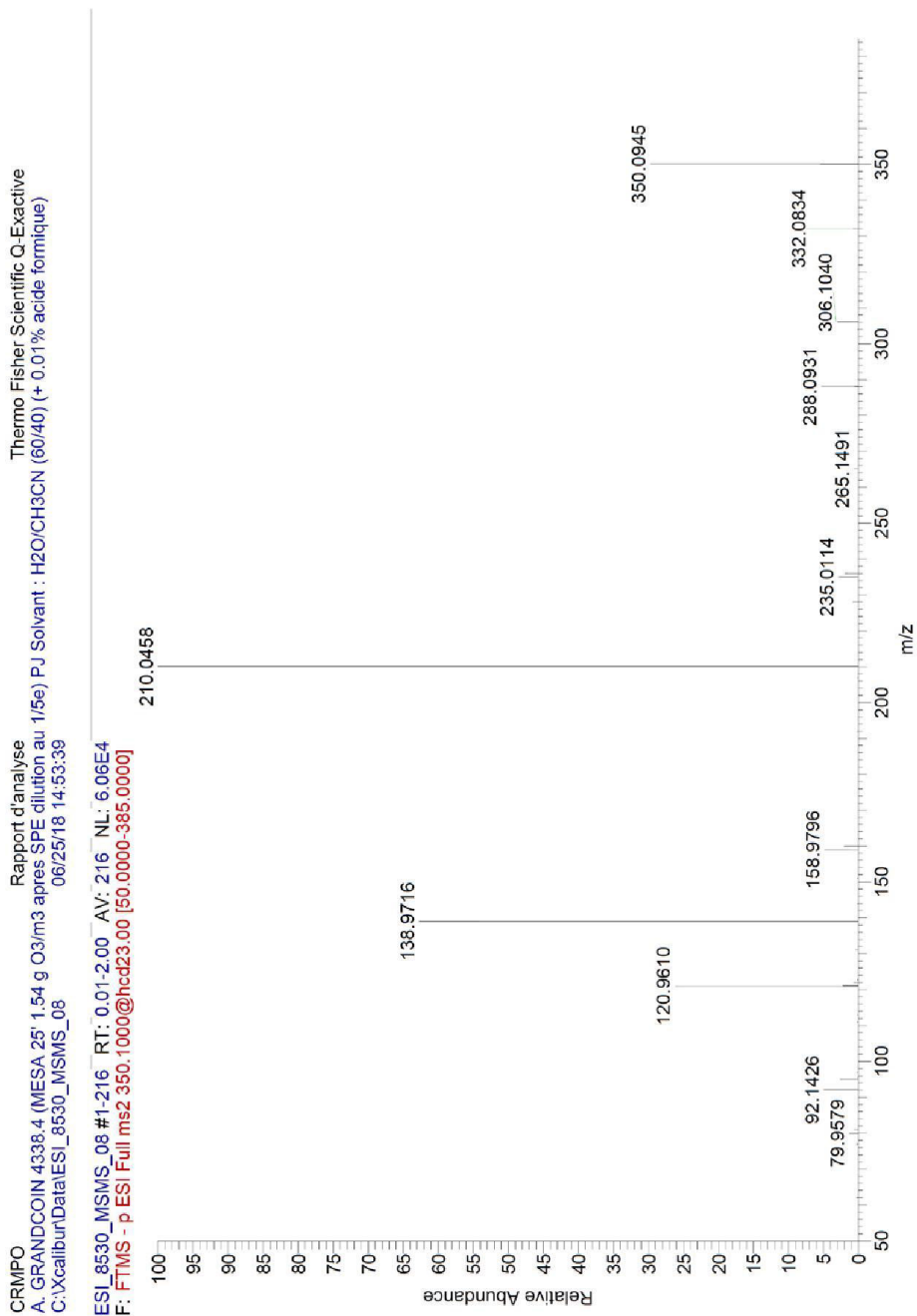
Annexe 25 : Spectre MSMS de l'ion m/z 342



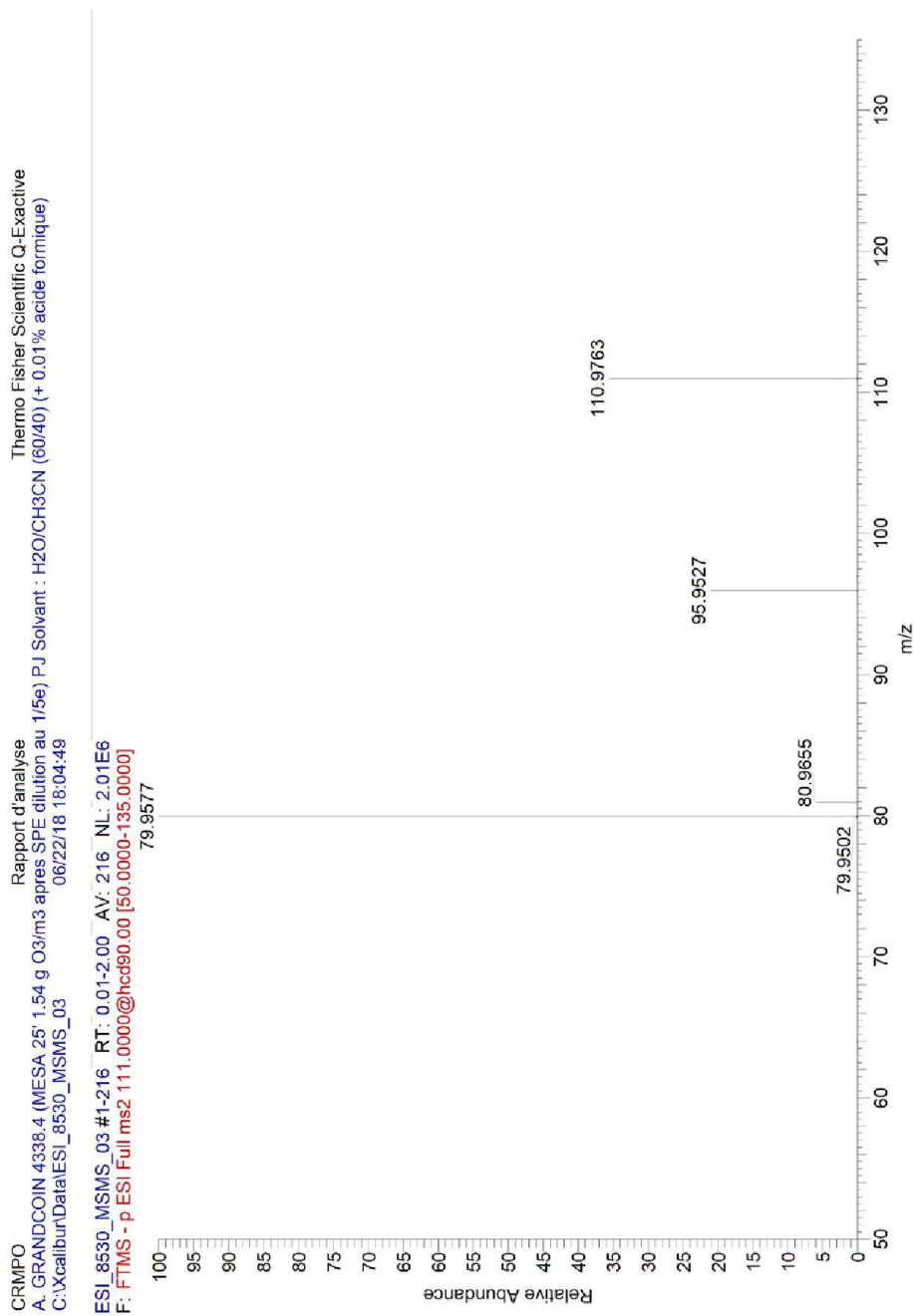
Annexe 26 : Spectre MSMS de l'ion m/z 356



Annexe 27 : Spectre MSMS de l'ion m/z 350



Annexe 28 : Spectre MSMS de l'ion m/z 111



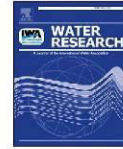
ANNEXE XVI. Publication 1

Water Research 117 (2017) 187–197



Contents lists available at ScienceDirect

Water Research

journal homepage: www.elsevier.com/locate/watres

Review

AminoMethylPhosphonic acid (AMPA) in natural waters: Its sources, behavior and environmental fate

Alexis Grandcoin^{a, b, c, *}, Stéphanie Piel^c, Estelle Baurès^{a, b, *}^a Environment and Health Research Laboratory (LERES), EHESP School of Public Health, Avenue du Professeur Léon Bernard-CS 74312, Rennes Cedex, 35043, France^b Inserm, U 1085 Institute of Research in Environmental and Occupational Health (IRSET), Avenue du Professeur Léon Bernard-CS 74312, Rennes Cedex, 35043, France^c SAUR Research and Development, 2 rue de la Bresle, Maurepas 78310, France

ARTICLE INFO

Article history:
 Received 22 December 2016
 Received in revised form
 24 March 2017
 Accepted 26 March 2017
 Available online 27 March 2017

Keywords:
 AminoMethylPhosphonic acid (AMPA)
 Glyphosate
 Metabolite
 Sources
 Watershed

ABSTRACT

The widely occurring degradation product aminomethylphosphonic acid (AMPA) is a result of glyphosate and amino-polyphosphonate degradation. Massive use of the parent compounds leads to the ubiquity of AMPA in the environment, and particularly in water.

The purpose of this review is to summarize and discuss current insights into AMPA formation, transport, persistence and toxicity.

In agricultural soils, AMPA is concentrated in the topsoil, and degrades slowly in most soils. It can reach shallow groundwater, but rarely managed to enter deep groundwater. AMPA is strongly adsorbed to soil particles and moves with the particles towards the stream in rainfall runoff. In urban areas, AMPA comes from phosphonates and glyphosate in wastewater. It is commonly found at the outlets of Wastewater Treatment Plants (WWTP). Sediments tend to accumulate AMPA, where it may be biodegraded. Airborne AMPA is not negligible, but does wash-out with heavy rainfall. AMPA is reported to be persistent and can be biologically degraded in soils and sediments. Limited photodegradation in waters exists. AMPA mainly has its sources in agricultural leachates, and urban wastewater effluents. The domestic contribution to urban loads is negligible.

There is a critical lack of epidemiological data - especially on water exposure - to understand the toxicological effects, if any, of AMPA on humans. Fortunately, well operated water treatment plants remove a significant proportion of the AMPA from water, even though there are not sufficient regulatory limits for metabolites.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Contents

1. Introduction	188
2. Sources of AMPA	188
2.1. Phosphonates	188
2.1.1. Origins and spatial dispersion	188
2.1.2. Phosphonate degradation pathways	188
2.2. Glyphosate	189
2.2.1. Origins and spatial dispersion	189
2.2.2. Glyphosate degradation pathways	190
3. AMPA and glyphosate transport across the watershed	192

* Corresponding authors. Environment and Health Research Laboratory (LERES), EHESP School of Public Health, Avenue du Professeur Léon Bernard-CS 74312, Rennes Cedex, 35043, France.
 E-mail addresses: Alexis.grandcoin@ehesp.fr (A. Grandcoin), Estelle.baures@ehesp.fr (E. Baurès).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.055>
 0043-1354/© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

3.1. Transport across soil	192
3.2. Transport towards surface water	192
3.3. Transport in the atmosphere	192
4. AMPA degradation in the watershed	193
5. AMPA public health concerns	193
5.1. Toxicity	193
5.2. Policy framework: water	194
5.3. Drinking water treatment	194
6. Conclusions	194
Acknowledgment	195
References	195

1. Introduction

Aminomethylphosphonic acid (AMPA) is a degradation product resulting from phosphonate degradation (Nowack, 2003; Wang et al., 2016). It can be a metabolite of glyphosate microbial degradation in soils (Borggaard and Gimsing, 2008), and a photo-degradation product of amino-polyphosphonates in water (Lesueur et al., 2005).

AMPA has been reported to occur widely in the air of agricultural areas (Chang et al., 2011; Battaglin et al., 2014), surface waters (Coupe et al., 2012; Scribner et al., 2007), sediments (Ronco et al., 2016) and shallow groundwater at depths within 2 m of the edge of the streams (Van Stempvoort et al., 2014), as well as less frequently in deep groundwater (Battaglin et al., 2014). Struger et al. (2015) pointed out the uncertainty concerning the respective proportions of AMPA sources, which can be agricultural, industrial, and urban.

Evidence has been found that the sources of AMPA, in a wastewater-influenced stream, differ depending on hydroclimatic conditions (Botta et al., 2009). Industrial and domestic phosphonates are an alternative source of AMPA.

This paper begins with a review of the current state of knowledge on AMPA sources. Next, it presents results on AMPA co-transport through the various watershed compartments. This is followed by a summary of existing data on degradation and persistence, and we conclude with an update on the known toxicity of AMPA, protection regulations in water, and the state of the art concerning AMPA in water treatment.

2. Sources of AMPA

2.1. Phosphonates

2.1.1. Origins and spatial dispersion

Phosphonates are anions of phosphonic acids occurring in environmental pH conditions and presenting high polarity and high water solubility (Schmidt et al., 2013).

Phosphonates (and especially amino-methylene-polyphosphonates) are commonly used in both industrial and household applications in industrialized countries (Nowack, 2003). Amino polyphosphonates contain several phosphonic acid groups and at least one amine group. They are detergents, fire retardants, anticorrosives and anti-scaling agents, and in the textile industry they are used as complexing agents (Studnik et al., 2015; Nowack, 2003). According to Studnik et al. (2015) water treatment is the main application of amino-methylene-phosphonates, which are used as membrane anti-fouling agents.

This flexibility of purpose means that they are both useful, and produced. Gledhill and Feijtel (1992) addressed annual consumption levels of phosphonates in Europe and the USA: the most

popular are nitrilotris-methylenephosphonic acid (NTMP) with 3820 tons in the USA and 3360 tons in Europe; diethylenetriaminepenta-methylenephosphonic acid (DTPMP) with 275 tons in the USA and 5270 tons in Europe; ethylene diamine-tetra-methylenephosphonic acid (EDTMP) with 0 tons in the USA and 1090 tons in Europe; hexaethylenediamine-tetra-methylenephosphonic acid (HDTMP) with 180 tons in the USA and 90 tons in Europe; and 1-Hydroxyethane 1,1-diphosphonic acid (HEDP) with 5270 tons in the USA and 2010 tons in Europe. Glyphosate (N-phosphono-methylglycine) is also an economically significant phosphonate, - this subject is tackled at § 2.1.1. Nowack (2004) later reported that worldwide consumption of phosphonates in 1998 was 56,000 tons, and European consumption was 16,000 tons in 1999. These data may seem outdated, but to the best of our knowledge, these are the most recent global studies on phosphonate consumption in industrialized countries. Phosphonate chelating agents are used more and more each year in a wide range of applications (Nowack and Stone, 2002), and some countries, such as France (2007) and the USA (2010) have banned or limited phosphates in domestic detergents (European Parliament, 2012), offering yet another application to phosphonates (Studnik et al., 2015).

In the UK, phosphonates are currently present in 81% of laundry products and 4% of dishwasher products, at a rate of 2.5% phosphonates by weight (Comber et al., 2013). Their fate is not well-documented, mainly for want of a sensitive and specific analytical method. This lack of adapted analytical method is caused by the ionic and polar nature of phosphonates (Schmidt et al., 2013).

With his previous ion-pair liquid chromatography method development (Nowack, 1997b), Nowack (1997a) spelled out the behavior of major phosphonates in the WWTP, showing that phosphonates were present in influents at concentrations of between 21 and 254 µg/L for NTMP, 31–65 µg/L for EDTMP, and 75–974 µg/L for DTPMP. The effluent concentrations were below detection limits, e.g. 15 µg/L for NTMP, 22 µg/L for EDTMP, and 29 µg/L for DTPMP. Estimated elimination rates were at least 70%. Phosphonates are concentrated in sludge rather than degraded (Fig. 1); this raises an issue of pollution transport if sludge is used as fertilizer.

Phosphonates can be released into the environment through sewer outfall or WWTP.

2.1.2. Phosphonate degradation pathways

2.1.2.1. Biodegradation. Because of their strong C–P bond, phosphonates are difficult to degrade. This results in a prolonged lifetime and accumulation in water environments (Forlani et al., 2011). Phosphates are preferentially used by microbial fauna as a phosphorus source. Consequently phosphonates are poorly consumed and degraded under natural conditions (Hsieh and Wanner, 2010; Nowack, 2003). Several microorganisms have however been

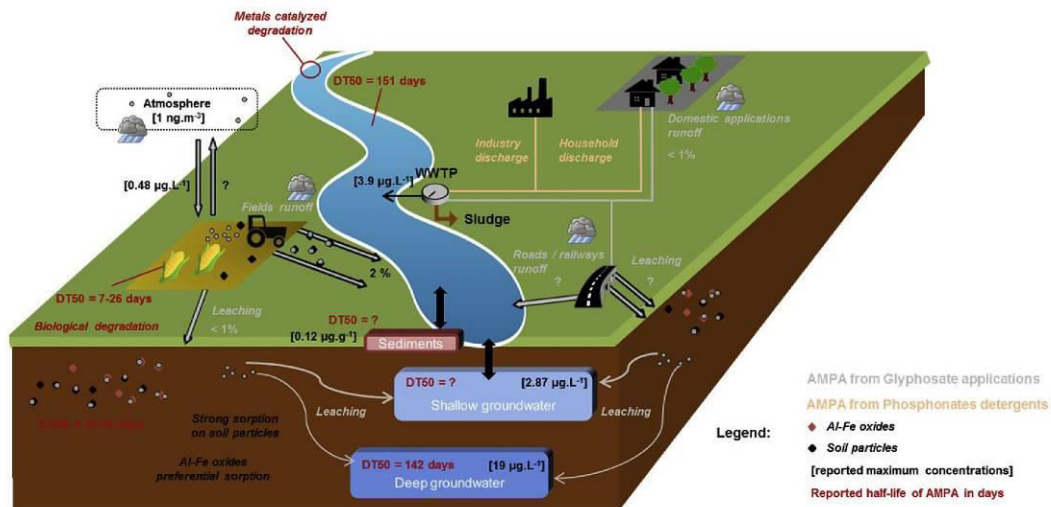


Fig. 1. AMPA in natural waters: its sources (glyphosate and phosphonates), behavior and environmental fate.

identified as being able to use phosphonates as their only source of phosphorus: *Bacillus megaterium*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Agrobacterium radiobacter*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas stutzeri* and *Streptomyces morookaensis* (Obojska and Lejczak, 2003; Kononova and Nesmeyanovaa, 2002; Matys et al., 2004).

Furthermore, Forlani et al. (2011) successfully used *Spirulina* strains to remove 50% of initial polyphosphonate pollution from wastewater; although degradation was incomplete, and potential metabolites are unknown.

2.1.2.2. Physical and chemical degradation. Thanks to Iron-phosphonate complexes, the main phosphonate degradation pathway under natural conditions is photodegradation, which enables metal-catalyzed photodegradation (Nowack, 2003). According to the review by Jaworska et al. (2002), AMPA is the main degradation product formed by degradation of NTMP, EDTMP, DTPMP. Lesueur et al. (2005) showed that phosphonates are converted mainly into orthophosphate (93%) and to a lesser extent into AMPA (7%) under UV light in an aquatic environment. This conversion is enhanced in the presence of Iron and an acidic pH (Fig. 2). AMPA is eventually converted to orthophosphate.

The fate and behavior of phosphonates in the environment are poorly described due to the lack of a sensitive, specific and reliable method for their determination in natural systems (Lesueur et al., 2005).

2.2. Glyphosate

2.2.1. Origins and spatial dispersion

2.2.1.1. Agricultural. Glyphosate is the most widely used herbicide in the world, with production of 620,000 tons in 2008 (Bøhn et al., 2014), increasing to 825,000 tons in 2014 (Benbrook, 2016). Introduced in 1974, glyphosate is now extensively used with genetically modified herbicide-tolerant crops; it is also commonly used for non-agricultural areas (Scribner et al., 2007).

Fig. 1 shows the fate of glyphosate in a watershed. Applied glyphosate is initially concentrated in topsoil layers: Yang et al.

(2015b) conducted an experiment in an artificial rain-simulation facility on bare soil. They showed that 72% of the applied herbicide is found at a depth of between 0 and 2 cm in clay loam soil; Okada et al. (2016) and Rampazzo et al. (2013) made the same observations for silty clay loam soils and silty loam soils. Glyphosate sorption in soils is broadly described as strong. Okada et al. (2016) proved that adsorption is related to soil clay content, CEC (Cation Exchange Capacity), and negatively related to pH and phosphorus.

Conversely, Sidoli et al. (2015), Otolade et al. (2014), and Lupi et al. (2015) found that soil $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ and organic carbon (OC) regulate glyphosate behavior in soils. Furthermore, glyphosate is sorbed onto iron and aluminum oxides (Borggaard and Gimsing, 2008; Vereecken, 2005; Sidoli et al., 2015; Rampazzo et al., 2013), while sorption onto silicates is limited and soil organic matter (OM), while not itself sorbing glyphosate, does affect glyphosate sorption by stabilizing oxides with high sorption capacity, according to Borggaard and Gimsing (2008). For Candela et al. (2010) glyphosate adsorption is mainly a kinetic process, influenced by pore water velocity and residence time of soil solutions. Surface complexation and precipitation can happen given slow water speed and lengthy residence time. If water velocities are slow and enough time is allowed to interact with the soil matrix, surface complexation and precipitation takes place.

Phosphate and glyphosate are chemically similar, and although there could be competition for sorption sites, phosphates overcome glyphosate on sorption sites in only a few soils and minerals. Kaniserry et al. (2015) have shown that phosphate addition in clay loam soil decreases glyphosate sorption. However this phenomenon is actually limited or absent for most soils (Borggaard, 2011).

Where strong sorption is demonstrated, glyphosate accumulation in soils can be expected. La Jeunesse et al. (2015) confirmed that a large amount of glyphosate is stored in a once-per-year application vineyard catchment and released throughout the year with heavy rainfall, despite rapid glyphosate degradation in soils, with a half-life of 7–130 days on site.

