

L'impact humain sur la qualité des eaux du Doubs : exemples de flux écologiques en matière de pesticides

Gilles Sené, professeur agrégé, écologue

« Campagne Glyphosate 25 » a relayé en 2019 sur Besançon une action nationale concernant l'imprégnation humaine par le glyphosate, un herbicide largement utilisé en Franche-Comté comme ailleurs dans le monde : au départ de cette action, il s'agissait de recueillir des urines humaines suivant un protocole précis et contrôlé et d'y rechercher du glyphosate. C'est à la suite de cette démarche dont j'ai pu travailler certains résultats, de manière anonyme évidemment, que l'idée de cette étude m'est venue.

En effet, quelque soit l'âge, le sexe, le mode de vie (rural ou urbain), le mode d'alimentation (avec ou sans pesticides ajoutés), etc., tous les résultats étaient positifs. Concernant un échantillon de 110 personnes (66 femmes et 44 hommes), les concentrations urinaires se situaient entre 0,41 et 3,86 µg/L avec une valeur médiane de 0,95 µg/L. De manière étonnante, les femmes présentaient une valeur médiane plus faible que les hommes (0,83 contre 1,01 µg/L). Ces valeurs sont toutes supérieures au taux de glyphosate admis dans l'eau potable (0,1 µg/L).

Une conclusion s'impose rapidement, les urines humaines plus ou moins concentrées en glyphosate participent à la pollution des cours d'eau par ces mêmes molécules, même après leur passage par une Station d'Epurations des Eaux (STEP), lesquelles ne disposent actuellement d'aucun traitement concernant les pesticides. Dans un premier temps, nous avons déjà cherché à vérifier la validité de cette hypothèse (Cf. *Annexe 1*) : nos urines (et excréments) peuvent effectivement, dans certaines conditions, participer à l'empoisonnement, par les quantités de glyphosate (ou d'AMPA) qu'ils peuvent contenir.

D'où le présent travail utilisant les données publiques de l'Agence de l'eau Rhône-Méditerranée et Corse (données Naiades) et destiné à étudier la part humaine dans le niveau de pollution par pesticides des eaux sauvages du Doubs.

1 - Objectifs, méthodes et données exploitées.

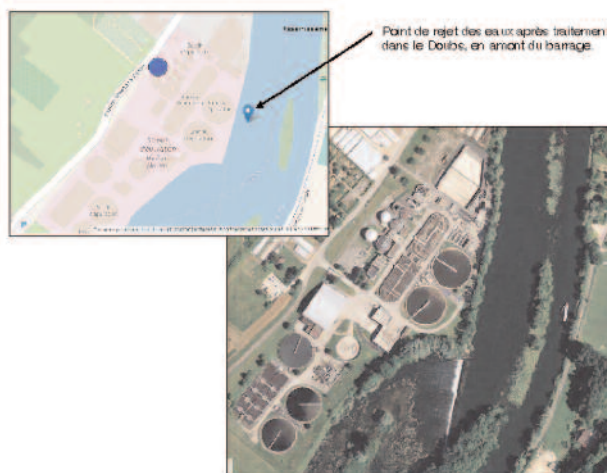
Trois villes ou agglomérations jalonnent particulièrement le cours du Doubs depuis sa source jusqu'à Thoraise, les villes/agglomérations de Pontarlier, Montbéliard et Besançon. Avec des disparités, tant au niveau des populations que des débits du cours d'eau. Nous avons

tenté de