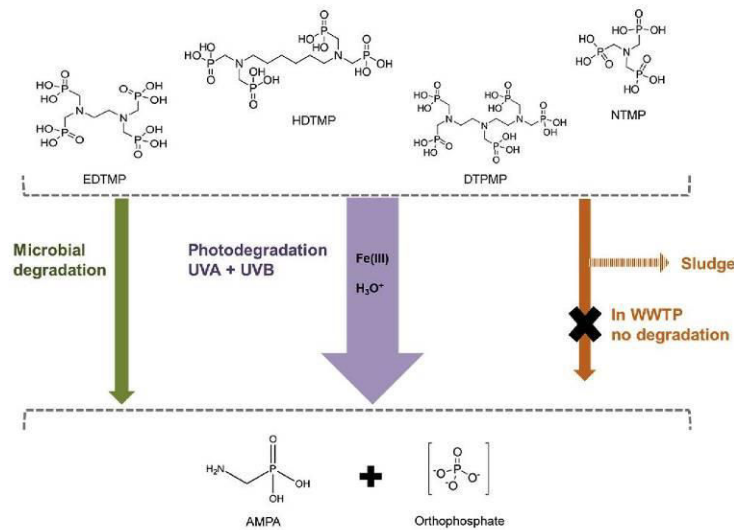


Fig. 2. Phosphonate degradation pathways to AMPA in the aquatic environment.

2.2.1.2. *Non-agricultural & WWTP.* Glyphosate use is not confined to agricultural sources. Botta et al. (2009) showed that contamination of the Orge basin (France) is of urban origin - roads and railways being the main sources of glyphosate in their study. In addition, Torstensson et al. (2005) have shown railway maintenance to be a major source of glyphosate contamination in Sweden, because glyphosate residues were found in railway drainage and nearby groundwater.

Lastly, the urban contribution to glyphosate load in surface waters has been studied in recent years. In France, Blanchoud et al. (2007) reported that urban runoff flows directly towards rivers via separate sewer systems (initially constructed to limit storm water overflow), and this contributes to the transfer of pollution to surface waters. Connor et al. (2007) showed that runoff from small-urbanized tributaries may contribute as much or more to the pesticide loads than runoff from the agricultural areas, in San Francisco Bay. Glyphosate is ubiquitous at French storm sewer outlets: Zgheib et al. (2012) found glyphosate in water (dissolved plus particulate phase) with 93% detection frequency.

In addition to these general statements, few authors have gained more specific glyphosate behavior knowledge. A small catchment in Switzerland (25 km²), studied by Hanke et al. (2010) found glyphosate to leach with fast runoff from hard surfaces; glyphosate inputs to WWTP, sewer system overflow and separate sewer systems account for 60% of glyphosate load in surface water. Kolpin et al. (2006) studied 10 effluent of WWTP across the USA. They showed that these WWTP export glyphosate, increasing glyphosate content in the receiving stream by 100%. Following these initial observations, the origins of glyphosate in urban effluents called for exploration. Ramwell et al. (2014) and Tang et al. (2015) thus shed light on the contribution of solely domestic usages to surface water drains, and less than 1% of applied glyphosate was recovered in drains. They concluded that losses from similar and European representative residential catchments (5.16 ha with 148 houses, England (Ramwell et al., 2014) and 9.5 ha with 112 houses, Belgium (Tang et al., 2015)), were unlikely to contribute significantly to

surface water load, in comparison with other urban areas.

2.2.2. Glyphosate degradation pathways

2.2.2.1. *Biodegradation.* Glyphosate presents two major degradation pathways (Fig. 3), one leading to the formation of AMPA and the other leading to the formation of sarcosine and glycine (Borggaard and Gimsing, 2008; Al-Rajab and Schiavon, 2010; Wang et al., 2016). Duke (2011) showed that glyphosate is already degraded to AMPA in crops and weed. The plant residues can also export AMPA in soils (Mamy et al., 2016).

Glyphosate sorption in soils facilitates microbial degradation, considered the only degradation process in soils (Borggaard and Gimsing, 2008). This statement is confirmed by Kanissery et al. (2015) who did not observe any degradation in sterilized soils, regardless of oxygenation conditions.

Soil redox conditions seems to be significant factors in glyphosate degradation in soils, according to Kanissery et al. (2015), who established higher microbial degradation rates under oxic soils than in anoxic soils; 53–63% of the ¹⁴C-glyphosate is mineralized as ¹⁴CO₂ in 56 days (oxic), whereas 38–41% of the ¹⁴C-glyphosate is mineralized in 56 days (anoxic). Unexpectedly, soil phosphate addition stimulates degradation in anoxic soils despite glyphosate desorption (see 2.2.1) (Kanissery et al., 2015). Glyphosate degradation rates in soils are not linked to OM and clay content. Degradation rates are positively correlated to soil pH and to a lesser extent to total metal concentrations (Kools et al., 2005).

Wang et al. (2016) investigated glyphosate fate in the water-sediment system, showing the major role played by sediments in degradation. The sarcosine pathway was the first to occur, associated with microbial growth, whereas the AMPA pathway occurred later under starvation conditions (lack of nutrients). Both pathways contribute to herbicide degradation in the water-sediment system. Sviridov et al. (2015) listed the strains capable of degrading glyphosate in different environments, mainly soils and waters. They also specify which metabolite is mainly created by each microorganism, concluding that among the studied bacterial

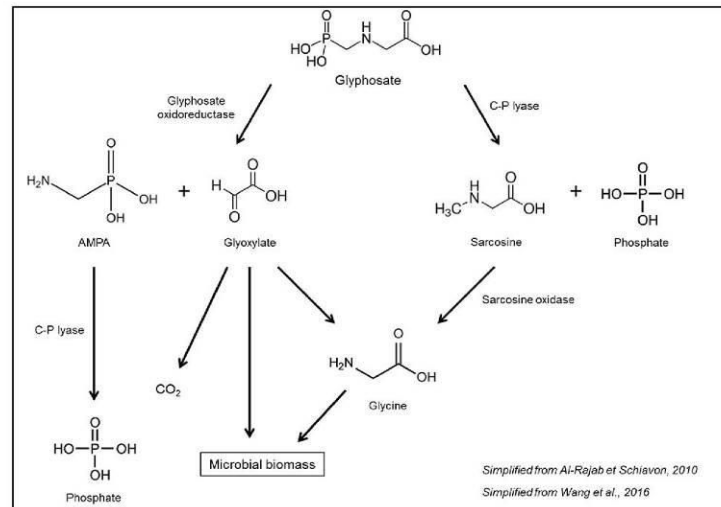


Fig. 3. Main glyphosate biodegradation pathways in the environment.

strains, AMPA is produced most.

Table 1 summarizes the reported half-lives of glyphosate in soils, leading to the formation of AMPA through biological degradation. Under oxic conditions, glyphosate is degraded quickly in every soil, and more slowly under anoxic conditions (Kanissery et al., 2015). This confirms the importance of soil microflora in AMPA formation.

2.2.2.2. *Physical and chemical degradation.* Chemical degradation and photodegradation are minor glyphosate degradation pathways under natural conditions (Mallat and Barceló, 1998). Laboratory experiments proved that glyphosate can be abiotically degraded in water, in the presence of manganese oxides. 0.005 g/L birnessite (δ -MnO₂) typically degrades up to 53% of 0.59 mmol/L of glyphosate in 50 h (Barrett and McBride, 2005). Later Li et al. (2016) reported that 5 g/L birnessite (δ -MnO₂) typically degrades up to 70% of 3 mmol/L of glyphosate in 24 h. Light increases the degradation rate without

affecting the range of degradation. Surface mineral sorption facilitates the formation of reactive complexes. According to Li et al. (2016) glyphosate surface sorption is the key factor in influencing the rate and extent of degradation. Sorption of degradation products onto catalytic surface sites in the mineral decreases both the rate and extent of the reaction. Ascolani Yael et al. (2014) recently evidenced that AMPA is produced when glyphosate interacts with metallic ions (Cu^{2+}) in an aqueous solution, showing the existence of slight abiotic degradation of glyphosate by metals. Metallic ion concentration used was 2.7 g/L, e.g. far from natural environment (World Health Organisation, 2004).

It has been demonstrated that AMPA may be derived from amino-polyphosphonates and glyphosate. In Europe, which doesn't use GMO crops, there is currently no agreement as to the contribution of each source to AMPA contamination of natural waters. According to Struger et al. (2015), occurrences of AMPA in Canadian streams are mainly due to glyphosate applications in urban and

Table 1
Biological degradation of glyphosate in soils, leading to AMPA (Batch laboratory).

Soil	Glyphosate half-life (DT50) (days)			
	Topsoil (0–30 cm)		Subsoil (30–80 cm)	
	Oxic	Anoxic		
Silty clay loam	18	45		Kanissery et al. (2015) Al-Rajab and Hakami (2014) Al-Rajab and Schiavon (2010) Kanissery et al. (2015)
	14.5			
	19			
Silt loam	15	51		Kanissery et al. (2015)
	18			
Sand	16.9		36.5	Bergström et al. (2011)
Clay	110		151	
Loam	9			Simonsen et al. (2008) Yang et al. (2015b)
	3.5			
Clay Loam	1.5–53.5			Bento et al. (2016) Mamy et al. (2016) Druart et al. (2011) Al-Rajab and Schiavon (2010) Al-Rajab and Schiavon (2010)
	7.1			
	10.6			
	4			
Sandy loam	14.5			

rural areas (agricultural – row crop influenced – or pristine forest land use) settings. This statement is built on positive correlations between AMPA and glyphosate occurrences, and a lack of positive correlations between AMPA and the wastewater tracer acetylthiamine.

3. AMPA and glyphosate transport across the watershed

As a degradation product, AMPA usually co-occurs with glyphosate (Aparicio et al., 2013; Lupi et al., 2015). In a spatially wide occurrence study, Battaglin et al. (2014) showed that glyphosate is detected without AMPA in only 2.3% of 3732 water and sediment samples, and that AMPA is detected without glyphosate in 17.9% of samples. Therefore, AMPA and glyphosate have been described together in the literature regarding their transport; in this paper, we will proceed in the same way.

3.1. Transport across soil

Glyphosate and AMPA transport can occur with favorable hydrological factors, where they are stable in soils, air or water. Van Stempvoort et al. (2016) showed that glyphosate and AMPA are persistent enough to reach shallow groundwater, be stored in it and then transferred to surface water. Leaching of glyphosate and AMPA through soil seems to be a slow, minor phenomenon, according to Bergström et al. (2011). This statement is confirmed by Al-Rajab and Hakami (2014) who showed that less than 1% of the initially applied glyphosate leached in 2 months in a silty clay loam soil. Moreover Okada et al. (2016) report that small amounts of glyphosate move quickly, but less than 0.24% of the applied glyphosate leach beyond a depth of 15 cm in agricultural silty clay loam and silty loam soils. Nevertheless, Napoli et al. (2015) have demonstrated that both glyphosate and AMPA can leach through 100 cm of silty clay soil. As a percentage of applied glyphosate, 0.2% and 0.58% of glyphosate and AMPA respectively are recovered annually in lysimeters after leaching through 1 m of silty clay soil.

Candela et al. (2010) found glyphosate traces at 1.9 m depth in a weathered granite soil, with low content in OM and clay, but with Al and Fe oxides and hydroxides. In this granite soil, AMPA is found to be less mobile than glyphosate. This suggests that, in poor soils with low content of organic matter and clays in the soils, the herbicide may reach deep soil layers and then groundwater.

Borggaard and Gimsing (2008) stressed the importance of preferential flows combined with heavy rainfalls shortly after application, for glyphosate and AMPA transport deeper into the soil profile.

Many authors have sought to measure the extent of mobility: Scribner et al. (2007) report glyphosate and AMPA occurrence in USA groundwater for 5.8% and 9.7% respectively of the 485 sites sampled with maximum concentrations of 0.67 µg/L and 4.7 µg/L. Later, Battaglin et al. (2014) repeated this type of occurrence study and found glyphosate and AMPA in 5.8% and 14.3% respectively of 1171 groundwater samples, with a maximum of 2.03 µg/L and 4.88 µg/L.

This insight supports the idea that glyphosate and AMPA have low mobility through soils, and should not represent a major threat for groundwater quality, with a few exceptions due to geological context. AMPA seems to be a slightly more of a threat to groundwater quality than its parent (Borggaard and Gimsing, 2008; Vereecken, 2005).

3.2. Transport towards surface water

As previously explained in paragraph 2.2.1., glyphosate is mainly stored in topsoil layers; this is true also of AMPA. Both can be exported mainly by runoff and by underground leaching from

agricultural soils towards surface water, especially when rainfall occurs shortly after application (Yang et al., 2015b). Coupe et al. (2012) observed high levels of glyphosate and AMPA in surface water correlated with fresh application of herbicide. They concluded that maximal concentration in streams occurs with the first runoff episode after glyphosate application.

According to Yang et al. (2015a), Daouk et al. (2013) and La Jeunesse et al. (2015), rain intensity is an essential factor for the offsite transport of glyphosate and AMPA; the generated soil particle movement will carry adsorbed glyphosate and AMPA, which will end up in surface water where it can be desorbed, degraded, or stored in sediments (Degenhardt et al., 2012; Todorovic-Rampazzo et al., 2014). Aparicio et al. (2013) conducted a study in sixteen agricultural sites and forty-four streams in Argentinian agricultural basins, which were sampled three times during 2012. They showed that AMPA is less influenced by this particle-affinity and is found in only 20% of suspended particulate matter samples, whereas glyphosate is found in 67% of samples. Yang et al. (2015b) conducted their experiment in an artificial rain-simulation facility. They showed that up to 14% of applied glyphosate is transported in runoff and suspended load from a clay loam soil with a rain intensity of 1 mm/min for 1 h (extremes conditions of washing). This corroborates with Kjær et al. (2011) who found that 13–16% of glyphosate leached due to a particle-facilitated transport from a well-drained loamy field in Denmark (1.26 ha). The study was conducted in a research field where the uppermost meter of the soil is heavily fractured and bioturbated, the water table is located 1–3 m b.g.s. (Lindhardt et al., 2001). Conversely, Norgaard et al. (2014) were unable to observe evidence of particle-facilitated transport of glyphosate and AMPA although they present a leaching risk chart based only on rainfall intensity and elapsed time after application.

With regard to non-agricultural soils, Tang et al. (2015) investigated glyphosate and AMPA loss mechanisms in a Belgian residential area, with 1 stormwater outlet and during 13 events. The loss mechanisms are mainly governed by rainfall amount and intensity. Less than 0.5% of initially applied glyphosate is recovered in storm drain outflow after 67 days. When both glyphosate and AMPA are included in the total load, the loss rate is less than 1%. These low loss rates can be explained by the residential area's low runoff potential e.g. runoff from unconnected or indirectly connected hard surfaces which can flow across pervious surfaces and infiltrate.

3.3. Transport in the atmosphere

Edge of agricultural field levels of glyphosate and AMPA in air and rain in the USA have been reported by Chang et al. (2011), who found glyphosate in both air and rain in the range of 60–100% of collected samples during two crop-growing seasons. AMPA was found in 40–90% of rain samples and 60–90% of air samples. Wind erosion and spray drift are the main sources for glyphosate and AMPA transport to the atmosphere. Several consecutive studies (condensed in Table 2) support these observations, and Battaglin et al. (2014) found glyphosate and AMPA in more than 70% of 85 rain samples collected at three distant sites.

Concentrations of glyphosate and AMPA reached a maximum of 9.1 ng/m³ and 0.97 ng/m³ respectively in air, and 2.5 µg/L and 0.48 µg/L respectively in rain. Weekly rain \geq 30 mm is efficient in removing the majority of glyphosate from the air (Chang et al., 2011).

Unfortunately, the proportion of applied glyphosate transmitted to the atmosphere is not known.

Despite their low vapor pressure and strong adsorptive trend (Battaglin et al., 2014), glyphosate and AMPA occur in precipitation,

Table 2
Glyphosate and AMPA concentrations in rain.

	Location	Samples	% detection	[Glyphosate] ($\mu\text{g/L}$)		% detection	[AMPA] ($\mu\text{g/L}$)		
				max	median		max	median	
Scribner et al. (2007)	USA	14	86.0	1.1	0.274	86.0	0.47	0.113	
Battaglin et al. (2014)		85	70.6	2.5	0.11	71.8	0.48	0.04	
Chang et al. (2011)	Mississippi	2007	11	73.0	1.9	0.2	73.0	0.3	0.1
		2008	19	68.0	1.6	0.15	74.0	0.48	<0.1
		Iowa 2007	14	71.0	2.5	0.2	36.0	0.2	<0.1
		2008	24	63.0	1.8	0.1	50.0	0.24	<0.1
Van Stempvoort et al. (2016)	Canada	Indiana 2004	12	92.0	1.1	0.14	92.0	0.47	<0.1
		15	86.7	0.135	–	26.7	0.019	–	

and facilitate contamination transport to untreated areas.

Transport of AMPA and glyphosate is well documented (Vereecken, 2005), but more realistic experiments and modelling can be useful for a better understanding of exports by leaching and runoff. Scarce AMPA airborne data are available. The proportion of applied glyphosate transmitted to the atmosphere and its fate is unknown (Chang et al., 2011). Long-range transport of glyphosate and AMPA through the atmosphere has not been studied.

4. AMPA degradation in the watershed

AMPA degradation is not well documented because the fate of metabolites has only recently become a concern. Most sources of information are ambitious studies which were designed to gain full understanding of glyphosate fate, including that of AMPA in the total glyphosate in soil and water.

AMPA is considered persistent by the Pesticide Properties Database (PPDB, 2015), with a typical half-life (DT50) of 121 days. According to Bento et al. (2016), AMPA degradation is mainly a microbial process governed by temperature and soil moisture, in which AMPA degrades faster with heat and humidity. AMPA DT50 at 30 °C ranges between 26 and 45 days in loess soil; DT90 (time after which 90% of the initial AMPA is degraded) ranges between 88 and 148 days. Conversely, Bergström et al. (2011) found correlations between AMPA degradation rates and amount of OM, observing a half-life of 35 days in clay topsoil and 98 days in subsoil. Concerning loam top soils, Simonsen et al. (2008) calculated a DT50 of 32 days for AMPA, Zhang et al. (2015) observed AMPA DT50 ranging between 10 and 37 days, and lastly Mamy et al. (2005) observed 25–75 days.

AMPA degradation occurs in wetlands, as shown by Imfeld et al. (2013) and Degenhardt et al. (2012). These authors were not looking for a specific DT50, but did show that AMPA was more persistent than glyphosate in wetlands.

These findings confirm that the rate of AMPA degradation in soils is slower than that of glyphosate, except for high clay content soils (See Table 1 for Glyphosate degradation) (Bergström et al., 2011). Aparicio et al. (2013) explained this enhanced persistence by lower penetrability to cell membranes and stronger adsorption on particles.

Li et al. (2016) investigated AMPA degradation kinetics in laboratory experiments, at pH 7, 22 °C, under artificial light with 5 g/L of manganese oxide (birnessite) and 3 mmol/L of AMPA. Birnessite abiotically oxidized 70% of initial AMPA in 7 days.

Ronco et al. (2016) evidenced that AMPA tends to accumulate in the bottom sediments of agricultural basin rivers, where it may be degraded by microbial fauna.

Presently AMPA is described as persistent and resilient to degradation under natural conditions (Al-Rajab and Schiavon,

2010; Imfeld et al., 2013). AMPA degradation kinetics in the environment should be investigated.

5. AMPA public health concerns

5.1. Toxicity

There is no epidemiological data on AMPA exposure from water. Limited data from in vitro studies are available, concerning its toxicity to human and animal cells (Cerqueira and Duke, 2010). Within the public health context, we will refer only to human-cell based studies.

The metabolite nature of AMPA may lead to questions as to its possible formation in the body. According to EFSA (2014), it is unlikely that glyphosate degradation to AMPA occurs in the human body (Niemann et al., 2015). Any AMPA contamination should not, therefore, be the result of glyphosate exposure. There is a lack of knowledge about AMPA formation from phosphonates in the body.

Kwiatkowska et al. (2014) showed that AMPA induces slight toxic effects on human erythrocytes (in vitro). From 0.05 mM AMPA induces hemolysis, and from 0.25 mM AMPA is able to create reactive oxygen species and increase the methemoglobin level in blood. Regarding human lymphocytes, Manas et al. (2009) found AMPA to have clastogenic effects from 1.8 mM. They also noted that from 2.5 mM, Hep-2 DNA suffers significant damage. Finally, Benachour and Séralini (2009) proved that AMPA causes umbilical membrane cell damages and occasionally embryonic or neonatal cells death. No occurrence study has been conducted on blood outside of acute poisoning cases, in which AMPA can reach 2.6 $\mu\text{g/ml}$ of blood (Han et al., 2016).

Surprisingly, Li et al. (2013) showed that AMPA and glyphosate inhibit growth of cancer cells, but not of healthy cells. The authors propose the development of anticancer therapy based on AMPA and glyphosate.

Mesnage et al. (2012) looked for the occurrence of AMPA in the excretions of a farmer and his family members and were unable to find AMPA in their urine; the detection limit was 1 $\mu\text{g/L}$ (approximately 9.0 mM), low levels of AMPA in the urine may have been missed. Hoppe (2013) provided a more accurate method, with a limit of quantification of 0.15 $\mu\text{g/L}$ in urine. 65 urine samples from 182 subjects were AMPA contaminated, with a mean of 0.18 $\mu\text{g/L}$ (approximately 1.6 mM). However, the author does not specify the type of population studied. Exposure and assimilation routes may differ depending on occupation, residence area, and diet. To establish comparisons, future studies should pay attention to the possible exposures of populations. Niemann et al. (2015) reviewed the occurrence of glyphosate in the urine of Europeans and Americans, concluding that AMPA and glyphosate are poorly correlated and suggesting that AMPA has other sources than

glyphosate biodegradation. Hoppe (2013) analyzed 182 adults urine samples from 18 European countries. The ratios AMPA/Glyphosate are very variable in the sampled urines. It suggests that European populations, exposure to amino-polyphosphonates is added to glyphosate exposure.

5.2. Policy framework: water

In Europe, anthropogenic compounds and potential other pollutants are now monitored in water, in line with the 98/83/CE European Council directive (1998). Raw waters cannot be used to produce drinking water where any individual pesticide (including metabolites) exceeds 2 µg/L, or if total pesticides (including metabolites) exceed 5 µg/L (JORF, 2007). This policy also limits each compound to 0.1 µg/L in drinking water, and 0.5 µg/L for total pesticides (including metabolites). Designed to control pesticides, the directive has been frequently updated and extended to cover monitoring of pertinent degradation products and pharmaceuticals.

Elsewhere, to the best of our knowledge, regulatory policies concerning pesticides are less stringent in India, Australia, Canada, and USA. These countries have individually established pesticide thresholds, but do not regulate metabolites (Bhushan et al., 2013; NHMRC, 2016; Health Canada, 2014; US EPA, 2016). For example, the maximum admissible level of glyphosate in drinking water in the USA is 700 µg/L. It is 1000 µg/L in Australia, 280 µg/L in Canada and absent from Indian policy (Bureau of Indian Standards (2012)). The World Health Organization (WHO) in 2011, did not suggest formal guidelines for AMPA and glyphosate (WHO, 2011), but the WHO reviewed its position in 2015 and declared glyphosate “probably carcinogenic to humans” (Guyton et al., 2015). Moreover, Guyton et al. (2015) mentioned that AMPA can induce oxidative stress which leads to chronic inflammation and from there other unfavorable outcomes. Recently, the European Chemicals Agency gave an opposite opinion and did not declare glyphosate as carcinogenic to humans, neither mentioned AMPA (European Chemicals Agency, 2017).

Phosphonates are not mentioned by the WHO, probably because of the lack of studies concerning their behavior, toxicity and degradation.

5.3. Drinking water treatment

AMPA occurrence has frequently been reported in the various resources. AMPA is found in groundwater at levels ranging from few thousandths µg/L to several tenths µg/L (Van Stempvoort et al., 2014; Scribner et al., 2007; Van Stempvoort et al., 2016; Battaglin et al., 2014). Van Stempvoort et al. (2016) found AMPA in shallow groundwater at depths within 2 m of the edge of the streams, with a detection frequency of 5% of analyzed samples. Earlier, Scribner et al. (2007) reported results for two different groundwater surveillance programs. AMPA detection frequency in the first program was 9.7% of 485 samples, with a maximum of 0.62 µg/L. In the second program concerning an agricultural watershed, AMPA detection frequency was 72.6% of 117 samples, with a maximum of 2.6 µg/L.

In a French agricultural watershed, Piel et al. (2012) showed that AMPA occurs widely in streams all year round. Moreover, maximum AMPA concentrations appear to be higher in urban (5 µg/L) than rural areas (2 µg/L). In their broad study, Battaglin et al. (2014) showed that in USA streams, mean AMPA concentration is 0.2 µg/L, and can reach 28 µg/L with a detection frequency of 71.6% of analyzed samples. In large rivers, mean AMPA concentration is 0.22 µg/L and can reach 4.4 µg/L, with a detection frequency of 89.3% of the analyzed samples. Many other worldwide studies on

water confirm these trends (Poiger et al., 2016; Scribner et al., 2007).

Given that AMPA frequently occurs in water resources, the water treatment plants need to be able to remove AMPA.

AMPA removal is rarely documented; few authors report that AMPA removal or degradation can be achieved through common treatments. Sand filtration and bank filtration are moderately effective in AMPA elimination (25–95%), accommodating degrading microbiome and sorption sites for the pollutant (Jönsson et al., 2013). According to Hall and Camm (2007), coagulation/clarification of AMPA efficiency is uneven, ranging from 10% to 80%, depending on pH, coagulant type and dose.

As has been shown previously, AMPA is glyphosate's main biodegradation and photodegradation product in the environment, and this is also true for chemical oxidation (Brosillon et al., 2006; Mehrsheikh et al., 2006). Simple UV disinfection does not remove AMPA from drinking water (Brosillon et al., 2006; Assalin et al., 2010; Klinger et al., 1998). Chlorination using a HOCl/herbicide molar ratio greater than 2 provides full degradation of 10⁻⁴ M of glyphosate at pH 7 for 24 h in the dark (Brosillon et al., 2006). These conditions were used to represent the water residence time in the distribution network.

Batch laboratory tests showed that Ozonation of 42.28 mg/L glyphosate with 14 mg/L O₃ at pH 10 for 30 min removes almost 100% of the residues, including AMPA. Nevertheless, with pH adjustment at 6.5, degradation is incomplete and produces AMPA (Assalin et al., 2010). Advanced processes such as H₂O₂/UVC are effective in fully degrading 50 mg/L of glyphosate and then AMPA, providing basic pH (7–10), 80 W irradiation, and 2.2–5.9 mM of H₂O₂ for 5 h (Manassero et al., 2010). AMPA is poorly eliminated by granular and powdered activated carbon – moreover, because activated carbon tends to remove residual O₃ and chlorinated oxidants, it can decrease AMPA oxidation (Besnault et al., 2015; Jönsson et al., 2013). Besnault et al. (2015) showed that a granular activated carbon (GAC) treatment process has good initial efficiency in terms of AMPA removal (>90%). However, from 2.5 m³ of treated water per kg of GAC, the pilot performance falls to 30–70% of elimination, and less than 30% beyond 16 m³/kg GAC.

These statements reveal how sensitive the processes are; they need to be optimized according to pollutant load and context. In many countries drinking water regulations do not include metabolites. Moreover the toxicological and epidemiological knowledges are insufficient or inappropriate to set a guideline (Benachour and Seralini, 2009).

6. Conclusions

Our review has shown that AMPA can have multiple sources; the main one seeming to be glyphosate degradation in agricultural soils. This is explained by the short DT50 of glyphosate and the higher resilience to degradation of amino-polyphosphonates. Moreover, the vast diversity of uses of the herbicide leads to wide contamination, allowing AMPA formation in many sections of the environment.

AMPA presents a low risk of leaching through soils. It occurs in groundwater having specific hydroclimatic and geomorphic conditions. Shallow groundwater is at greater risk of AMPA contamination, particularly where it is close to agricultural surfaces. Surface water bodies are vulnerable to contamination by AMPA. Rainfall intensity and the amount of time since application govern the export of AMPA towards surface waters. High adsorptive qualities induce AMPA-particle bonding, providing transport. Airborne AMPA is significant in agricultural areas.

AMPA is reported to be persistent; it tends to accumulate in soils if not leached. AMPA is substantially biodegraded only in OM-rich

soils. In water, AMPA presents limited physical and chemical degradation, related to manganese oxides. It accumulates in sediments, where microbial degradation can occur.

In vitro studies have shown evidence of AMPA toxicity to human cells at low concentrations. A manifest lack of water-exposure epidemiological data prevents any conclusion being drawn about AMPA safety in water. Current, tolerant water policies across the world demonstrate the uncertainties around AMPA. Its sources are poorly identified by responsible water professionals, and seasonal related flows remain unknown. Fortunately, various water treatment processes can be effective in removing AMPA through adequate adjustments and temporal targeting. This does however raise concerns about rural catchments inherently exposed to contamination, and often without water treatment.

Acknowledgment

This review has been performed with the support of ANRT (the French National Association of Technical Research) (CIFRE 2015/116).

References

- Al-Rajab, A.J., Hakami, O.M., 2014. Behavior of the non-selective herbicide glyphosate in agricultural soil. *Am. J. Environ. Sci. 10*, 94–101. <http://dx.doi.org/10.3844/ajessp.2014.94.101>.
- Al-Rajab, A.J., Schiavon, M., 2010. Degradation of ¹⁴C-glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in three agricultural soils. *J. Environ. Sci. 22*, 1374–1380. [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60264-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60264-3).
- Aparicio, V.C., De Geronimo, E., Marino, D., Primost, J., Carriquiriborde, P., Costa, J.L., 2013. Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. *Chemosphere 93*, 1866–1873. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.041>.
- Ascolani Yael, J., Fuhr, J.D., Bocan, G.A., Daza Millone, A., Tognalli, N., Dos Santos Afonso, M., Martiarena, M.L., 2014. Abiotic degradation of glyphosate into aminomethylphosphonic acid in the presence of metals. *J. Agric. Food Chem. 62*, 9651–9656. <http://dx.doi.org/10.1021/jf502979d>.
- Assalini, M.R., De Moraes, S.G., Queiroz, S.C.N., Ferracini, V.L., Duran, N., 2010. Studies on degradation of glyphosate by several oxidative chemical processes: ozonation, photolysis and heterogeneous photocatalysis. *J. Environ. Sci. Health. B 45*, 89–94. <http://dx.doi.org/10.1080/03601230903404598>.
- Barrett, K.A., McBride, M.B., 2003. Oxidative degradation of glyphosate and aminomethylphosphonate by manganese oxide. *Environ. Sci. Technol. 39*, 9223–9228. <http://dx.doi.org/10.1021/es051342d>.
- Battaglin, W.A., Meyer, M.T., Kuvilva, K.M., Dietze, J.E., 2014. Glyphosate and its degradation product AMPA occur frequently and widely in U.S. soils, surface water, groundwater, and precipitation. *J. Am. Water Resour. Assoc. 50*, 275–290. <http://dx.doi.org/10.1111/jawr.12159>.
- Benachour, N., Seralini, G., 2009. Glyphosate formulations induce apoptosis and necrosis in human umbilical, embryonic placenta. *Cells. Chem. Res. Toxicol. 22*, 97–105.
- Benbrook, C.M., 2016. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. *Environ. Sci. Eur. 28*, 3. <http://dx.doi.org/10.1186/s12302-016-0070-0>.
- Bento, C.P.M.M., Yang, X., Gort, G., Xue, S., van Dam, R., Zomer, P., Mol, H.C.J.J., Ritsema, C.J., Geissen, V., 2016. Persistence of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in loess soil under different combinations of temperature, soil moisture and light/darkness. *Sci. Total Environ. 572*, 301–311. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.215>.
- Bergström, L., Börjesson, E., Stenström, J., 2011. Laboratory and lysimeter studies of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a sand and a clay soil. *J. Environ. Qual. 40*, 98–108. <http://dx.doi.org/10.2134/jeq2010.0179>.
- Besnault, S., Martin-Ruel, S., Baig, S., Heimiger, B., Esperanza, M., Budzinski, H., Miège, C., Le Menach, K., Dherret, L., Roussel-Galle, A., Coquery, M., 2015. Technical, economic and environmental evaluation of advanced tertiary treatments for micropollutants removal. IN FRENCH. *Tech. Sci. Méthodes 67–83*. <http://dx.doi.org/10.1051/tsm/201503067>.
- Bhushan, C., Bhardwaj, A., Misra, S.S., 2013. State of pesticide regulations in India. *Cent. Sci. Environ. New Delhi 1–72*.
- Blanchoud, H., Moreau-Guigon, E., Farrugia, F., Chevreuil, M., Mouchel, J.M., 2007. Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed. *Sci. Total Environ. 375*, 168–179. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.009>.
- Bohn, T., Cuhra, M., Traavik, T., Sanden, M., Fagan, J., Primicerio, R., 2014. Compositional differences in soybeans on the market: glyphosate accumulates in Roundup Ready GM soybeans. *Food Chem. 153*, 207–215. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.12.054>.
- Borggaard, O.K., 2011. Does phosphate affect soil sorption and degradation of glyphosate? - A review. *Trends Soil Sci. Plant Nutr. 2*, 16–27.
- Borggaard, O.K., Gimsing, A.L., 2008. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. *Pest Manag. Sci. 64*, 441–456. <http://dx.doi.org/10.1002/ps.1512>.
- Botta, F., Lavison, G., Couturier, G., Alliot, F., Moreau-Guigon, E., Fauchon, N., Guery, B., Chevreuil, M., Blanchoud, H., 2009. Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage systems. *Chemosphere 77*, 133–139. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.05.008>.
- Brosillon, S., Wolbert, D., Lemasle, M., Roche, P., Mehrsheikh, A., 2006. Chlorination kinetics of glyphosate and its by-products: modeling approach. *Water Res. 40*, 2113–2124. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2006.03.028>.
- Bureau of Indian Standards, 2012. Drinking Water Specification, 1–3.
- Candela, L., Caballero, J., Ronen, D., 2010. Glyphosate transport through weathered granite soils under irrigated and non-irrigated conditions - Barcelona, Spain. *Sci. Total Environ. 408*, 2509–2516. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.03.006>.
- Cerdeira, A.L., Duke, S.O., 2010. Effects of glyphosate-resistant crop cultivation on soil and water quality. *GM Crops 1*, 16–24. <http://dx.doi.org/10.4161/gmcr.1.1.9404>.
- Chang, F., Cih, S., Cimcik, M.F., Capel, P.D., 2011. Occurrence and fate of the herbicide glyphosate and its degradate aminomethylphosphonic acid in the atmosphere. *Environ. Toxicol. Chem. 30*, 548–555. <http://dx.doi.org/10.1002/etc.431>.
- Comber, S., Gardner, M., Georges, K., Blackwood, D., Gilmour, D., 2013. Domestic source of phosphorus to sewage treatment works. *Environ. Technol. 34*, 1349–1358. <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2012.747003>.
- Connor, M.S., Davis, J.A., Leatherbarrow, J., Greenfield, B.K., Gunther, A., Hardin, D., Mumley, T., Oram, J.J., Werme, C., 2007. The slow recovery of San Francisco Bay from the legacy of organochlorine pesticides. *Environ. Res. 105*, 87–100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2006.07.001>.
- Coupe, R.H., Kalkhoff, S.J., Capel, P.D., Gregoire, C., 2012. Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of agricultural basins. *Pest Manag. Sci. 68*, 16–30. <http://dx.doi.org/10.1002/ps.2212>.
- Daouk, S., Grandjean, D., Chevre, N., De Alencastro, L.F., Pfeifer, H.-R., 2013. The herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in the Lavaux vineyard area, western Switzerland: proof of widespread export to surface waters. Part I: method validation in different water matrices. *J. Environ. Sci. Health. B 48*, 717–724. <http://dx.doi.org/10.1080/03601234.2013.780535>.
- Degenhardt, D., Cessna, A.J., Raina, R., Farenhorst, A., Pennock, D.J., 2012. Dissipation of six acid herbicides in water and sediment of two Canadian prairie wetlands. *Environ. Toxicol. Chem. 30*, 1982–1989. <http://dx.doi.org/10.1002/etc.598>.
- Druart, C., Millet, M., Scheifler, R., Delhomme, O., de Vaufloury, A., 2011. Glyphosate and glufosinate-based herbicides: fate in soil, transfer to, and effects on land snails. *J. Soils Sediments 11* (8), 1373–1384. <http://dx.doi.org/10.1007/s11368-011-0409-5>.
- Duke, S.O., 2011. Glyphosate degradation in Glyphosate-Resistant and -susceptible crops and weeds. *J. Agric. Food Chem. 59*, 5835–5841.
- EFSA, 2014. Renewal Assessment Report of 18 December 2013. Rapporteur Member State (RMS): Germany, Co-RMS: Slovakia [WWW Document]. <http://darefsa.europa.eu/dar-web/provision>.
- European Chemicals Agency, 2017. Glyphosate Not Classified as a Carcinogen by ECHA [WWW Document]. <https://echa.europa.eu/fr/-/glyphosate-not-classified-as-a-carcinogen-by-echa> (Accessed 20 March 2017).
- European Council, 1998. DIRECTIVE 98/83/CE [WWW Document]. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=celex:31998L0083>.
- European Parliament, 2012. REGULATION (EU) No 259/2012 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL OF 14 March 2012 Amending Regulation (EC) No 648/2004 as Regards the Use of Phosphates and Other Phosphorus Compounds in Consumer Laundry Detergents and Consumer Automatic Dish-washes, pp. 16–21.
- Forlani, G., Prearo, V., Wieczorek, D., Kafarski, P., Lipok, J., 2011. Phosphonate degradation by *Spirulina* strains: cyanobacterial biofilters for the removal of anticorrosive polyphosphonates from wastewater. *Enzyme Microb. Technol. 48*, 299–305. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enzmictec.2010.12.005>.
- Gledhill, W.E., Fejtel, T.C., 1992. Environmental Properties and Safety Assessment of Organic Phosphonates Used for Detergent and Water Treatment Application.
- Guyton, K.Z., Loomis, D., Grosse, Y., El Ghissassi, F., Benbrahim-Talaa, L., Guha, N., Soccianti, C., Mattock, H., Straif, K., Blair, A., Frischi, L., McLaughlin, J., Sergi, C.M., Calaf, G.M., Le Curieux, F., Baldi, I., Forastiere, F., Kromhout, H., T Manette, A., Rodriguez, T., Egeghy, P., Janhke, G.D., Jameson, C.W., Martin, M.T., Ross, M.K., Rysyn, I., Zeise, L., 2015. Carcinogenicity of tetrachlorovinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate. *Lancet Oncol. 16*, 490–491. [http://dx.doi.org/10.1016/S1470-2045\(15\)70134-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1470-2045(15)70134-8).
- Hall, T., Camm, R., 2007. WRC Report: Removal of Glyphosate by Water Treatment.
- Han, J., Moon, H., Hong, Y., Yang, S., Jeong, W., Joon, Lee, K.S., Chung, H., Joon Jeong, W., Lee, K.S., Chung, H., 2016. Determination of glyphosate and its metabolite in emergency room in Korea. *Forensic Sci. Int. 265*, 41–46. <http://dx.doi.org/10.1016/j.forsciint.2015.12.049>.
- Hanke, I., Wittmer, I., Bischofberger, S., Stamm, C., Singer, H., 2010. Relevance of urban glyphosate use for surface water quality. *Chemosphere 81*, 422–429. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.067>.
- Health Canada, 2014. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality - Summary Table. Water and Air Quality Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario, pp. 1–25.
- Hoppe, H., 2013. Determination of Glyphosate Residues in Human Urine Samples from 18 European Countries, pp. 22–23.
- Hsieh, Y.-J., Wanner, B.L., 2010. Global regulation by the seven-component Pi

- signaling system. *Curr. Opin. Microbiol.* 13, 198–203. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mib.2010.01.014>.
- Imfeld, G., Lefrancq, M., Maillard, E., Payraudeau, S., 2013. Transport and attenuation of dissolved glyphosate and AMPA in a stormwater wetland. *Chemosphere* 90, 1333–1339. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.054>.
- Jaworska, J., Van Genderen-Takken, H., Hanstveit, A., Van de Plassche, E., Feijtel, T., 2002. Environmental risk assessment of phosphonates, used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands. *Chemosphere* 47, 655–665. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00328-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00328-9).
- Jönsson, J., Camm, R., Hall, T., 2013. Removal and degradation of glyphosate in water treatment: a review. *J. Water Supply Res. Technol.* 62, 395. <http://dx.doi.org/10.2166/aqua.2013.080>.
- JORF, 2007. Ministerial Decree of the 11/01/2007 Concerning Quality and References Limits of Raw Waters, and Drinking Waters. IN FRENCH (Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine [WWW Document]). <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000465574>.
- Kanissery, R., Welsh, A., Sims, G., 2015. Effect of soil aeration and phosphate addition on the microbial bioavailability of carbon-14-glyphosate. *J. Environ. Qual.* 44, 137–144. <http://dx.doi.org/10.2134/jeq2014.08.0331>.
- Kjær, J., Ernssten, V., Jacobsen, O.H., Hansen, N., de Jonge, L.W., Olsen, P., 2011. Transport modes and pathways of the strongly sorbing pesticides glyphosate and pendimethalin through structured drained soils. *Chemosphere* 84, 471–479. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.03.029>.
- Klinger, J., Lang, M., Sacher, F., Brauch, H.-J., Maier, D., Worch, E., 1998. Formation of glyphosate and AMPA during ozonation of waters containing ethylenediaminetetra(methylene)phosphonic acid. *Ozone Sci. Eng.* 20, 99–110. <http://dx.doi.org/10.1080/01919519808547279>.
- Kolpin, D.W., Thurman, E.M., Lee, E.A., Meyer, M.T., Furlong, E.T., Glassmeyer, S.T., 2006. Urban contributions of glyphosate and its degradate AMPA to streams in the United States. *Sci. Total Environ.* 354, 191–197. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.028>.
- Kononova, S.V., Nesmeyanova, M.A., 2002. Phosphonates and their degradation by microorganisms. *Biochem. (Moscow)* <http://dx.doi.org/10.1023/A:1014409929875>.
- Kools, S.A.E., Van Koort, M., Van Gestel, C.A.M., Van Straalen, N.M., 2005. Glyphosate degradation as a soil health indicator for heavy metal polluted soils. *Soil Biol. Biochem.* 37, 1303–1307. <http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2004.11.026>.
- Kwiatkowska, M., Huras, B., Bukowska, B., 2014. The effect of metabolites and impurities of glyphosate on human erythrocytes (in vitro). *Pestic. Biochem. Physiol.* 109, 34–43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pestbp.2014.01.003>.
- La Jeunesse, I., La Amiot, A., Landry, D., Jadas-hecart, A., Communal, P., Ballouche, A., Vitrai, B., 2015. Transferts de pesticides dans un petit bassin versant viticole des coteaux du Layon: importance des pics lors du ruissellement. *Press. Univ. Rennes*, p. 235.
- Lesueur, C., Pfeffer, M., Fuerhacker, M., 2005. Photodegradation of phosphonates in water. *Chemosphere* 59, 685–691. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.049>.
- Li, H., Joshi, S.R., Jaisi, D.P., 2016. Degradation and isotope source tracking of glyphosate and aminomethylphosphonic acid. *J. Agric. Food Chem.* 64, 529–538. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jafc.5b04838>.
- Li, Q., Lambrechts, M.J., Zhang, Q., Liu, S., Ge, D., Yin, R., Xi, M., You, Z., 2013. Glyphosate and AMPA inhibit cancer cell growth through inhibiting intracellular glycine synthesis. *Drug Des. Devel. Ther.* 7, 635–643. <http://dx.doi.org/10.2147/DDDT.S49197>.
- Lindhardt, B., Abildtrup, C., Vosgerau, H., Olsen, P., Torp, S., Iversen, B.V., Jørgensen, J.O., Plauborg, F., Rasmussen, P., Gravesen, P., 2001. The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme, Site Characterization and Monitoring Design. Geological Survey of Denmark and Greenland.
- Lupi, L., Miglioranza, K.S.B., Aparicio, V.C., Marino, D., Bedmar, F., Wunderlin, D.A., 2015. Occurrence of glyphosate and AMPA in an agricultural watershed from the southeastern region of Argentina. *Sci. Total Environ.* 536, 687–694. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.090>.
- Mallat, E., Barceló, D., 1998. Analysis and degradation study of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in natural waters by means of polymeric and ion-exchange solid-phase extraction columns followed by ion chromatography—post-column derivatization with fluorescence detection. *J. Chromatogr. A* 823, 129–136. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00362-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00362-8).
- Mamy, L., Barriuso, E., Gabrielle, B., 2016. Glyphosate fate in soils when arriving in plant residues. *Chemosphere* 154, 425–433. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.104>.
- Mamy, L., Barriuso, E., Gabrielle, B., 2005. Environmental fate of herbicides trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrizone compared with that of glyphosate, a substitute broad spectrum herbicide for different glyphosate-resistant crops. *Pest Manag. Sci.* 61, 905–916. <http://dx.doi.org/10.1002/ps.1108>.
- Mañas, F., Peralta, L., Raviolo, J., Ovando, H.G., Weyers, A., Ugnia, L., Cid, M.G., Larriga, I., Gorla, N., 2009. Genotoxicity of glyphosate assessed by the comet assay and cytogenetic tests. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 28, 37–41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.etap.2009.02.001>.
- Manassero, A., Passalia, C., Negro, A.C.C., Cassano, A.E.E., Zalazar, C.S.S., 2010. Glyphosate degradation in water employing the H2O2/UVC process. *Water Res.* 44, 3875–3882. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.004>.
- Matys, S.V., Kuzmina, N.M., Laurinavichius, K.S., Nesmeyanova, M.A., 2004. Effect of environmental factors on degradation of the CP bond of methylphosphonate by *Escherichia coli* cells. *Process Biochem.* 39, 1063–1071. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00231-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00231-0).
- Mehrsheikh, A., Bleeke, M., Brosillon, S., Laplanche, A., Roche, P., 2006. Investigation of the mechanism of chlorination of glyphosate and glycine in water. *Water Res.* 40, 3003–3014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.027>.
- Mesnager, R., Moesch, C., Le grand, R., Lauthier, G., Spiroux de vendomois, J., Gress, S., Seralini, G., 2012. Glyphosate exposure in a Farmer's family. *Am. J. Hum. Genet.* 70, 1077–1088. <http://dx.doi.org/10.1086/340363>.
- Napoli, M., Cecchi, S., Zanchi, C.A., Orlandini, S., 2015. Leaching of glyphosate and aminomethylphosphonic acid through silty clay soil columns under outdoor conditions. *J. Environ. Qual.* <http://dx.doi.org/10.2134/jeq2015.02.0104>.
- NHMRC, 2016. Australian Drinking Water Guidelines 6, vol. 1 doi: 1864965118.
- Niemann, L., Sieke, C., Pfeil, R., Solecki, R., 2015. A critical review of glyphosate findings in human urine samples and comparison with the exposure of operators and consumers. *J. fur Verbraucherschutz und Leb* 10, 3–12. <http://dx.doi.org/10.1007/s00003-014-0927-3>.
- Norgaard, T., Moldrup, P., Ferré, T.P.A., Olsen, P., Rosenbom, A.E., de Jonge, L.W.W., Rosenbom, A.E., de Jonge, L.W.W., 2014. Leaching of glyphosate and aminomethylphosphonic acid from an agricultural field over a twelve-year period. *Vadose Zo. J.* 13 <http://dx.doi.org/10.2136/vzj2014.05.0054>.
- Nowack, B., 2004. Environmental chemistry of phosphonic acids. *Integr. Environ. Technol. Ser.* 147–173.
- Nowack, B., 2003. Environmental chemistry of phosphonates. *Water Res.* 37, 2533–2546. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00079-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00079-4).
- Nowack, B., 1997a. Determination of phosphonates in natural waters by ion-pair high performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A* 773 (1–2), 139–146.
- Nowack, B., 1997b. The behavior of phosphonates in wastewater treatment plants of Switzerland. *Water Res.* 32 (4), 1271–1279. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00338-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00338-2).
- Nowack, B., Stone, A.T., 2002. Homogeneous and heterogeneous oxidation of nitrotrismethylene phosphonic acid (NTMP) in the presence of manganese(II, III) and molecular oxygen. *J. Phys. Chem. B* 106, 6227–6233 doi: 10.1021/jp014293+.
- Obojska, A., Lejczak, B., 2003. Utilisation of structurally diverse organophosphonates by Streptomyces. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 62, 557–563. <http://dx.doi.org/10.1007/s00253-003-1281-z>.
- Okada, E., Costa, J.L., Bedmar, F., 2016. Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. *Geoderma* 263, 78–85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.09.009>.
- Ololade, I.A., Oladoja, N.A., Oloye, F.F., Alomaja, F., Akerele, D.D., Iwaye, J., Aikpokpodion, P., 2014. Sorption of glyphosate on soil components: the roles of metal oxides and organic materials. *Soil Sediment Contam* 23, 571–585. <http://dx.doi.org/10.1080/15320383.2014.846900>.
- Piel, S., Baurès, E., Thomas, O., 2012. Contribution to surface water contamination understanding by pesticides and pharmaceuticals, at a watershed scale. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 9, 4433–4451. <http://dx.doi.org/10.3390/ijerph9124433>.
- Poiger, T., Buerge, I.J., Bächli, A., Müller, M.D., Balmer, M.E., 2016. Occurrence of the herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in surface waters in Switzerland determined with on-line solid phase extraction LC-MS/MS. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1–9. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-7835-2>.
- PPDB, 2015. Aminomethylphosphonic Acid: Verified in September 2016 [WWW Document]. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/842.htm>.
- Rampazzo, N., Rampazzo Todorovic, G., Mentler, A., Blum, W.E.H.E.H., 2013. Adsorption of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in soils. *Int. Agro-physic* 27, 203–209. <http://dx.doi.org/10.2478/v10247-012-0086-7>.
- Ranwell, C.T., Kah, M., Johnson, P.D., 2014. Contribution of household herbicide usage to glyphosate and its degradate aminomethylphosphonic acid in surface water drains. *Pest Manag. Sci.* 70, 1823–1830. <http://dx.doi.org/10.1002/ps.3724>.
- Ronco, A.E., Marino, D.J.G., Abelando, M., Almada, P., Aparin, C.D., 2016. Water quality of the main tributaries of the Paran?? Basin: glyphosate and AMPA in surface water and bottom sediments. *Environ. Monit. Assess.* 188 <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-016-5457-0>.
- Schmidt, C.K., Raue, B., Brauch, H.-J., Sacher, F., 2013. Trace-level analysis of phosphonates in environmental waters by ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 94, 385–398. <http://dx.doi.org/10.1080/103067319.2013.831410>.
- Scribner, E.A., Battaglin, W.A., Gilliom, R.J.J., Meyer, M.T.T., 2007. Concentrations of glyphosate, its degradation product, aminomethylphosphonic acid, and glufosinate in ground- and surface-water, rainfall, and soil samples collected in the United States, 2001–06. *U.S. Geol. Surv. Investig. Rep.* 2007-5122 11.
- Sidoli, P., Baran, N., Angulo-Jaramillo, R., 2015. Glyphosate and AMPA adsorption in soils: laboratory experiments and pedotransfer rules. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-015-5796-5>.
- Simonsen, L., Fomsgaard, I.S., Svensmark, B., Spliid, N.H., 2008. Fate and availability of glyphosate and AMPA in agricultural soil. *J. Environ. Sci. Health B* 43, 365–375. <http://dx.doi.org/10.1080/10934520701795317>.
- Struger, J., Van Stempvoort, D.R.R., Brown, S.J.J., 2015. Sources of aminomethylphosphonic acid (AMPA) in urban and rural catchments in Ontario, Canada: glyphosate or phosphonates in wastewater? *Environ. Pollut.* 204, 289–297. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.03.038>.
- Studnik, H., Liebsch, S., Forlani, G., Wiecek, D., Kafarski, P., Lipok, J., 2015. Aminopolphosphonates - chemical features and practical uses, environmental durability and biodegradation. *N. Biotechnol.* 32, 1–6. <http://dx.doi.org/10.1016/>

- j.nbt.2014.06.007.
- Sviridov, A.V., Shushkova, T.V., Ermakova, I.T., Ivanova, E.V., Epiktetov, D.O., Leontievsky, A.A., 2015. Microbial degradation of glyphosate herbicides (review). *Appl. Biochem. Microbiol.* 51, 188–195. <http://dx.doi.org/10.1134/S0003683815020209>.
- Tang, T., Boenne, W., Desmet, N., Seuntjens, P., Bronders, J., van Griensven, A., 2015. Quantification and characterization of glyphosate use and loss in a residential area. *Sci. Total Environ.* 517, 207–214. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.040>.
- Todorovic-Rampazzo, G., Rampazzo, N., Mentler, A., Blum, W.E.H., Eder, A., Strauss, P., 2014. Influence of soil tillage and erosion on the dispersion of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in agricultural soils. *Int. Agrophysics* 28, 93–100. <http://dx.doi.org/10.2478/intag-2013-0031>.
- Torstenson, L., Börjesson, E., Stenström, J., 2005. Efficacy and fate of glyphosate on Swedish railway embankments. *Pest Manag. Sci.* 61, 881–886. <http://dx.doi.org/10.1002/ps.1106>.
- US EPA, 2016. *Table of Regulated Drinking Water Contaminants*.
- Van Stempvoort, D.R., Roy, J.W., Brown, S.J., Bickerton, G., 2014. Residues of the herbicide glyphosate in riparian groundwater in urban catchments. *Chemosphere* 95, 455–463. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.095>.
- Van Stempvoort, D.R., Spoelstra, J., Senger, N.D., Brown, S.J., Post, R., Struger, J., 2016. Glyphosate residues in rural groundwater, nottawasaga river watershed, Ontario, Canada. *Pest Manag. Sci.* <http://dx.doi.org/10.1002/ps.4218>.
- Vereecken, H., 2005. Mobility and leaching of glyphosate: a review. *Pest Manag. Sci.* 61, 1139–1151. <http://dx.doi.org/10.1002/ps.1122>.
- Wang, S., Seiwert, B., Kästner, M., Miltner, A., Schäffer, A., Reemtsma, T., Yang, Q., Nowak, K.M., 2016. (Bio)degradation of glyphosate in water-sediment microcosms – a stable isotope co-labeling approach. *Water Res.* 99, 91–100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.041>.
- WHO, 2011. *Guidelines for Drinking-water Quality*, fourth ed., p. 564. [http://dx.doi.org/10.1016/S1462-0758\(00\)00006-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1462-0758(00)00006-6).
- World Health Organisation, 2004. *Copper in Drinking-water Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.kjms.2011.05.002>.
- Yang, X., Wang, F., Bento, C.P.M., Meng, L., van Dam, R., Mol, H., Liu, G., Ritsema, C.J., Geissen, V., 2015a. Decay characteristics and erosion-related transport of glyphosate in Chinese loess soil under field conditions. *Sci. Total Environ.* 530–531, 87–95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.082>.
- Yang, X., Wang, F., Bento, C.P.M., Xue, S., Gai, L., van Dam, R., Mol, H., Ritsema, C.J., Geissen, V., 2015b. Short-term transport of glyphosate with erosion in Chinese loess soil—a flume experiment. *Sci. Total Environ.* 512–513, 406–414. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.071>.
- Zgheib, S., Moilleron, R., Chebbo, G., 2012. Priority pollutants in urban stormwater: Part 1 – case of separate storm sewers. *Water Res.* 46, 6683–6692. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.012>.
- Zhang, C., Hu, X., Luo, J., Wu, Z., Wang, L., Li, B., Wang, Y., Sun, G., 2015. Degradation dynamics of glyphosate in different types of citrus orchard soils in China. *Molecules* 20, 1161–1175. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules20011161>.

ANNEXE XVII. Publication 2

L'acide aminométhylphosphonique (AMPA) dans les eaux naturelles et les filières de traitement : origines, comportement et devenir

Aminomethylphosphonic acid (AMPA) in natural waters and water treatment processes: sources, behavior and fate

■ S. PIEL^{1*}, A. GRANDCOIN^{1,2}, E. BAURÈS²¹ Saur – Direction technique, recherche et développement – Maurepas² École des hautes études en santé publique (EHESP) – Rennes

Mots-clés :

Acide
aminométhylphosphonique
Glyphosate
Métabolite d'herbicides
Sources
Bassin versant

RÉSUMÉ

L'acide aminométhylphosphonique (AMPA) est le sous-produit de dégradation très répandu du glyphosate et des aminopolyphosphonates (phosphonates). L'utilisation massive de ces molécules conduit à l'omniprésence de l'AMPA dans l'environnement, et en particulier dans les eaux. L'objectif de cette revue de littérature est de résumer et de discuter les connaissances actuelles sur la formation, le transport, la persistance et la toxicité de l'AMPA dans l'environnement. Dans les sols agricoles, l'AMPA est concentré dans la couche arable et se dégrade lentement dans la plupart des sols. Il peut atteindre les eaux souterraines peu profondes, mais il est rarement retrouvé dans les eaux souterraines profondes. L'AMPA fortement adsorbé sur les particules des sols se retrouve dans les cours d'eau et les eaux de surface par ruissellement lors des événements pluvieux. Dans les zones urbaines, l'AMPA provient des aminophosphonates et du glyphosate présents dans les eaux usées et/ou les eaux pluviales selon la configuration du réseau (unitaire ou séparatif). Il est fréquemment quantifié dans le milieu récepteur en aval des stations d'épuration. Il peut être biologiquement dégradé dans les sols et les sédiments dans lesquels il a tendance à s'accumuler tandis que sa photodégradation est très limitée dans les eaux. L'AMPA aussi présent en suspension dans l'air et en quantité non négligeable peut être emporté par de fortes précipitations. Ainsi, l'AMPA provient principalement des lixiviats agricoles et des rejets d'eaux usées urbaines. La contribution domestique de l'AMPA via le glyphosate est négligeable alors que la contribution via les phosphonates reste peu renseignée. Enfin, il y a un manque critique de données épidémiologiques – en particulier sur l'exposition via l'eau – pour comprendre les effets toxicologiques de l'AMPA sur la santé humaine. Notons cependant que les stations de traitement d'eau potable permettent un abattement significatif de l'AMPA et cela même s'il n'existe pas de limite réglementaire spécifique pour les métabolites en général.

Keywords:

AminoMethylPhosphonic
acid
Glyphosate
Herbicide metabolite
Sources
Watershed

ABSTRACT

The widely occurring degradation product aminomethylphosphonic acid (AMPA) is a result of glyphosate and aminopolyphosphonates (phosphonates) degradation. Massive use of the parent compounds leads to the ubiquity of AMPA in the environment, and particularly in water. The purpose of this review is to summarize and discuss current insights into AMPA formation, transport, persistence and toxicity. In agricultural soils, AMPA is concentrated in the topsoil, and degrades slowly in most soils. It can reach shallow groundwater, but rarely managed to enter deep groundwater. AMPA is strongly adsorbed to soil particles and moves with the particles towards the stream in rainfall runoff. In urban areas, AMPA comes from phosphonates and glyphosate in wastewater and/or storm sewers according to the configuration of the network (combined or separative). It is commonly found at the outlets of Wastewater Treatment Plants (WWTP). Soils and Sediments tend to accumulate AMPA, where it may be biodegraded while limited photodegradation in waters exists. Airborne AMPA is not negligible, but does wash-out with heavy rainfall. AMPA is reported to be persistent and can be biologically degraded in soils and sediments. Thus AMPA mainly has its sources in agricultural leachates and urban wastewater effluents. The domestic contribution of AMPA via glyphosate is negligible while the contribution via phosphonates remains unclear. There is a critical lack of epidemiological data - especially on water exposure - to understand the toxicological effects, if any, of AMPA on humans. Fortunately, well operated water treatment plants remove a significant proportion of the AMPA from water, even though there are not sufficient regulatory limits for metabolites.

Introduction

L'acide aminométhylphosphonique (AMPA) est principalement retrouvé dans l'eau comme molécule de dégradation du glyphosate. Ces deux molécules sont la plupart du temps quantifiées conjointement dans les eaux superficielles. Mais dans certains cas particuliers,

des teneurs non négligeables en AMPA ont été mesurées sans présence, ou très faible, de glyphosate. En effet, des concentrations élevées peuvent être retrouvées en périodes estivales en aval de stations d'épuration urbaines dans un milieu récepteur à très faibles débits d'étiage ou en aval de laiteries.

À la suite de ces observations ponctuelles et mesures de concentrations élevées en AMPA dans certains cours d'eau bretons sans présence de glyphosate, l'origine de

* Auteur correspondant – Courriel : stephanie.piel@saur.com

l'AMPA a été remise en question par les scientifiques et différentes parties prenantes en charge du suivi de la qualité de l'eau.

Des travaux de recherche menés dans le cadre d'une thèse de doctorat sont en cours à l'École des hautes études en santé publique (EHESP) en collaboration avec la Saur. Ils portent sur les sous-produits de dégradation d'herbicides dans les eaux de surface du bassin versant de la Vilaine, leurs origines et leur saisonnalité, et dans les filières de traitement de potabilisation. L'AMPA est le principal composé étudié lors de cette thèse dont les résultats sont prévus pour 2019.

En premier lieu, il est apparu important de faire un point sur l'état des connaissances de l'AMPA dans les eaux à partir de la littérature scientifique existante. Ainsi, cet article présente les différentes origines de l'AMPA puis ses voies de transfert dans les milieux aquatiques :

- via la dégradation des phosphonates d'origine domestique/industrielle, utilisés dans les produits lessiviels et de nettoyage et parfois dans certains procédés de traitement de l'eau. La contamination des eaux de surface s'opère via le rejet des stations d'épuration;
- via la dégradation du glyphosate épandu en zone agricole et non agricole³, puis son ruissellement vers les eaux de surface. La contamination des eaux de surface s'opère dans ce cas de manière diffuse (surfaces agricoles) ou ponctuelle via le rejet des eaux pluviales dans le milieu récepteur.

Cette synthèse est une version traduite et remaniée d'une revue bibliographique publiée en anglais par les mêmes auteurs [GRANDCOIN *et al.*, 2017].

1. Source de l'AMPA

L'acide aminométhylphosphonique (AMPA) résulte de la dégradation du glyphosate (herbicide de la famille des aminophosphonates [COUTEUX et LEJEUNE, 2010]) et des phosphonates eux-mêmes et notamment les aminométhylène-polyphosphonates couramment utilisés dans les détergents [NOWACK, 2003]. L'utilisation massive de ces composés parents entraîne une omniprésence d'AMPA dans l'environnement et particulièrement dans les eaux.

1.1. Glyphosate

1.1.1. Origine agricole et non agricole

Le glyphosate est l'herbicide le plus utilisé dans le monde avec une production de 620 000 t en 2008

³ Les zones non agricoles, autrement appelées JEVI (jardins, espaces végétalisés et infrastructures) dans le plan Écophyto2.

[BØHN *et al.*, 2014], puis de 825 000 t en 2014 [BEN-BROOK, 2016].

Fortement utilisé en agriculture, il est également couramment utilisé pour le désherbage dans les zones non agricoles par des particuliers, des collectivités ou encore des professionnels. Ainsi, BOTTA *et al.* [2009] ont montré que la contamination du bassin de l'Orge (Essonne, affluent de la Seine en contexte très urbanisé) par le glyphosate était essentiellement d'origine urbaine (applications principales sur routes et voies ferrées). À noter que cette source non agricole devrait fortement diminuer du fait de son interdiction d'usage pour les collectivités depuis janvier 2017 et pour les particuliers à compter de janvier 2019 [JORF, 2015].

1.1.2. Devenir et voies de dégradation du glyphosate

La dégradation du glyphosate se fait selon deux voies de dégradation principales (biodégradation et photodégradation) (*figure 1*, [GRANDCOIN *et al.*, 2017]) et aboutit, d'une part, à la formation de l'AMPA et, d'autre part, à la formation de sarcosine et de glycine [BORGGAARD et GIMSING, 2008; AL-RAJAB et SCHIAVON, 2010; WANG *et al.*, 2016].

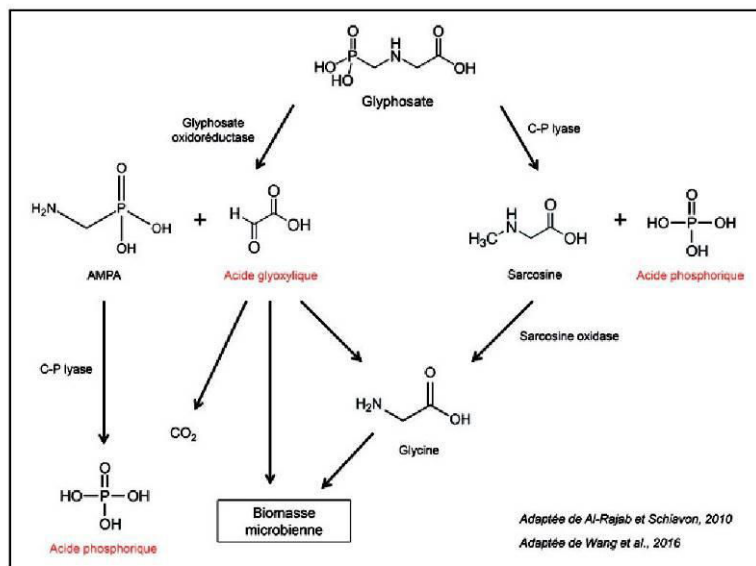
DUKE [2011] a montré que le glyphosate est déjà dégradé en AMPA dans les plantes. La présence d'AMPA dans les sols peut donc provenir aussi de l'incorporation et de la dégradation de résidus végétaux traités au glyphosate [MAMY *et al.*, 2016].

La dégradation du glyphosate dans les sols se fait essentiellement par voie microbienne [BORGGAARD et GIMSING, 2008]. L'état d'oxydoréduction du sol semble être un facteur important selon KANISSERY *et al.* [2015] qui ont montré que cette dégradation est plus rapide en conditions oxygènes qu'en conditions anoxiques. Ces auteurs confirment aussi l'importance de la microflore du sol dans la dégradation du glyphosate en AMPA, car ils n'ont observé aucune dégradation dans des sols stérilisés, quelles que soient les conditions d'oxygénation. WANG *et al.* [2016] ont étudié le devenir du glyphosate dans les systèmes aquatiques et ont montré le rôle majeur joué par les sédiments et leur microflore dans la biodégradation. La dégradation chimique et la photodégradation du glyphosate sont des voies mineures dans des conditions naturelles [MALLAT et BARCELÓ, 1998].

1.2. Les phosphonates

1.2.1. Origines industrielles et domestiques

Dans les pays industrialisés, les phosphonates sont couramment utilisés à la fois dans l'industrie et dans des applications domestiques (lessives, produits de nettoyage)

Figure 1. Principales voies de biodégradation du glyphosate dans l'environnement [GRANDCOIN *et al.*, 2017]

[NOWACK, 2003]. Ce sont principalement des aminométhylène-polyposphonates qui contiennent plusieurs groupes « acide phosphonique » et au moins un groupe « amine ». Les phosphonates sont connus des chimistes depuis le milieu du XIX^e siècle, mais c'est à partir des années 1950 que leur propriété principale de séquestration d'éléments métalliques a été vraiment exploitée par l'industrie. Ainsi, de nombreux composés ont été développés afin d'être utilisés comme agent détartrant, anticorrosif, retardateur de flamme, agent complexant dans le textile ou encore adoucisseur d'eau, et parfois comme agent *antifouling* des membranes dans le traitement de l'eau [NOWACK 2003 ; STUDNIK *et al.*, 2015]. Les principaux aminophosphonates consommés en Europe et aux États-Unis sont l'acide nitrilotris-méthylène-phosphonique (NTMP), l'acide diéthylène-triamine-penta-méthylène-phosphonique (DTPMP) et l'acide éthylène diamine-tétraméthylène-phosphonique (EDTMP) [GLEDHILL et FEJTEL, 1992].

Concernant la consommation d'aminophosphonates, NOWACK [2004] fait état d'une consommation annuelle européenne de 16 000 t en 1999 et mondiale de 56 000 t en 1998. Plus récemment, l'European Phosphonate Association indique une consommation européenne de 49 000 t/an et mondiale de 94 000 t/an en 2012, soit une augmentation de 200% en 14 ans en Europe [ROTT *et al.*, 2018].

Les aminophosphonates sont de plus en plus utilisés chaque année, notamment du fait de l'interdiction ou de la limitation dans certains pays de l'utilisation des phosphates (en France en 2007 et aux États-Unis en 2010; Parlement européen, 2012). En France, ces derniers ont uniquement été interdits dans les détergents textiles ménagers en mars 2007 (décret n°2007/491). Une limitation de la teneur en phosphore pour les détergents pour lave-vaisselle destinés aux particuliers a été fixée depuis le 1^{er} janvier 2017 selon le règlement UE n°259/2012 [JOUE, 2012]. Cependant, l'extension de l'interdiction pour tous les produits lessiviels prévue selon la loi de programmation n°2009/967 n'a pas abouti. Ainsi, les détergents à usage autre que le lavage du linge et de la vaisselle des particuliers ainsi que ceux à usage industriel ne sont donc pas concernés à ce jour en France et en Europe.

1.2.2. Devenir et voies de dégradation des aminophosphonates

Il existe peu d'information sur le devenir et le comportement des aminophosphonates dans l'environnement en raison du manque de méthode analytique sensible, spécifique et fiable pour leur détection dans les milieux naturels [LESUEUR *et al.*, 2005 ; ROTT *et al.*, 2018]. De plus, en raison de la forte liaison covalente C-P, la biodégradation des aminophosphonates dans l'environnement est difficile. Cela entraîne une persistance importante

dans les milieux aquatiques où ils ont tendance à s'accumuler [FORLANI *et al.*, 2011].

La principale voie de dégradation des aminophosphonates dans l'eau en conditions naturelles est la photodégradation [NOWACK, 2003] (figure 2, [GRANDCOIN *et al.*, 2017]). Cette voie de dégradation est renforcée en présence de fer et d'un pH acide. Selon JAWORSKA *et al.* [2002], l'AMPA est le principal sous-produit de dégradation des acides NTMP, EDTMP, DTPMP. En conditions expérimentales sous lampe UV dans un milieu aquatique, LESUEUR *et al.* [2005] ont montré que les aminophosphonates sont dégradés majoritairement en orthophosphates (93%) et dans une moindre mesure en AMPA (7%).

La biodégradation est une voie mineure. La faune microbienne utilise préférentiellement les phosphates comme source de phosphore. Par conséquent, les aminophosphonates sont peu biodégradés dans des conditions naturelles [NOWACK, 2003; HSIEH et WANNER, 2010]. Plusieurs micro-organismes ont cependant été identifiés comme étant capables d'utiliser des aminophosphonates comme seule source de phosphore (*Bacillus megaterium*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Agrobacterium radiobacter*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas stutzeri* et *Streptomyces morookaensis*) [KONONOVA et NESMEYANOVA, 2002; OBOJSKA et LEJCZAK, 2003; MATYS *et al.*, 2004]. Ainsi, FORLANI *et al.* [2011] ont utilisé avec succès des souches de spiruline (*Spirulina*) pour éliminer 50% des polyphosphonates dans des eaux usées; cependant, la dégradation est incomplète et les métabolites sont inconnus.

En conclusion de cette première partie, l'AMPA est un produit de dégradation (métabolite) du glyphosate et des aminophosphonates [NOWACK, 2003; WANG *et al.*, 2016]. Il provient principalement de la dégradation microbienne du glyphosate dans les sols [BORGGAARD et GIMSING, 2008] (figure 3, [GRANDCOIN *et al.*, 2017]) et de la photodégradation des aminophosphonates (EDTMP, HDTMP (acide hexane-diamine-tétraméthylène-phosphonique), DTPMP et NTMP) dans l'eau [LESUEUR *et al.*, 2005].

En conclusion de cette première partie, l'AMPA est un produit de dégradation (métabolite) du glyphosate et des aminophosphonates [NOWACK, 2003; WANG *et al.*, 2016]. Il provient principalement de la dégradation microbienne du glyphosate dans les sols [BORGGAARD et GIMSING, 2008] (figure 3, [GRANDCOIN *et al.*, 2017]) et de la photodégradation des aminophosphonates (EDTMP, HDTMP (acide hexane-diamine-tétraméthylène-phosphonique), DTPMP et NTMP) dans l'eau [LESUEUR *et al.*, 2005].

2. Voies de transfert et de contamination des eaux

2.1. Glyphosate et AMPA

Les principales sources de contamination des ressources en eau et des milieux aquatiques sont les eaux

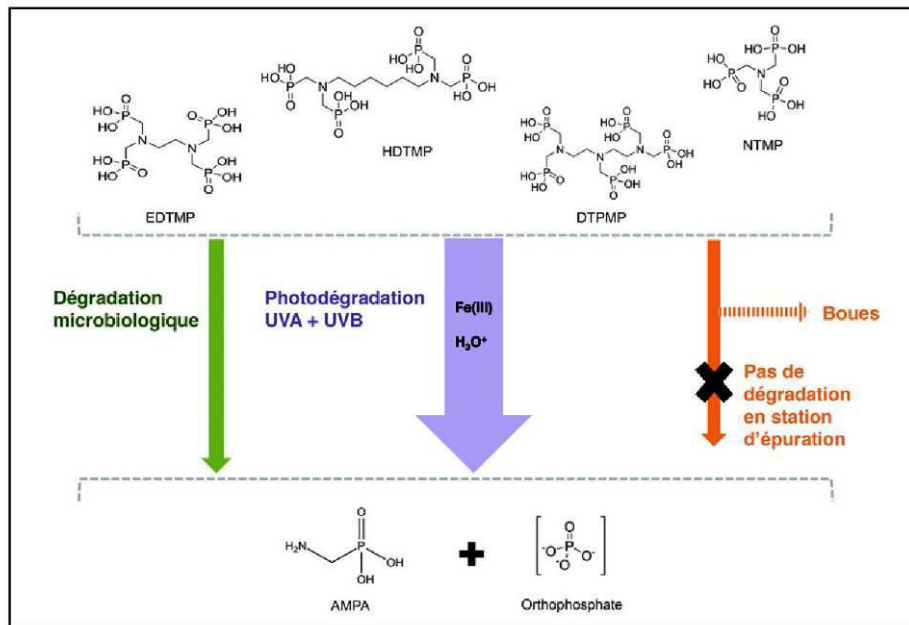


Figure 2. Voies de dégradation des aminophosphonates vers l'AMPA dans les eaux [GRANDCOIN *et al.*, 2017]

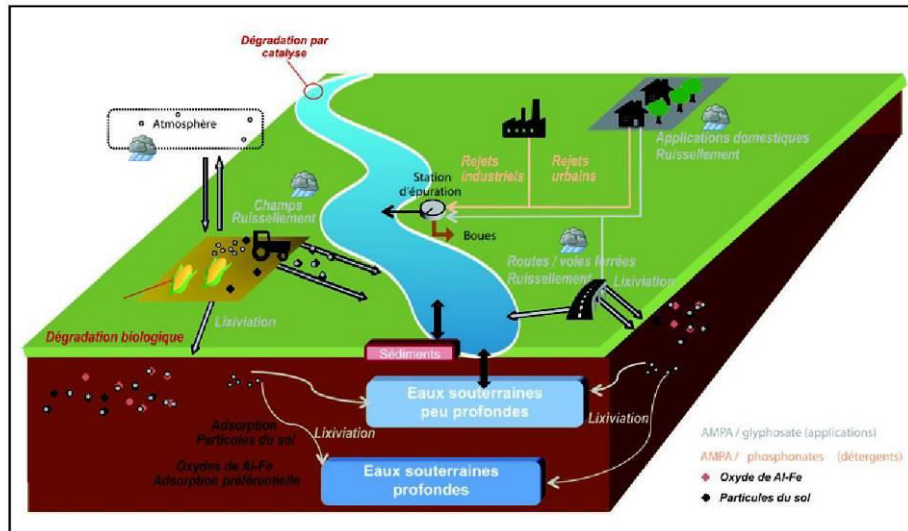


Figure 3. AMPA dans les eaux naturelles : sources (glyphosate et phosphonates), comportement et devenir environnemental [GRAND-COIN *et al.*, 2017]

de ruissellement en provenance des zones agricoles, des zones non agricoles ainsi que des rejets ponctuels d'eau pluviale. De plus, dans les zones agricoles, CHANG *et al.* [2011] ont également mesuré aux États-Unis des niveaux de concentration non négligeables de glyphosate et d'AMPA dans l'air et dans la pluie lors de deux périodes de culture. L'érosion éolienne et la pulvérisation sont les principales sources du transport du glyphosate et de l'AMPA dans l'atmosphère.

VAN STEMPOORT *et al.* [2016] ont montré que le glyphosate et l'AMPA sont relativement persistants dans les sols et peuvent atteindre les eaux souterraines peu profondes (eau de subsurface), y être stockés puis transférés dans les eaux de surface. Selon BERGSTRÖM *et al.* [2011], la lixiviation du glyphosate et de l'AMPA à travers le sol semble être un phénomène lent et mineur. De plus, les études réalisées tendent à montrer que le glyphosate et l'AMPA, présentant un fort coefficient de partage carbone organique/eau ($K_{oc} > 1\ 000\ L/kg$), sont peu mobiles à travers les sols, hormis dans certains contextes favorables tels que les sols pauvres en matière organique (MO) et en argiles. Ils sont stockés préférentiellement dans les couches superficielles du sol et ne contaminent pas ou peu les eaux souterraines. Ainsi, sur 1 171 échantillons d'eaux souterraines (802 sites) aux États-Unis, BATTAGLIN *et al.* [2014] détectent du glyphosate et de l'AMPA dans respectivement 5,8% et

14,3% des échantillons avec des concentrations maximales, sur l'échantillon total, de 2,03 et 4,88 $\mu g/L$ respectivement. L'AMPA est cependant plus mobile que le glyphosate et semble donc représenter une menace plus importante pour la qualité des eaux souterraines [VERECKEN, 2005; BORGGAARD et GIMSING, 2008].

Dans les sols agricoles et via les eaux de surface, le glyphosate et l'AMPA sont exportés par ruissellement ou transferts de subsurface surtout lors des précipitations à la suite d'un épandage. Le glyphosate et l'AMPA pouvant être fortement adsorbés sur les particules des sols, ils se retrouvent dans les phases dissoute et particulaire des eaux. L'ampleur de l'export glyphosate/AMPA va dépendre de l'intensité de l'épisode pluvieux et de la période de temps plus ou moins courte entre l'application des herbicides et l'épisode pluvieux [YANG *et al.*, 2015]. COUPE *et al.* [2012] ont observé de fortes concentrations en AMPA dans les eaux de surface directement corrélées avec les dates d'application d'herbicides. De cette étude, ils ont montré que les concentrations maximales d'AMPA dans les rivières apparaissaient avec les premiers ruissellements directement après l'application de glyphosate.

Enfin, plus récemment, des études ont été réalisées sur les origines urbaines du glyphosate dans les eaux de surface. Plusieurs auteurs ont montré que cet apport n'est pas négligeable lors d'épisodes pluvieux, notam-

ment HANKE *et al.* [2010] qui ont conclu que, sur un petit bassin versant en Suisse (25 km²), la zone urbaine via les rejets de stations d'épuration, les débordements de réseau unitaire et l'eau pluviale des réseaux séparatifs, représentait une contribution de 60% à la contamination de la rivière. KOLPIN *et al.* [2006] ont étudié les effluents de dix stations d'épuration aux États-Unis et ont montré que la fréquence de détection du glyphosate et de l'AMPA était multipliée par 2 dans le cours d'eau récepteur entre l'amont et l'aval des stations d'épuration.

Plusieurs critères peuvent influencer le transfert du glyphosate dans les eaux de surface avec notamment : la typologie des réseaux d'assainissement (unitaire/séparatif), l'occupation du tissu urbain (résidences, routes, voies de chemin de fer, parcs, etc.), ainsi que le type de traitement employé sur la/les stations d'épuration du bassin versant considéré.

Lorsque le réseau est séparatif (eaux de pluie séparées des eaux usées domestiques et industrielles), le réseau d'eau pluviale peut contribuer au transfert direct de glyphosate vers les eaux de surface lors d'événements pluvieux [BLANCHOU *et al.*, 2007; ZGHEIB *et al.*, 2012]. Le transfert du glyphosate dépend du type de surface sur laquelle est appliqué l'herbicide. En effet, BLANCHOU *et al.* [2007] ont montré grâce à des expérimentations à l'échelle du laboratoire que selon l'occupation du tissu urbain et donc le type de surface sur laquelle est appliqué le glyphosate, le coefficient de transfert peut varier de 1,2% pour un usage sur un sol nu ou recouvert de pelouse à 25% sur des surfaces imperméables telles que le goudron. Ainsi, sur le bassin de la Marne étudié, les contributions agricole et urbaine à la contamination des eaux de surface sont aussi importantes alors que les intrants sont plus élevés en zone agricole qu'en zone urbaine.

Concernant les usages uniquement domestiques de glyphosate, RAMWELL *et al.* [2014] et TANG *et al.* [2015] ont étudié la contamination des eaux de surface via le réseau d'eau pluviale dans de petites zones résidentielles urbaines (5,16 ha avec 148 maisons en Angleterre [RAMWELL *et al.*, 2014] et 9,5 ha avec 112 maisons en Belgique [TANG *et al.*, 2015]). Moins de 1% du glyphosate appliqué a été retrouvé dans le réseau d'eau pluviale, ce qui s'explique à nouveau par le type de surface (terrain enherbé, dalles bétons...) présentant une forte capacité de sorption du glyphosate et donc un faible potentiel de ruissellement. Ainsi, selon les auteurs, les zones résidentielles en Europe sont peu susceptibles de contribuer à la charge en glyphosate des eaux de surface.

Concernant les autres sources urbaines de glyphosate via le réseau d'eau pluviale, BOTTA *et al.* [2009] ont montré que, sur le bassin de l'Orge, le glyphosate est essentiellement d'origine urbaine et que les principales sources de contamination des eaux de surface étaient liées au désherbage des routes (surfaces imperméables) et des voies de chemin de fer (surfaces très bien drainées). Contrairement au glyphosate, BOTTA *et al.* [2009] ont montré que même si l'AMPA pouvait être détecté dans le réseau d'eau pluviale, son transfert vers les eaux de surface s'effectuait majoritairement via le rejet des stations d'épuration.

Quant au réseau unitaire, les eaux usées urbaines et industrielles ainsi que les eaux de pluie sont mélangées et dirigées vers les stations d'épuration. Dans ce cas, la contribution à la contamination des eaux naturelles par le glyphosate va dépendre de l'efficacité de la filière de traitement mise en œuvre sur la station d'épuration et du système de rejets employé. CHOUBERT *et al.* [2010 et 2011] ont montré que les traitements primaires et secondaires en zones urbaines (boues activées moyenne charge, boues activées à aération prolongée, biofiltre, bioréacteurs à membranes) et en zones agricoles (filtre planté à écoulements verticaux, biodisque) sont peu efficaces (rendement inférieur à 30%) pour l'élimination du glyphosate et de l'AMPA (phase dissoute). Dans certains cas, les rendements peuvent même être négatifs, notamment sur les procédés de boues activées, principalement à cause de la dégradation de précurseurs ou de formes conjuguées conduisant à la formation de glyphosate ou d'AMPA [BOTTA *et al.*, 2009; CHOUBERT *et al.*, 2011; COQUERY *et al.*, 2011]. Seuls les traitements tertiaires avancés tels que l'osmose inverse, l'ozonation et la filtration sur charbon actif permettent d'obtenir des rendements supérieurs à 70% pour le glyphosate et seulement la filtration sur charbon actif pour l'AMPA [CHOUBERT *et al.*, 2011; COQUERY *et al.*, 2011].

En tant que produit de dégradation, l'AMPA coexiste habituellement avec le glyphosate [APARICIO *et al.*, 2013; LUPI *et al.*, 2015]. Dans les travaux d'APARICIO *et al.* [2013] en Argentine, le glyphosate a été quantifié dans les sols agricoles cultivés (0 à 5 cm de profondeur) à des concentrations entre 35 et 1 502 µg/kg et l'AMPA à des concentrations entre 299 et 2 256 µg/kg. Dans les eaux de surface, le glyphosate et l'AMPA ont été analysés sur les phases dissoute (échantillon filtré, 0,45 µm) et particulaire. Dans la phase dissoute, respectivement 15% et 12% des échantillons contiennent du glyphosate et de l'AMPA. Dans la phase particulaire, 67% et 20% des échantillons contiennent du glyphosate et de l'AMPA.

Enfin, le glyphosate et l'AMPA ont été détectés respectivement dans 66% et 88,5% des échantillons de sédiments aquatiques (10 cm). Cette étude montre à nouveau l'importance de considérer l'ensemble des phases (dissoute, particulaire, sédimentaire...) pour interpréter les transferts dans leur globalité. De plus, une étude aux États-Unis, basée sur 3 732 échantillons d'eau (échantillon total) et de sédiments dans des contextes variés, a montré que le glyphosate est détecté sans AMPA dans seulement 2,3% des échantillons (eaux et sédiments) et que l'AMPA est détecté sans glyphosate dans 17,9% de ces échantillons [BATTAGLIN *et al.*, 2014].

2.2. Aminophosphonates et AMPA

Du fait de leurs utilisations domestiques et industrielles (dans les détergents), les aminophosphonates se retrouvent dans les réseaux d'assainissement et les stations d'épuration qu'elles soient uniquement urbaines, industrielles ou mixtes. Dans ses travaux, NOWAK [1997] énonce que les taux d'élimination des aminophosphonates retrouvés dans des effluents urbains ou mixtes (industries du textile, aéroport), lors de leur passage en station d'épuration biologique avec ou sans ajout de sels de fer ou d'aluminium sont d'au moins 70%. De plus, il a aussi montré que les aminophosphonates se concentrent dans les boues d'épuration (phénomène d'adsorption) plutôt que d'être dégradés [NOWACK, 1997]. Ses essais en laboratoire ont également démontré que les aminophosphonates n'étaient pas minéralisés lors de la digestion anaérobie des boues. Ainsi l'auteur mentionne que l'usage des boues, la fertilisation ou l'incinération, peut participer à la diffusion de ces molécules dans l'environnement et ainsi compléter le cycle de dégradation/transport de ces molécules et leurs métabolites dans les eaux naturelles. Cependant, les données concernant les performances des autres procédés de traitement rencontrés en station d'épuration ne sont pas disponibles dans la littérature.

Aux Pays-Bas, des chercheurs ont estimé la part d'AMPA ayant pour origine les aminophosphonates. D'après leurs calculs, environ 63 t d'AMPA provenant du glyphosate sont émises chaque année dans les eaux de surface tandis que 7 t proviennent des aminophosphonates, soit presque 10 fois moins. En revanche, les aminophosphonates contribuent à la production d'AMPA dans les eaux de surface tout au long de l'année, alors que l'AMPA issu du glyphosate devient majoritaire en été, période d'application prédominante [TRAAS et SMIT, 2003]. Dans les collecteurs d'eaux usées, BOTTA *et al.* [2009] ont également mis en évidence que l'augmentation des concentrations en AMPA était en concordance avec des activités domestiques (matin, début après-midi et soirée).

La contribution du glyphosate et/ou des aminophosphonates comme molécule-mère de l'AMPA va donc dépendre du contexte du bassin versant dans lequel il est recherché (des activités agricoles, urbaines et/ou industrielles, type de réseau d'assainissement et type de traitement/rejet mis en œuvre en station d'épuration), mais aussi de la saison et des conditions météorologiques.

En résumé de cette deuxième partie, cette revue de la littérature a permis de montrer que l'AMPA était quantifié dans les eaux de surface [SCRIBNER *et al.*, 2007 ; COUPE *et al.*, 2012], dans les sédiments [RONCO *et al.*, 2016] et dans les eaux souterraines peu profondes (moins de 2 m) [VAN STEMPVOORT *et al.*, 2014], mais peu souvent dans les eaux souterraines profondes [BATTAGLIN *et al.*, 2014]. Dans les sols agricoles, l'AMPA issu de la dégradation du glyphosate se concentre dans les couches supérieures et se dégrade lentement. Il est fortement adsorbé aux particules de sol et le transfert vers les eaux superficielles s'opère par érosion et ruissellement. Dans des zones urbaines, l'AMPA trouvé dans les eaux de surface provient des eaux pluviales (dégradation du glyphosate utilisé dans ces zones) et de la dégradation des aminophosphonates (produits lessiviels) présents dans les eaux usées en sortie de station d'épuration. Les données ont aussi permis de montrer que l'AMPA provient majoritairement du glyphosate. Toutefois, sa présence dans les eaux de surface peut être aussi ponctuellement d'origine urbaine et/ou industrielle. Cependant, STRUGER *et al.* [2015] soulignent l'incertitude concernant les proportions respectives des différentes sources d'AMPA (agricoles, industrielles et urbaines). BOTTA *et al.* [2009] ont montré que dans un cours d'eau recevant des effluents de station d'épuration, les sources d'AMPA varient en fonction des conditions hydroclimatiques. Ainsi, les aminophosphonates d'origines industrielles et domestiques constituent potentiellement des sources d'AMPA complémentaires de celle due à la dégradation du glyphosate.

3. Dégradation de l'AMPA

L'AMPA est considéré comme persistant au regard de ses propriétés physico-chimiques [PPDB, 2015], avec une demi-vie (DT50) dans les sols de 121 jours en conditions contrôlées (aérobie en laboratoire à 20 °C) et de 419 jours *in situ*. Mais sa dégradation dans l'environnement est actuellement peu documentée du fait d'un intérêt récent pour le devenir des métabolites de pesticides. D'après BENTO *et al.* [2016], la dégradation de l'AMPA est principalement un processus microbiologique régi par la température et l'humidité du sol – l'AMPA se

dégrade plus rapidement avec la chaleur et l'humidité. De même, il a été montré que ce temps de demi-vie peut évoluer entre 10 et 98 jours en fonction de la composition du sol et du taux de matière organique [MAMY *et al.*, 2005; SIMONSEN *et al.*, 2008; BERGSTRÖM *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2015]. DEGENHARDT *et al.* [2012] et IMFELD *et al.* [2013] ont étudié la dégradation de l'AMPA dans les zones humides, et sans préciser de valeur spécifique pour un temps de demi-vie (DT50), ces auteurs ont montré que l'AMPA était plus persistant que le glyphosate dans ces zones. RONCO *et al.* [2016] ont montré que l'AMPA a tendance à s'accumuler dans les sédiments de fond de rivières des bassins versants agricoles, où il peut être dégradé par la faune microbienne. Enfin, l'AMPA est actuellement décrit comme persistant et résistant à la dégradation dans des conditions naturelles [AL-RAJAB et SCHIAVON, 2010; IMFELD *et al.*, 2013], mais son devenir est peu ou pas étudié.

4. AMPA et préoccupations en matière de santé publique

Il n'existe pas de données épidémiologiques concernant l'exposition à l'AMPA contenu dans l'eau. Seules quelques données de toxicité pour les cellules humaines et animales, issues d'études *in vitro*, sont disponibles [CERDEIRA et DUKE, 2010]. À noter que, selon NIEMANN *et al.* [2015], il est peu probable que le glyphosate se dégrade en AMPA dans le corps humain. En conséquence, toute contamination en AMPA ne devrait pas être le résultat d'une exposition au glyphosate. En effet, NIEMANN *et al.* [2015] ont rapporté la présence de glyphosate dans des échantillons d'urine provenant d'Européens et d'Américains, sans corrélation particulière avec la présence d'AMPA, suggérant ainsi que l'AMPA a d'autres sources que la biodégradation du glyphosate. En revanche, il n'y a pas de données dans la littérature concernant la formation d'AMPA à partir de la dégradation des phosphonates dans le corps.

Concernant les effets de l'AMPA sur la santé, KWIATKOWSKA *et al.* [2014] ont montré que celui-ci induit des effets toxiques minimes sur les érythrocytes humains (*in vitro*). En ce qui concerne les lymphocytes humains, MAÑAS *et al.* [2009] ont trouvé que l'AMPA a des effets clastogènes sur l'ADN (lésions de l'ADN à la base de cassures chromosomiques), ou peut provoquer des dommages plus importants sur ce dernier en fonction des concentrations. Finalement, BENACHOUR et SÉRALINI [2009] ont montré que l'AMPA était à l'origine de dommages sur les cellules membranaires et pouvait occasionnellement provoquer la mort des cellules em-

bryonnaires ou néonatales. Aucune étude d'occurrence n'a été menée sur le sang en dehors des cas d'intoxication aiguë, dans lesquels l'AMPA peut atteindre 2,6 mg/mL de sang [HAN *et al.*, 2016].

En Europe, les composés anthropiques et autres polluants potentiels sont surveillés dans l'eau, conformément à la directive cadre « eau potable » de 1998. L'arrêté de 2007 issu de la directive stipule que les eaux brutes ne peuvent pas être utilisées pour produire de l'eau potable lorsque la concentration d'un pesticide (y compris les métabolites) dépasse 2 µg/L, ou si le total des pesticides (y compris les métabolites) dépasse 5 µg/L [JORF, 2007]. La réglementation impose également pour chaque composé dans l'eau potable une concentration inférieure à 0,1 µg/L et à 0,5 µg/L pour le total des pesticides analysés (y compris les métabolites). Dans les autres pays, les normes réglementaires concernant les pesticides, lorsqu'elles existent, sont moins strictes, particulièrement en Inde, en Australie, au Canada, et aux États-Unis. Dans ces pays, des seuils ont été établis pour les pesticides, individuellement, mais ne régulent pas les métabolites. À titre d'exemple, la concentration maximale admissible de glyphosate dans l'eau potable aux États-Unis est de 700 µg/L, 1 000 µg/L en Australie, 280 µg/L au Canada et est absente de la politique indienne. L'Organisation mondiale de la santé (OMS) en 2015 a déclaré le glyphosate « probablement cancérigène pour l'homme » [GUYTON *et al.*, 2015]. De plus, GUYTON *et al.* [2015] ont mentionné que l'AMPA peut induire un stress oxydatif entraînant une inflammation chronique et, partant de là, d'autres conséquences défavorables. Récemment, l'Agence européenne des produits chimiques a donné un avis opposé, n'a pas déclaré le glyphosate comme cancérigène pour l'homme ni mentionné l'AMPA. Les phosphonates ne sont pas mentionnés par l'OMS, ce qui est probablement dû à un manque d'études concernant leur comportement, toxicité et dégradation.

Pour l'alimentation en eau potable, les usines de traitement d'eau destinée à la consommation humaine permettent un abattement significatif de l'AMPA. Effectivement, étant donné que l'AMPA est trouvé fréquemment dans les ressources en eau, les usines de traitement doivent être en mesure de l'éliminer (la réglementation française exige de ne pas dépasser 0,1 µg/L). Même si l'élimination de l'AMPA est rarement documentée, quelques auteurs rapportent que l'élimination ou la dégradation de l'AMPA peut être réalisée par les procédés classiques de traitement tels que la filtration sur sable [JÖNSSON *et al.*, 2013] et la coagulation/floculation [HALL et CAMM, 2007]. En effet, l'AMPA

s'adsorbe sur les floccs créés lors de l'ajout de sel de fer ou d'aluminium et va ainsi être décanté ou filtré avec les particules en suspension. L'adsorption se fait par le groupement acide phosphonique dans sa forme phosphonate (anion) sur les hydroxydes de fer ou d'aluminium. Une simple désinfection par UV ne permet pas de supprimer l'AMPA dans l'eau potable [KLINGER *et al.*, 1998; BROSILLON *et al.*, 2006; ASSALIN *et al.*, 2010]. En revanche, la chloration à l'aide d'un acide hypochloreux (HOCl) avec un rapport molaire HOCl/herbicides supérieur à 2 permet une dégradation complète de 10^{-4} M de glyphosate à pH 7 pendant 24 h dans l'obscurité [BROSILLON *et al.*, 2006]. Ces conditions ont été utilisées pour représenter le temps de séjour de l'eau potable dans le réseau de distribution et suffisent à dégrader complètement le glyphosate en quelques secondes, les produits intermédiaires chlorés n'étant pas stables sont dégradés en petites molécules telles que le CO_2 , l'acide phosphorique, le nitrate, l'azote gazeux et le méthanediol, semblable à la dégradation des acides aminés. Des analyses en laboratoire ont montré que l'ozonation de 42,28 mg/L de glyphosate avec 14 mg/L d'ozone à pH 10 pendant 30 min élimine presque 100% des résidus, y compris l'AMPA. Néanmoins, avec un ajustement du pH à 6,5, la dégradation du glyphosate est incomplète et produit de l'AMPA [ASSALIN *et al.*, 2010]. Le site de réaction primaire du glyphosate par l'ozone est le groupe amine, qui est très réactif s'il n'est pas protoné, ce qui explique notamment l'efficacité variable de l'ozonation selon le pH. Les procédés d'oxydation avancés tels que le peroxyde d'oxygène (H_2O_2) couplé à une irradiation aux rayons UVC sont efficaces pour dégrader complètement 50 mg/L de glyphosate puis l'AMPA, avec un pH basique (7-10), une irradiation de 80 W et entre 2,2 et 5,9 mM de H_2O_2 pendant 5 h [MANASSERO *et al.*, 2010]. Les principaux produits de dégradation stables identifiés sont la glycine, le formaldéhyde, l'acide formique, le nitrate, l'ammonium et le phosphate. BESNAULT *et al.* [2015] ont montré qu'initialement la filtration sur charbon actif en grain (CAG) est efficace pour l'élimination de l'AMPA (> 90%). Cependant, à partir de 2,5 m³ d'eau traitée par kg de CAG, les performances du pilote diminuent de 70 à 30% et à moins de 30% au-delà de 16 m³/kg de CAG. Cette solution n'est donc pas viable pour ce type de substances présentant une forte solubilité dans l'eau (50 g/L à 25 °C, OKADA *et al.* [2019]) et un faible coefficient de partage octanol/eau ($\log K_{ow} = -1,63$, OKADA *et al.* [2019]) leur conférant un faible potentiel d'adsorption sur le charbon actif. L'ensemble de ces résultats montrent à quel point les procédés de traitement sont

sensibles et doivent être optimisés en fonction de la charge de polluants et du contexte initial.

Conclusion

La dégradation du glyphosate utilisé en agriculture est la source la plus connue et la plus étudiée. La dégradation des aminophosphonates, présents dans certains produits lessiviels et de nettoyage, ainsi que dans des réactifs utilisés pour le traitement des eaux industrielles, constitue également une source d'AMPA. Dans les zones urbaines et/ou industrielles, elle peut devenir importante (en aval de rejets des stations d'épuration, par exemple) et mériterait d'être mieux caractérisée.

En France, les proportions de chaque contribution, urbaine et agricole, pourraient évoluer. En effet, la contribution agricole serait susceptible de diminuer si l'interdiction de l'utilisation du glyphosate dans les prochaines décennies aboutit. En revanche, la consommation d'aminophosphonates ne cessant d'augmenter et la réglementation ne présentant actuellement aucune évolution, la contribution urbaine devrait augmenter. Ce qui ne sera pas le cas dans toute l'Europe puisque le sort contesté du glyphosate divise encore les États membres. En Amérique, dont les orientations réglementaires, sociétales et économiques semblent différer, Santé Canada maintient son approbation du glyphosate et la justice américaine révèle que les études concluent à son innocuité.

Le développement d'une méthode analytique des aminophosphonates, sensible, spécifique et fiable pour leur détection dans les différentes matrices, permettrait d'améliorer les connaissances sur la contribution de ces molécules à la contamination des milieux naturels.

Concernant le traitement des eaux usées, les traitements primaires et secondaires actuellement mis en œuvre ne permettent pas d'éliminer l'AMPA. De plus, l'efficacité des traitements tertiaires semble variable. Cependant, la littérature reste limitée sur ce sujet et une optimisation des conditions opératoires des traitements pourrait constituer de nouvelles recherches en eaux usées urbaines et industrielles. De plus, la prise en compte de ce type de substances est indispensable dans les nouvelles orientations en matière de rejets diffus, zones de rejets végétalisés en fort développement en France, ou encore pour la diversification de l'utilisation des eaux usées traitées pour l'irrigation. Enfin, la contribution d'autres systèmes, tels que l'assainissement non collectif (15 à 20% des installations françaises) ou les rejets par infiltration dans les sols (environ 10%), est encore mal identifiée.

Dans le cas des eaux potables, si la ressource est une eau de surface, une filière complète de traitement est déjà en place afin de faire face aux différents polluants, aussi bien en milieu rural qu'urbain. Et pour les ressources souterraines distribuées sans traitement (simplement une désinfection), le risque de contamination par l'AMPA à une concentration supérieure à la limite de 0,1 µg/L reste faible. Les bilans publiés par le Service de l'observation et des statistiques du ministère en charge de l'Écologie le confirment : seuls 1,2% des 1 950 points de prélèvements étaient concernés en métropole en 2009 [COMMISSARIAT GÉNÉRAL AU DÉVELOPPEMENT DURABLE, 2011]. En revanche, une mise en garde pourrait être portée dans les départements d'outre-mer, où la fréquence s'élève à 10%.

Finalement, l'ensemble des recherches permettent et permettront d'identifier les origines de l'AMPA et de ces précurseurs (industriels, particuliers, agricoles, plu-

viales...) afin de prioriser les actions à entreprendre pour une réduction de la pollution à la source. La sensibilisation de chaque contributeur et l'accompagnement aux changements de pratiques via la proposition de solutions de substitution ou de pratiques différentes respectueuses de l'environnement sont également à prendre en considération pour résoudre ce type de problématique environnementale et sanitaire.

Remerciements

Cette revue de la littérature a été réalisée avec le soutien de l'Association nationale de la recherche et de la technologie (ANRT) dans le cadre d'un contrat Cifre en partenariat avec la Saur et l'EHESP (Cifre 2015/116). Les auteurs tiennent aussi à remercier Josette Launay et Guillaume Pajot du Centre de ressources et d'expertise scientifique sur l'eau de Bretagne (CRESEB) pour leur contribution dans la rédaction de cet article.

Bibliographie

- AL-RAJAB A.J., SCHIAVON M. (2010) : « Degradation of 14C-glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in three agricultural soils ». *Journal of Environmental Sciences (China)*; 22(9) : 1374-80.
- APARICIO V.C., DE GERÓNIMO E., MARINO D., PRIMOST J., CARRIQUIRIBORDE P., COSTA J.L. (2013) : « Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins ». *Chemosphere*; 93(9) : 1866-73.
- ASSALIN M.R., DE MORAES S.G., QUEIROZ S.C., FERRACINI V.L., DURAN N. (2010) : « Studies on degradation of glyphosate by several oxidative chemical processes: ozonation, photolysis and heterogeneous photocatalysis ». *Journal of Environmental Science and Health, Part B*; 45(1) : 89-94.
- BATTAGLIN W.A., MEYER M.T., KUIVILA K.M., DIETZE J.E. (2014) : « Glyphosate and its degradation product AMPA occur frequently and widely in U.S. soils, surface water, groundwater, and precipitation ». *Journal of the American Water Resources Association*; 50(2) : 275-90.
- BENACHOUR N., SÉRALINI G. (2009) : « Glyphosate formulations induce apoptosis and necrosis in human umbilical, embryonic and placental cells ». *Chemical Research in Toxicology*; 22(1) : 97-105.
- BENBROOK C.M. (2016) : « Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally ». *Environmental Sciences Europe*; 28 : 3.
- BENTO C.P., YANG X., GORT G., XUE S., VAN DAM R., ZOMER P., MOL H.G.J., RITSEMA C.J., GEISSEN V. (2016) : « Persistence of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in loess soil under different combinations of temperature, soil moisture and light/darkness ». *Science of the Total Environment*; 572 : 301-11.
- BERGSTRÖM L., BÖRJESSON E., STENSTRÖM J. (2011) : « Laboratory and lysimeter studies of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a sand and a clay soil ». *Journal of Environmental Quality*; 40(1) : 98-108.
- BESNAULT S., MARTIN-RUELS S., BAIG S., HEINIGER B., ESPERANZA M., BUDZINSKI H., MIÉGE C., LE MENACH K., DHERRET L., ROUSSEL-GALLE A., COQUERY M. (2015) : « Évaluation technique, économique et environnementale de procédés de traitement complémentaires avancés pour l'élimination des micropolluants ». *Techniques Sciences Méthodes*; 3 : 67-83.
- BLANCHOU H., MOREAU-GUIGON E., FARRUGIA F., CHEVREUIL M., MOUCHEL J.M. (2007) : « Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed ». *Science of the Total Environment*; 375(1-3) : 168-79.
- BØHN T., CUHRA M., TRAAVIK T., SANDEN M., FAGAN J., PRIMICERIO R. (2014) : « Compositional differences in soybeans on the market: glyphosate accumulates in Roundup Ready GM soybeans ». *Food Chemistry*; 153 : 207-215.
- BORGGAARD O.K., GIMSING A.L. (2008) : « Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review ». *Pest Management Science*; 64(4) : 441-56.
- BOTTA F., LAVISON G., COUTURIER G., ALLIOT F., MOREAU-GUIGON E., FAUCHON N., GUERY B., CHEVREUIL M., BLANCHOU H. (2009) : « Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage systems ». *Chemosphere*; 77(1) : 133-9.
- BROSILLON S., WOLBERT D., LEMASLE M., ROCHE P., MEHRSHIKH A. (2006) : « Chlorination kinetics of glyphosate and its by-products: modeling approach ». *Water Research*; 40(11) : 2113-24.
- CERDEIRA L., DUKE S.O. (2010) : « Effects of glyphosate-resistant crop cultivation on soil and water quality ». *GM Crops*; 1(1) : 16-24.
- CHANG F.C., SIMCI, M.F., CAPEL P.D. (2011) : « Occurrence and fate of the herbicide glyphosate and its degradate ami-

- nomethylphosphonic acid in the atmosphere ». *Environmental Toxicology and Chemistry*; 30(3) : 548-55.
- CHOUBERT J.-M., MARTIN-RUEL S., ESPERANZA M., BUDZINSKI H., MIEGE C., LAGARRIGUE C., COQUERY M. (2010) : « Limiting the emissions of micro-pollutants : what efficiency can we expect from wastewater treatment plants? ». *Water Science and Technology*; 63(1) : 57-65.
- CHOUBERT J.-M., MARTIN-RUEL S., BUDZINSKI H., MIEGE C., ESPERANZA M., LAGARRIGUE C., COQUERY M. (2011) : « Évaluer les rendements des stations d'épuration. Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées ». *Techniques Sciences Méthodes*; 1-2 : 44-62.
- COMMISSARIAT GÉNÉRAL AU DÉVELOPPEMENT DURABLE - SERVICE DE L'OBSERVATION ET DES STATISTIQUES (2011) : « Bilan de présence des micropolluants dans les milieux aquatiques continentaux, période 2007-2009 ». *Études & Documents*; n°54 - octobre 2011.
- COQUERY M., POMIES M., MARTIN-RUEL S., BUDZINSKI H., MIEGE C., ESPERANZA M., CHOUBERT J.-M. (2011) : « Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées - Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux ». *Techniques Sciences Méthodes*; 1-2 : 25-43.
- COUPE R.H., KALKHOFF S.J., CAPEL P.D., GREGOIRE C. (2012) : « Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of agricultural basins ». *Pest Management Science*; 68(1) : 16-30.
- COUTEUX A., LEJEUNE V. (2010) : *Index phytosanitaire ACTA 2011*. 47^e éd. Flers (61) : ACTA Éditions. 900 p.
- DEGENHARDT D., CESSNA A.J., RAINA R., FARENHORST A., PENNOCK D.J. (2012) : « Dissipation of six acid herbicides in water and sediment of two Canadian prairie wetlands ». *Environmental Toxicology and Chemistry*; 30(9) : 1982-9.
- DUKE S.O. (2011) : « Glyphosate degradation in glyphosate-resistant and -susceptible crops and weeds ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry*; 59(11) : 5835-41.
- FORLANI G., PREARO V., WIECZOREK D., KAFARSKI P., LIPOK J. (2011) : « Phosphonate degradation by *Spirulina* strains: cyanobacterial biofilters for the removal of anticorrosive polyphosphonates from wastewater ». *Enzyme and Microbial Technology*; 48(3) : 299-305.
- GLEDHILL W.E., FEJTEL T.C. (1992) : « Environmental properties and safety assessment of organic phosphonates used for detergent and water treatment application ». In : Hutzinger O., ed., *The handbook of environmental chemistry*. Vol. 3, part. F : *Detergents*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 414 p.
- GRANDCOIN A., PIEL S., BAURÈS E. (2017) : « AminoMethyl-Phosphonic Acid (AMPA) in natural waters: Its sources, behavior and environmental fate ». *Water Research*; 117 : 187-97.
- GUYTON K.Z., LOOMIS D., GROSSE Y., EL GHISSASSI F., BENBRAHIM-TALLAA L., GUHA N., SCOCCIANTI C., MATTOCK H., STRAIF K., BLAIR A., FRITSCHI L., MCLAUGHLIN J., SERGI C.M., CALAF G.M., LE CURIEUX F., BALDI I., FORASTIERE F., KROMHOUT H., MANNETJE A., RODRIGUEZ T., EGEHY P., JAHNKE G.D., JAMESON C.W., MARTIN M.T., ROSS M.K., RUSYN I., ZEISE L. (2015) : « Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate ». *Lancet Oncology*; 16(5) : 490-1.
- HALL T., CAMM R. (2007) : *Removal of glyphosate by water treatment*. Final Report. no. UC7374. Blagrove, Swindon (England) : WRc plc.
- HAN J., MOON H., HONG Y., SONGHEE Y., JOON JEONG W., LEE K.S., CHUNG H. (2016) : « Determination of glyphosate and its metabolite in emergency room in Korea ». *Forensic Science International*; 265 : 41-6.
- HANKE I., WITTMER I., BISCHOFBERGER S., STAMM C., SINGER H. (2010) : « Relevance of urban glyphosate use for surface water quality ». *Chemosphere*; 81(3) : 422-9.
- HSIEH Y.-J., WANNER B.L. (2010) : « Global regulation by the seven-component Pi signaling system ». *Current Opinion in Microbiology*; 13(2) : 198-203.
- IMFELD G., LEFRANCO M., MAILLARD E., PAYRAUDEAU S. (2013) : « Transport and attenuation of dissolved glyphosate and AMPA in a stormwater wetland ». *Chemosphere*; 90(4) : 1333-9.
- JAWORSKA J., VAN GENDEREN-TAKKEN H., HANSTVEIT A., VAN DE PLASSCHE E., FEJTEL T. (2002) : « Environmental risk assessment of phosphonates, used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands ». *Chemosphere*; 47(6) : 655-65.
- JÖNSSON J., CAMM R., HALL T. (2013) : « Removal and degradation of glyphosate in water treatment: a review ». *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*; 62(7) : 395-408.
- JORF (JOURNAL OFFICIEL DE LA RÉPUBLIQUE FRANÇAISE) (2007) : Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine.
- JORF (JOURNAL OFFICIEL DE LA RÉPUBLIQUE FRANÇAISE) (2015) : Loi n°2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte.
- JOUE (JOURNAL OFFICIEL DE L'UNION EUROPÉENNE) du 30 mars 2012. Règlement (UE) n°259/2012 du Parlement européen et du Conseil du 14 mars 2012 modifiant le règlement (CE) n°648/2004 en ce qui concerne l'utilisation des phosphates et autres composés du phosphore dans les détergents textiles destinés aux consommateurs et les détergents pour lave-vaisselle automatiques destinés aux consommateurs. p. 16-21.
- KANISSERY R., WELSH A., SIMS G. (2015) : « Effect of soil aeration and phosphate addition on the microbial bioavailability of carbon-14-glyphosate ». *Journal of Environmental Quality*; 44(1) : 137-44.
- KLINGER J., LANG M., SACHER F., BRAUCH H.-J., MAIER D., WORCH E. (1998) : « Formation of glyphosate and AMPA during ozonation of waters containing ethylenediaminetetra(methylenephosphonic acid) ». *Ozone: Science & Engineering*; 20(2) : 99-110.
- KOLPIN D.W., THURMAN E.M., LEE E.A., MEYER M.T., FURLONG E.T., GLASSMEYER S.T. (2006) : « Urban contributions of glyphosate and its degradate AMPA to streams in the United States ». *Science of the Total Environment*; 354(2-3) : 191-7.
- KONONOVA S.V., NESMEYANOVA M.A. (2002) : « Phosphonates and their degradation by microorganisms ». *Biochemistry (Moscow)*; 67(2) : 184-95.
- KWIATKOWSKA M., HURAS B., BUKOWSKA B. (2014) : « The effect of metabolites and impurities of glyphosate on human erythrocytes (in vitro) ». *Pesticide Biochemistry and Physiology*; 109 : 34-43.
- LESUEUR C., PFEFFER M., FÜRHACKER M. (2005) : « Photodegradation of phosphonates in water ». *Chemosphere*; 59(5) : 685-91.
- LUPI L., MIGLIORANZA K.S.B., APARICIO V.C., MARINO D., BEDMAR F., WUNDERLIN D.A. (2015) : « Occurrence of glyphosate and AMPA in an agricultural watershed from the sou-

- theastern region of Argentina ». *Science of the Total Environment*; 536 : 687-94.
- MALLAT E., BARCELÓ D. (1998) : « Analysis and degradation study of glyphosate and of aminomethylphosphonic acid in natural waters by means of polymeric and ion-exchange solid-phase extraction columns followed by ion chromatography-post-column derivatization with fluorescence detection ». *Journal of Chromatography A*; 823(1-2) : 129-36.
- MAMY L., BARRIUSO E., GABRIELLE B. (2005) : « Environmental fate of herbicides trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione compared with that of glyphosate, a substitute broad spectrum herbicide for different glyphosate-resistant crops ». *Pest Management Science*; 61(9) : 905-16.
- MAMY L., BARRIUSO E., GABRIELLE B. (2016) : « Glyphosate fate in soils when arriving in plant residues ». *Chemosphere*; 154 : 425-33.
- MAÑAS F., PERALTA L., RAVIOLLO J., OVANDO H.G., WEYERS A., UGNIA L., CID M.G., LARRIPA I., GORLA N. (2009) : « Genotoxicity of glyphosate assessed by the comet assay and cytogenetic tests ». *Environmental Toxicology and Pharmacology*; 28(1) : 37-41.
- MANASSERO A., PASSALIA C., NEGRO A.C., CASSANO A.E., ZALAZAR C.S. (2010) : « Glyphosate degradation in water employing the H₂O₂/UVC process ». *Water Research*; 44(13) : 3875-82.
- MATYS S.V., KUZMINA N.M., LAURINAVICHUS K.S., NESMEYANOVA M.A. (2004) : « Effect of environmental factors on degradation of the CP bond of methylphosphonate by *Escherichia coli* cells ». *Process Biochemistry*; 39(9) : 1063-71.
- NIEMANN L., SIEKE C., PFEIL R., SOLECKI R. (2015) : « A critical review of glyphosate findings in human urine samples and comparison with the exposure of operators and consumers ». *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit*; 10(1) : 3-12.
- NOWACK B. (1997) : « Determination of phosphonates in natural waters by ion-pair high-performance liquid chromatography ». *Journal of Chromatography A*; 773(1-2) : 139-46.
- NOWACK B. (2003) : « Environmental chemistry of phosphonates ». *Water Research*; 37(11) : 2533-46.
- NOWACK B. (2004) : « Environmental chemistry of phosphonic acids ». In : Valsami-Jones E., ed. *Phosphorus in environmental technologies: principles and applications*. IWA Publishing, p. 147-73.
- OBOJSKA A., LEJCZAK B. (2003) : « Utilisation of structurally diverse organophosphonates by *Streptomyces* ». *Applied Microbiology and Biotechnology*; 62(5-6) : 557-63.
- OKADA E., COGGAN T., ANUMOL T., CLARKE B., ALLINSON G. (2019) : « A simple and rapid direct injection method for the determination of glyphosate and AMPA in environmental water samples ». *Analytical and Bioanalytical Chemistry*; 411(3) : 715-24.
- PPDB (PESTICIDE PROPERTIES DATABASE) (2015) : *Aminomethylphosphonic Acid*. Disponible en ligne : <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/842.htm>
- RAMWELL C.T., KAH M., JOHNSON P.D. (2014) : « Contribution of household herbicide usage to glyphosate and its degradate aminomethylphosphonic acid in surface water drains ». *Pest Management Science*; 70(12) : 1823-30.
- RONCO A.E., MARINO D.J., ABELANDO M., ALMADA P., APARTIN C.D. (2016) : « Water quality of the main tributaries of the Paraná Basin: glyphosate and AMPA in surface water and bottom sediments ». *Environmental Monitoring and Assessment*; 188(8) : 458.
- ROTT E., STEINMETZ H., METZGER J.W. (2018) : « Organophosphonates: A review on environmental relevance, biodegradability and removal in wastewater treatment plants ». *Science of the Total Environment*; 615 : 1176-91.
- SCRIBNER E.A., BATTAGLIN W.A., GILLIOM R.J., MEYER M.T. (2007) : *Concentrations of glyphosate, its degradation product, aminomethylphosphonic acid, and glufosinate in ground- and surface-water, rainfall, and soil samples collected in the United States, 2001-06*. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2007-5122, 111 p.
- SIMONSEN L., FOMSGAARD I.S., SVENSMARK B., SPLUID N.H. (2008) : « Fate and availability of glyphosate and AMPA in agricultural soil ». *Journal of Environmental Science and Health, Part B*; 43(5) : 365-75.
- STRUGER J., VAN STEMPVOORT D.R., BROWN S.J. (2015) : « Sources of aminomethylphosphonic acid (AMPA) in urban and rural catchments in Ontario, Canada: glyphosate or phosphonates in wastewater? ». *Environmental Pollution*; 204 : 289-97.
- STUDNIK H., LIEBSCH S., FORLANI G., WIECZOREK D., KAFARSKI P., LIPOK J. (2015) : « Aminopolyphosphonates - chemical features and practical uses, environmental durability and biodegradation ». *New Biotechnology*; 32(1) : 1-6.
- TANG T., BOËNNE W., DESMET N., SEUNTJENS P., BRONDERS J., VAN GRIENSVEN A. (2015) : « Quantification and characterization of glyphosate use and loss in a residential area ». *Science of the Total Environment*; 517 : 207-14.
- TRAAS T.P., SMIT C.E. (2003) : *Environmental risk limits for aminomethylphosphonic acid (AMPA)*. RIVM report 601501018/2003, 23 p.
- VAN STEMPVOORT D.R., ROY J.W., BROWN S.J., BICKERTON G. (2014) : « Residues of the herbicide glyphosate in riparian groundwater in urban catchments ». *Chemosphere*, 95 : 455-63.
- VAN STEMPVOORT D.R., SPOELSTRA J., SENGER N.D., BROWN S.J., POST R., STRUGER J. (2016) : « Glyphosate residues in rural groundwater, Nottawasaga River watershed, Ontario, Canada ». *Pest Management Science*; 72(10) : 1862-72.
- VEREECKEN, H. (2005) : « Mobility and leaching of glyphosate: a review ». *Pest Management Science*; 61(12) : 1139-1151.
- WANG S., SEIWERT B., KÄSTNER M., MILTNER A., SCHÄFFER A., REEMTSMA T., YANG Q., NOWAK K.M. (2016) : « (Bio)degradation of glyphosate in water-sediment microcosms - A stable isotope co-labeling approach ». *Water Research*; 99 : 91-100.
- YANG X., WANG F., BENTO C.P.M., XUE S., GAI L., VAN DAM R., MOL H., RITSEMA C.J., GEISSEN V. (2015) : « Short-term transport of glyphosate with erosion in Chinese loess soil - a flume experiment ». *Science of the Total Environment*; 512-513 : 406-14.
- ZGHEIB S., MOILLERON R., CHEBBO G. (2012) : « Priority pollutants in urban stormwater: Part 1 - Case of separate storm sewers ». *Water Research*; 46(20) : 6683-92.
- ZHANG C., HU X., LUO J., WU Z., WANG L., LI B., WANG Y., SUN G. (2015) : « Degradation dynamics of glyphosate in different types of citrus orchard soils in China ». *Molecules*; 20(1) : 1161-1175.

ANNEXE XVIII. **Tableaux de résultats**

Annexes

C1																		
PRECAMPAGNE 26/27 Juillet 2016																		
Analyses	EN0	EN1	EN4	EN5	EN6	EN7	EN8	EN9	EN10	EN11	EN12	EN13	EB SF	LI2	LI3	LI4	LI MEL	LI TRT
pH	7.61	7.91	7.65	7.91	7.79	7.54	7.39	7.69	7.54	8.34	8.91	8.98	7.84					
O2 mg/L	8.51	8.87	7.20	8.18	8.00	6.78	5.88	8.17	6.67	9.61	10.58	10.31	7.45					
O2 % sat	86.1	99.53	83.02	93.09	93.40	76.27	68.71	98.06	78.69	114.87	126.68	124.73	89.68					
T (°C)	15.9	21.00	22.36	21.68	23.00	21.08	23.06	24.51	23.58	24.27	24.36	24.94	24.65					
fDOM RFU	26.4	28.11	57.29	31.86	36.08	30.55	33.31	29.30	23.99	28.31	28.69	28.20	30.50					
fDOM QSU	82.3	87.53	178.69	99.28	112.44	95.18	103.81	91.25	74.67	88.16	89.38	87.84	95.01					
Conduc (µS/cm)	293	448	469	599	477	471	477	397	328	363	360	360	333					
Chlorophylle A (µg/L)	3.98	9.06	7.02	27.87	2.30	20.46	3.13	8.12	3.17	11.19	13.07	11.90	10.59					
Turbi (NFU)	8.1	4.4	6.1	5.8	4.3	10.5	5.8	10.0	3.3	6.7	5.5	3.5	9.3					
Q d-1	0.059	2.060	2.943	0.247	3.190	0.470	3.660	3.708	3.880	7.588	0.002	7.590	7.590					
Q d (m3/s) (jour du prlvmt)	0.067	2.270	3.081	0.243	3.324	0.446	3.770	10.788	1.510	12.298	0.002	12.300	12.300	0.008	0.023	0.020	0.051	0.051
Q d+1	0.069	1.720	3.300	0.260	3.560	0.460	4.020	6.847	1.800	8.647	0.003	8.650	8.650					
NH4 (mg/L NH4)	0.021	0.026	0.185	0.009	0.135	0.017	0.156	0.050	0.009	<0.03	0.040	0.050	0.040	0.141	0.334	1.692	0.766	
NK (mg/L)	0.80	0.80	1.10	1.20	0.80	0.90	0.90	0.90	1.40	0.80	1.00	0.90	1.00	0.50	0.50	1.70	0.70	
COD (mg/L)	4.30	6.00	6.20	6.30	6.10	6.00	6.00	6.30	5.10	5.90	6.10	6.00	7.10	2.20	1.80	1.70	1.80	
COT (mg/L)	4.90	6.40	6.90	7.30	6.40	6.80	7.10	6.50	5.20	6.10	6.40	6.50	7.60	2.20	1.80	1.70	1.80	
COP (mg/L)	0.60	0.40	0.70	1.00	0.30	0.80	1.10	0.20	0.10	0.20	0.30	0.50	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N organique	0.779	0.774	0.915	1.191	0.665	0.883	0.744	0.85	1.391	0.80	0.96	0.85	0.96	0.359	0.166	0.008	-0.066	0
MES (mg/L)	8.00	8.00	8.00	8.00	7.00	13.00	6.00	12.00	7.00	10.00	7.00	7.00	6.00	<2	<2	<2	<2	
Nitrate (mg NO3/L)	20.44	10.00	7.87	8.14	7.31	8.94	8.05	9.3	17.00	11.60	11.60	12.10	15.20	0.45	0.22	0.50	0.47	
Nitrite (mg NO2/L)	0.03	0.06	0.11	0.07	0.06	0.02	0.05	0.05	0.07	0.07	0.08	0.08	0.18	<0.02	<0.02	<0.02	0.06	
Orthophosphate (mg PO4/L)	0.10	0.19	0.31	0.20	0.27	0.42	0.35	0.13	0.09	<0.04	<0.04	<0.04	0.07	<0.04	0.04	<0.04	<0.04	
Phosphore total (mg P2O5/L)	0.24	0.34	0.45	0.43	0.42	0.57	0.42	0.32	0.49	0.19	0.18	0.19	0.23	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	
Diuron					0.02	0.02	0.02									0.05	0.02	
DCPMU																		
3,4 Dichloro aniline																		
DCPU																		
Alachlore																		
Alachlore ESA	0.19	0.07	0.06	0.07	0.06	0.05	0.05	0.04	0.26	0.09	0.07	0.09	0.08	0.02	0.02	0.03	0.02	
Alachlore OXA																		
Metazachlore																		
Metazachlore ESA	0.08	0.06	0.05	0.10	0.05	0.08	0.05	0.06	0.15	0.09	0.07	0.08	0.08	0.02	0.02	0.02	0.02	
Metazachlore OXA																		
Metolachlore			0.03				0.06		0.05	0.04	0.05	0.06	0.06	0.17				
Metolachlore ESA	0.84	0.26	0.19	0.14	0.20	0.37	0.16	0.21	0.78	0.31	0.24	0.31	0.37	0.03	0.02	0.03	0.02	
Metolachlore OXA	0.03	0.07	0.06	0.03	0.07	0.23	0.07	0.10	0.06	0.11	0.09	0.10	0.17	0.02		0.02		
Glyphosate	0.08					0.17	0.08		0.08									
AMPA	0.23	0.40	2.10	0.92	0.98	0.65	1.12	0.64	0.24	0.48	0.32	0.47	0.36					

Note: toutes les concentrations des micropolluants sont exprimées en µg/L

Annexes

C2																			
CAMPAGNE D'ETIAGE 27/28 septembre 2016																			
Analyses	EN0	EN1	EN4	EN5	EN6	EN7	EN8	EN9	EN10	EN11	EN12	EN13	ET sf	EB sf	LI TRT	LI2	LI3	LI4	LI MEL
pH	7.10	8.31	8.04	8.50	8.23	8.04	8.25	8.77	8.35	8.05	8.18	8.39	8.05	8.08		7.77	7.57	7.57	
O2 mg/L	9.25	8.96	7.91	10.42	7.65	4.55	6.68	7.19	6.90	6.64	7.03	8.71	8.45	6.148		5.15	5.71	4.24	
O2 % sat	93.10	92.6	85.10	108.00	81.74	46.45	70.74	77.42	74.19	72.26	76.40	95.34	93.81	69.08		48.67	56.40	40.31	
T (°C)	15.70	16.86	18.81	17.00	18.44	16.29	18.069	18.85	18.78	19.30	19.32	19.69	20.37	21.02		12.51	14.73	13.06	
fDOM RFU	-	29.28	41.00	38.04	41.78	36.24	42.04	34.03	24.88	29.96	31.08	30.57	0	27.24		3.59	6.16	0.00	
fDOM QSU	-	91.21	127.83	118.59	130.27	112.94	131.06	106.06	77.46	93.35	96.83	95.25	0	84.82		10.97	18.98	0.00	
Conduc (µS/cm)	-	440	517	909	524	591	503	478	393	448	446	442	654	450		425	404	477	
Chlorophylle A (µg/L)	-	5.88	14.81	84.00	4.24	3.86	1.04	7.33	4.91	4.34	8.43	9.33	0.00	1.36		0.00	0.00	0.00	
Turbi (NFU)	10.0	21.2	7.5	6.9	3.6	2.6	2.5	3.0	3.1	3.9	3.9	2.8	0.0	2.5		2.3	0.6	1.8	
Q d-1	0.015	1.870	2.628	0.073	2.701	0.149	2.850	4.796	0.452	5.248	0.002	5.250	5.250	5.250					
Q d (m3/s) (jour du prlvmt)	0.018	1.920	2.428	0.068	2.496	0.154	2.650	2.039	0.389	2.428	0.002	2.430	2.430	2.430	0.051	0.008	0.023	0.021	0.051
Q d+1	0.024	2.000	2.769	0.411	3.180	0.140	3.320	3.449	0.929	4.378	0.002	4.380	4.380	4.380					
NH4 (mg/L NH4)	<0.03	<0.03	0.150	<0.03	0.160	0.120	0.160	0.030	0.050	0.060	<0.03	0.040	<0.03	0.080	<0.03	0.160	0.360	1.820	0.830
NK (mg/L)	<0.5	1.60	1.10	1.60	1.00	1.10	0.90	0.80	0.70	0.80	1.10	0.90	<0.5	0.70	<0.5	<0.5	0.50	1.40	0.90
COD (mg/L)	4.80	7.20	6.60	7.60	6.60	6.30	6.50	5.80	5.00	5.40	5.60	5.70	1.50	5.70	1.70	2.10	1.80	1.60	1.80
COT (mg/L)	5.30	8.70	7.00	9.20	7.20	6.70	6.80	6.10	5.30	5.70	5.90	6.20	1.50	5.80	1.60	2.20	1.80	1.60	1.80
COP (mg/L)	0.50	1.50	0.40	1.60	0.60	0.40	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.50	0.00	0.10	-0.10	0.10	0.00	0.00	0.00
N organique	<0.5	1.60	0.95	1.60	0.84	0.98	0.74	0.77	0.65	0.74	1.10	0.86		0.62			0.14	-0.42	0.07
MES (mg/L)	8.00	18.00	9.00	12.00	7.00	5.00	5.00	6.00	5.00	5.00	4.00	8.00	<2	3.00	<2	<2	<2	<2	<2
Nitrate (mg NO3/L)	5.3	3.4	6.30	<0.5	6.20	10.30	6.3	4.20	6.70	4.40	3.90	3.40	8.8	8.5	3.40	0.60	<0.5	<0.5	<0.5
Nitrite (mg NO2/L)	<0.02	<0.02	0.06	<0.02	0.10	0.04	0.07	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	<0.02	0.11	<0.02	<0.02	<0.02	0.03	0.10
Orthophosphate (mg PO4/L)	0.12	0.07	0.49	0.15	0.49	0.33	0.46	0.14	0.05	0.06	0.09	<0.04	<0.04	<0.04	0.04	0.05	0.04	<0.04	0.04
Phosphore total (mg P2O5/L)	0.23	0.42	0.46	0.48	0.45	0.36	0.43	0.19	0.15	0.14	0.20	0.19	<0.06	0.09	0.06	0.08	<0.06	<0.06	0.08
Diuron			0.02	0.03	0.02	0.22	0.02							0.02			0.02	0.06	0.04
DCPMU																			
3,4 Dichloro aniline	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
DCPU																			
Alachlore																			
Alachlore ESA	0.16	0.06	0.06	0.07	0.05	0.03	0.05	0.06	0.16	0.07	0.07	0.06		0.07	0.02	0.02	0.02	0.04	0.03
Alachlore OXA																			
Metazachlore																			
Metazachlore ESA	0.07	0.04	0.03	0.04	0.02	0.07	0.04	0.04	0.12	0.06	0.04	0.04	0.02	0.07				0.02	0.02
Metazachlore OXA																			
Metolachlore		0.03				0.06		0.05	0.04	0.05	0.06	0.06	0.17	0.06					
Metolachlore ESA	0.32	0.19	0.11	0.06	0.10	0.10	0.10	0.12	0.38	0.17	0.11	0.14	0.07	0.30		0.02		0.03	0.02
Metolachlore OXA		0.05	0.03	0.02	0.03	0.04	0.03	0.04	0.02	0.04	0.03	0.04	0.02	0.11					
Glyphosate	0.16		0.26	0.10	0.10	0.20	0.22												
AMPA	0.18	0.56	2.30	1.56	2.38	0.70	2.48	1.17	0.25	0.67	0.56	0.95		0.58					

Note: toutes les concentrations des micropolluants sont exprimées en µg/L

Annexes

C3																			
17/18 janvier 2017																			
Analyses	EN0	EN1	EN4	EN5	EN6	EN7	EN8	EN9	EN10	EN11	EN12	EN13	EB sf	ET sf	LI 2	LI 3	LI 4	LI mel	LI trt
pH	8.50	8.33	8.40	8.42	8.41	8.52	8.44	8.71	8.63	8.54	8.64	8.62	8.44	8.45	8.33	8.44	8.45	8.15	8.07
O2 mg/L	11.55	11.23	11.70	11.39	12.00	11.63	11.95	13.33	11.79	12.43	12.13	12.54	11.55	11.63	11.75	10.89	10.54	11.12	9.35
O2 % sat	88.66	89.6	94.60	92.12	96.50	92.07	96.49	103.76	92.33	96.79	92.78	97.90	93.17	93.77	98.30	98.50	99.82	94.10	88.50
T (°C)	4.20	5.65	6.20	6.19	6.00	5.34	6.12	4.70	4.96	4.10	4.05	4.79	6.1	6.08	11.88	12.67	12.82	12.85	13.48
fDOM RFU	36.41	30.48	27.31	33.49	34.07	26.00	34.84	44.13	25.66	35.75	34.65	34.86	32.05	25.93	7.57	6.08	1.92	7.73	6.91
fDOM QSU	113.48	94.94	85.05	104.37	106.17	80.95	108.57	137.58	79.89	111.41	107.66	108.63	99.88	85.73	23.40	18.76	5.65	23.91	11.34
Conduc (µS/cm)	233	361	330	384	379	385	396	404	250	343	329	345	308	313	488	450	467	472	453
Chlorophylle A (µg/L)	5.22	5.11	8.63	5.03	7.17	66.17	14.36	20.41	3.60	13.66	3.75	9.40	1.67	1.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Turbi (NFU)	5.1	5.3	45.6	12.8	7.8	11.1	9.8	6.2	2.8	3.7	2.7	3.2	3.9	3.3	0.1	0.0	0.0	0.9	0.0
Q d-1	0.157	3.240	11.910	2.520	14.430	1.370	15.800	25.992	9.600	35.592	0.008	35.600	35.600	35.600					
Q d (m3/s) (jour du prlvmt)	0.142	3.570	13.290	3.940	17.230	1.470	18.700	29.293	11.800	41.093	0.007	41.100	41.100	41.100	0.005	0.022	0.019	0.046	0.046
Q d+1	0.124	2.800	10.090	2.130	12.220	1.180	13.400	16.244	8.950	25.194	0.006	25.200	25.200	25.200					
NH4 (mg/L NH4)	0.080	0.220	0.180	0.160	0.190	0.050	0.200	0.060	0.030	0.070	0.040	0.060	0.060	<0.03	0.180	0.360	1.810	0.790	<0.03
NK (mg/L)	0.80	1.00	0.90	0.90	0.80	1.20	0.90	0.90	0.60	0.60	0.60	0.60	0.50	0.10	0.30	0.40	1.30	0.58	0.10
COD (mg/L)	6.20	6.50	5.70	6.20	5.70	5.50	5.60	6.00	4.70	5.40	5.80	5.60	5.70	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	1.60
COT (mg/L)	6.30	6.90	6.20	6.70	6.10	6.60	6.20	6.10	4.80	5.70	6.00	5.70	5.80	1.40	2.20	1.80	1.70	1.80	1.90
COP (mg/L)	0.10	0.40	0.50	0.50	0.40	1.10	0.60	0.10	0.10	0.30	0.20	0.10	0.10	!					0.30
N organique	0.72	0.78	0.72	0.74	0.61	1.15	0.70	0.84	0.57	0.53	0.56	0.44	0.10	0.12	0.04	-0.51	-0.21	0.10	0.10
MES (mg/L)	7.00	12.00	8.00	10.00	3.00	17.00	15.00	10.00	8.00	7.00	4.00	5.00	9.00	2.00	<2	<2	<2	<2	<2
Nitrate (mg NO3/L)	25.5	15.1	12.30	19.80	14.10	14.60	13.7	13.60	16.80	13.40	13.00	13.00	12	12	<0.5	<0.5	<0.5	0.60	3.50
Nitrite (mg NO2/L)	0.11	0.11	0.09	0.13	0.10	0.08	0.09	0.06	0.08	0.05	0.07	0.06	0.08	<0.02	<0.02	0.02	0.04	0.18	<0.02
Orthophosphate (mg PO4/L)	0.09	0.07	0.29	0.30	0.27	0.15	0.27	0.55	0.10	0.26	0.23	0.26	0.17	<0.04	<0.04	0.04	<0.04	<0.04	<0.04
Phosphore total (mg P2O5/L)	0.23	0.28	0.40	0.39	0.37	0.39	0.40	0.54	0.28	0.30	0.26	0.29	0.19	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
Diuron		0.03	0.06	0.03	0.05	0.05	0.06	0.02		0.02			0.02				0.06	0.03	
DCPMU																			
3,4 Dichloro aniline	NA											NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
DCPU																			
Alachlore																			
Alachlore ESA	0.11		0.05	0.06					0.09	0.05	0.07		0.06						
Alachlore OXA																			
Metazachlore																			
Metazachlore ESA	0.04	0.10	0.03	0.10	0.05	0.07	0.04	0.04	0.10	0.06	0.07	0.06	0.07	0.02		0.02	0.02	0.02	
Metazachlore OXA		0.04		0.04	0.02	0.03							0.02						
Metolachlore																			
Metolachlore ESA	0.61	0.16	0.12	0.12	0.09	0.12	0.10	0.10	0.39	0.15	0.17	0.17	0.27	0.06	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03
Metolachlore OXA	0.17	0.05	0.04	0.04	0.02	0.03	0.03	0.03	0.08	0.03	0.04	0.03	0.10	0.02			0.02		
Glyphosate						0.56	0.09					0.14							
AMPA	0.10	0.71	0.77	0.35	0.60	1.15	0.57	1.13	0.18	0.79	0.59	0.61	0.44	0.16					

Note: toutes les concentrations des micropollutants sont exprimées en µg/L

Annexes

C4

C4 Campagne lixiviation printemps 02-03/05/17

Analyses	EN0	EN1	EN4	EN5	EN6	EN7	EN8	EN9	EN10	EN11	EN12	EN13	EB sf	ET sf	LI 2	LI 3	LI 4	LI mel	LI trt
pH	8.22	7.87	7.82	7.86	7.92	8.16	7.92	8.19	8.23	8.02		8.05	7.82	7.77	7.53	7.71	7.69	7.78	7.96
O2 mg/L	10.00	9.62	9.89	8.92	10.19	9.59	9.96	8.97	9.75	9.44		9.69	8.82	9.08	4.00	2.72	3.57	6.67	10.14
O2 % sat	87.46	87.77	91.58	82.00	95.90	86.54	93.77	86.43	93.05	91.24		93.4	87.73	90.05	37.09	25.60	33.64	62.74	95.51
T (°C)	9.44	11.21	11.84	11.52	12.56	10.73	12.56	13.64	13.25	13.76		13.63	15.07	14.95	11.94	12.60	12.67	12.40	12.57
fDOM RFU	39.21	28.97	31.13	26.28	33.03	19.41	31.47	30.90	15.84	24.72		23.85	20.58	10.82	6.71	5.58	7.57	3.63	1.61
fDOM QSU	122.22	90.24	97.01	81.84	102.94	60.38	98.04	96.27	49.22	76.97		74.25	64.04	33.55	20.72	17.18	23.39	11.09	4.79
Conduc (µS/cm)	201	394	322	456	378	318	393	416	260	371		338	298	325	441	460	508	411	473
Chlorophylle A (µg/L)	20.86	6.52	18.77	16.16	5.42	96.05	33.15	5.36	0.75	4.64		7.13	1.58	0.51	-	-	-	-	-
Turbi (NFU)	60.2	10.5	12.9	6.9	15.7	52.94	27.56	6.93	2.61	6.09		5.79	2.83	2.39	-	-	-	-	-
Q d-1	0.295	2.950	12.970	1.450	14.420	1.080	15.500	25.500	16.400	41.900		41.900	41.900	41.900					
Q d (m3/s) (jour du prlvmt)	0.497	5.370	21.954	1.520	23.474	0.926	24.400	36.600	11.800	48.400		48.400	48.400	48.400	0.008	0.023	0.021	0.052	0.052
Q d+1	0.227	3.030	10.507	1.040	11.547	0.753	12.300	30.200	9.900	40.100		40.100	40.100	40.100					
NH4 (mg/L NH4)	0.410	0.320	0.170	0.740	0.160	0.330	0.220	0.090	0.050	< 0.03		< 0.03	0.060	< 0.03	0.180	0.370	1.760	0.790	< 0.03
NK (mg/L)	2.80	1.10	1.30	1.60	1.20	1.90	1.60	0.70	0.50	0.70		0.80	0.50	<0.5	<0.5	<0.5	1.40	0.60	<0.5
COD (mg/L)	12.00	6.40	5.20	5.60	5.60	5.10	5.60	5.30	3.30	4.70		4.60	4.30	0.90	2.00	1.70	1.60	1.60	1.50
COT (mg/L)	15.30	7.30	7.10	6.70	7.20	8.60	7.30	5.80	3.60	5.00		5.10	4.40	1.00	2.00	1.80	1.60	1.70	1.70
COP (mg/L)	3.30	0.90	1.90	1.10	1.60	3.50	1.70	0.50	0.30	0.30	0.00	0.50	0.10	0.10	0.00	0.10	0.00	0.10	0.20
N organique	2.39	0.78	1.13	0.86	1.04	1.57	1.38	0.61	0.45	0.70		0.80	0.44				-0.36	-0.19	0.10
MES (mg/L)	84.00	12.00	18.00	12.00	21.00	67.00	49.00	9.00	10.00	9.00		9.00	2.00	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Nitrate (mg NO3/L)	12.1	11.8	9.80	17.20	10.80	9.40	10.9	11.80	27.70	16.50		17.10	21.8	21.8	1.40	< 0.5	< 0.5	0.60	3.50
Nitrite (mg NO2/L)	0.16	0.17	0.09	0.17	0.09	0.15	0.1	0.04	0.05	0.04		0.04	0.07	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.03	< 0.02
Orthophosphate (mg PO4/L)	0.20	0.26	0.14	0.72	0.18	0.67	0.30	0.27	< 0.04	0.17		0.11	0.05	< 0.04	< 0.04	0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
Phosphore total (mg P2O5/L)	0.92	0.39	0.34	0.78	0.42	1.09	0.61	0.33	0.13	0.24		0.21	0.10	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
Diuron			0.038		0.038	0.066	0.030										0.051	0.025	
DCPMU																			
3,4 Dichloro aniline																			
DCPU																			
Alachlore																			
Alachlore ESA	0.196	0.044	0.044	0.048	0.045	0.028	0.042	0.037	0.198	0.077		0.140	0.187	0.036	0.052	0.021	0.034	0.034	0.022
Alachlore OXA																			
Metazachlore																			
Metazachlore ESA		0.132	0.082	0.112	0.086	0.195	0.190	0.120	0.758	0.279		0.170	0.438	0.072	0.058	0.054	0.111	0.198	0.068
Metazachlore OXA																			
Metolachlore	0.038	0.057	0.021			0.022													
Metolachlore ESA	0.391	0.194	0.122	0.111	0.140	0.145	0.171	0.233	0.340	0.287		0.263	0.701	0.108	0.057	0.075	0.076	0.076	0.058
Metolachlore OXA	0.052	0.065	0.035	0.029	0.036	0.040	0.039	0.038	0.034	0.042		0.042	0.073	0.022	0.021		0.025	0.021	
Glyphosate	0.580	0.232	0.202	0.182	0.164	0.436	0.160												
AMPA	0.424	0.644	1.346	0.770	0.736	0.086	0.552	0.802	0.300	0.620		0.492	0.322	0.022	0.016				0.024

Note: toutes les concentrations des micropolluants sont exprimées en µg/L

Annexes

C5

Campagne lixiviation automne 28-29/11/17																			
Analyses	EN0	EN1	EN4	EN5	EN6	EN7	EN8	EN9	EN10	EN11	EN12	EN13	EB sf	ET sf	LI 2	LI 3	LI 4	LI mel	LI trt
pH	7.26	7.6	7.57	7.75	7.46	7.56	7.47	7.54	7.27	7.52	7.48	7.58	7.76	7.94	7.53	7.96	7.73	7.54	7.96
O2 mg/L	10.15	9.11	10.05	7.96	10.61	7.51	10.45	9.17	9.18	9.29	9.54	9.57	11.12	11.14	6.56	3.59	3.79	1.52	10.01
O2 % sat	86.57	77.47	88.93	68.29	91.48	63.65	89.74	78.52	76.41	79.67	78.63	83.23	100.89	101.02	59.43	33.78	35.82	14.51	95.75
T (°C)	8.37	8.2	9.84	8.52	8.94	8.07	8.62	8.70	8.40	8.87	7.78	9.16	10.91	10.91	12.13	12.57	12.69	13.11	13.26
fDOM RFU	28.11	31.64	49.69	38.62	47.78	33.57	44.14	34.59	26.82	31.93	42.07	37.04	0.00	0.00	4.30	5.59	7.76	6.68	2.04
fDOM QSU	87.57	98.6	154.97	120.39	142.56	104.62	137.63	107.62	82.50	99.20	130.32	115.45	0.00	0.00	13.18	17.22	23.99	20.06	6.12
Conduc (µS/cm)	173	411	382	651	398	616	418	394	329	398	237	440	498	508	304	460	490	472	478
Chlorophylle A (µg/L)	10.37	1.05	2.56	1.96	1.82	1.28	1.53	0.98	1.90	2.22	4.24	3.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Turbi (NFU)	162.0	5.8	7.8	2.7	6.0	2.3	4.9	3.6	3.7	5.3	16.5	6.0	0.2	0.0	0.08	0.9	0.0	0.0	0.0
Q d-1	0.144	2.060	5.047	0.314	5.361	0.259	5.620	13.500	4.700	18.200	0.708	18.200	18.200	18.200					
Q d (m3/s) (jour du prlvmt)	0.491	3.510	8.765	0.450	9.215	0.295	9.510	16.480	3.820	20.300	1.520	20.300	20.300	20.300	0.007	0.021	0.018	0.046	0.046
Q d+1	0.302	4.110	10.470	0.427	10.897	0.503	11.400	10.160	3.440	13.600	1.300	13.600	13.600	13.600					
NH4 (mg/L NH4)	0.190	0.050	0.370	0.120	0.290	0.350	0.200	0.080	0.100	0.080	0.080	0.070	0.040	< 0.03	0.240	0.380	1.860	0.850	< 0.03
NK (mg/L)	3.40	1.00	1.10	0.90	1.00	1.10	1.10	0.80	0.70	0.70	1.10	0.80	0.60	<0.5	<0.5	<0.5	1.30	<0.5	<0.5
COD (mg/L)	11.10	6.90	6.60	7.20	6.60	6.10	6.50	5.90	5.30	5.70	8.40	6.10	5.30	1.40	2.20	1.80	1.70	1.80	1.80
COT (mg/L)	18.50	8.60	7.20	7.40	7.00	6.40	6.80	6.20	5.60	5.90	9.30	6.30	5.50	1.50	2.20	1.80	1.70	1.80	1.80
COP (mg/L)	7.40	1.70	0.60	0.20	0.40	0.30	0.30	0.30	0.30	0.20	0.90	0.20	0.20	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N organique	3.21	0.95	0.73	0.78	0.71	0.75	0.90	0.72	0.60	0.62	1.02	0.73	0.56	0.10					
MES (mg/L)	150.00	34.00	36.00	26.00	8.00	3.00	5.00	6.00	16.00	5.00	46.00	8.00	4.00	2.00	<2	<2	<2	<2	<2
Nitrate (mg NO3/L)	12.4	5.20	8.10	5.70	8.10	8.50	8.2	7.30	8.20	7.00	8.30	7.40	3.9	3.8	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	3.20
Nitrite (mg NO2/L)	0.10	0.17	0.12	0.11	0.13	0.34	0.12	0.04	0.04	0.04	0.06	0.03	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.02	0.09	< 0.02
Orthophosphate (mg PO4/L)	0.04	< 0.04	0.18	0.31	0.22	0.38	0.20	0.49	0.08	0.37	0.14	0.26	0.06	< 0.04	0.06	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
Phosphore total (mg P2O5/L)	1.23	0.29	0.29	0.42	0.30	0.42	0.30	0.48	0.19	0.30	0.33	0.31	0.12	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
Diuron			0.034	0.034	0.032	0.031	0.033	0.025									0.052	0.027	
Alachlore																			
Alachlore ESA	0.103	0.066	0.026	0.065					0.111	0.068		0.045	0.046	0.024		0.022	0.027		
Alachlore OXA																			
Metazachlore						0.020													
Metazachlore ESA								0.075	0.135			0.091	0.082				0.060		
Metazachlore OXA																			
Metolachlore																			
Metolachlore ESA	0.346	0.144	0.101		0.122	0.068	0.091	0.084	0.127	0.136	0.170	0.076	0.071	0.067	0.025	0.025	0.033		
Metolachlore OXA	0.134	0.031	0.030			0.021	0.034				0.050								0.022
Glyphosate	0.520	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
AMPA	0.280	0.980	0.970	0.670	1.030	1.120	0.490	1.520	0.290	0.970	0.230	1.420	0.670	0.035					0.035

Note: toutes les concentrations des micropolluants sont exprimées en µg/L

Annexes

C6 30/01/18						
Analyses	EN1	EN4	EN9	EN10	EB sf	ET sf
pH	8.85	8.96	8.74	8.33	8.56	8.57
O2 mg/L	10.22	10.94	10.61	10.91	10.783911	11.287615
O2 % sat	89.77	96.27	92.42	96.63	95.597207	100.21835
T (°C)	9.6	9.69	9.23	9.95	9.97	10.03
fDOM RFU	37.75	48.98	44.01	22.58	18.62	0.84
fDOM QSU	117.67	152.73	137.23	70.27	57.90	2.37
Conduc (µS/cm)	254	250	259	132	289	342
Chlorophylle A (µg/L)	2.39	2.43	2.35	0.67	0.66	0.00
Turbi (NFU)	12.9	11.5	15.3	5.9	54.6	1.2
Q d-1	2.060	25.720	13.500	4.700	18.200	18.200
Q d (m3/s) (jour du prlvmt)	3.510	23.470	16.480	3.820	20.300	20.300
Q d+1	4.110	27.590	10.160	3.440	13.600	13.600
NH4 (mg/L NH4)	0.060	0.300	0.100	0.080	0.060	< 0.03
NK (mg/L)	0.90	1.30	1.10	0.80	0.90	< 0.5
COD (mg/L)	6.30	7.10	5.60	5.50	6.40	1.70
COT (mg/L)	6.90	7.40	7.50	5.70	7.60	1.70
COP (mg/L)	0.60	0.30	1.90	0.20	1.20	0.00
N organique	0.84	1.00	1.00	0.72	0.84	0.10
MES (mg/L)	13.00	9.00	13.00	9.00	11.00	<2
Nitrate (mg NO3/L)	36.00	29.40	36.80	35.30	34.4	34.5
Nitrite (mg NO2/L)	0.16	0.17	0.17	0.08	0.13	< 0.02
Orthophosphate (mg PO4/L)	0.12	0.34	0.18	0.13	0.12	< 0.04
Phosphore total (mg P2O5/L)	0.23	0.27	0.29	0.25	0.20	< 0.06
Diuron						
DCPMU						
3,4 Dichloro aniline						
DCPU						
Alachlore						
Alachlore ESA	0.048	0.041	0.031	0.115	0.068	0.026
Alachlore OXA						
Metazachlore						
Metazachlore ESA	0.162	0.188	0.351		0.139	0.111
Metazachlore OXA						0.041
Metolachlore						
Metolachlore ESA	0.432	0.228	0.194	0.469	0.621	0.121
Metolachlore OXA	0.103	0.093	0.087	0.089	0.128	0.050
Glyphosate						
AMPA						

Note: toutes les concentrations des micropolluants sont exprimées en µg/L

Titre : Sous-produits de dégradation d'herbicides dans le milieu naturel et sur les filières de traitement des eaux. Quelles origines, quels impacts et quelles solutions ?

Mots clés : eaux naturelles ; bassin versant ; herbicides ; sous-produits ; sources ; traitement de l'eau

Résumé : La Bretagne (France) est une région agricole où les polluants émergents sont très susceptibles d'atteindre les eaux de surfaces. La surveillance institutionnelle montre que les sous-produits d'herbicides sont la principale pollution des eaux de surface, dans une région où 80 % des eaux potables sont produites à partir de ressources superficielles. Le comportement dans l'environnement des sous-produits d'herbicides est mal connu et, pour certains d'entre eux, les contributions de leurs différentes sources font toujours débat. Dans l'est de la Bretagne, le bassin versant de la Vilaine (10 500 km²) est d'un grand intérêt pour la recherche, car il abrite une importante usine de potabilisation (100 000 m³/j) à son extrême aval. Dans ce contexte, cette étude vise à (i) cartographier le bassin versant, (ii) évaluer la contamination et ses variations spatiales et saisonnières, (iii) comprendre les conditions favorables à l'export vers les eaux de surface, (iv) étudier les sources et le devenir de l'AMPA

(acide aminométhyl phosphonique) dans les eaux usées, (v) explorer le procédé d'ozonation pour un sous-produit récalcitrant aux traitements de l'eau potable. Cette thèse consiste en trois chapitres : une revue de la littérature sur l'occurrence et le devenir des herbicides et leurs sous-produits dans les eaux de surface, eaux usées, et eau potable; le matériel et méthodes incluant, la sélection des composés d'intérêt, la stratégie d'échantillonnage, la description des méthodes d'analyses et d'assurance qualité, les outils statistiques; les résultats d'occurrence et de comportement des sous-produits d'herbicides dans les différentes eaux étudiées. Ces travaux se concluent sur un contexte plus large avec des perspectives pour acquérir une meilleure compréhension des sources et des facteurs influençant l'occurrence des sous-produits d'herbicides dans les différentes eaux, dans le but d'améliorer la qualité des ressources

Title : Herbicides metabolites in the natural environment and water treatment processes. What sources, impacts and solutions ?

Keywords : natural waters ; watershed ; herbicides ; metabolites ; sources ; water treatment

Abstract : Brittany (France) is an agricultural region, where emerging pollutants are highly at risk to reach surface waters. Legal monitoring shows that herbicides metabolites are the main pollution of surface waters, in a region where 80 % of drinking water is produced with surface waters. The environmental behavior of herbicides metabolites is badly known and, for some of them, the contributions of their different sources are still debated. In east Britany, the Vilaine watershed (10 500 km²) is of great research interest, as a large drinking water treatment plant (100 000 m³/day) is located at the extreme downstream of it.

In this context, this study aims to (i) map the watershed, (ii) evaluate the contamination and its spatial and seasonal variations, (iii) understand the favoring conditions resulting in metabolites export towards surface water, (iv) study sources and fate of

AMPA (aminomethylphosphonic acid) in wastewaters, (v) explore ozonation treatment of a resistant metabolite in drinking water This thesis consists of three chapters: a review of the literature on herbicides and their metabolites occurrence and fate in surface waters, wastewaters, and drinking water; the materials and methods including, selection of compounds of interest, sampling strategy, description of the methods of analysis and quality assurance, statistical tools; the results of herbicides metabolites occurrences and behavior in the different waters studied.

This work concludes on a broader context by providing perspectives to gain a better understanding of the sources and the factors influencing herbicides metabolites occurrences in the different waters, in order to improve the quality of water resources.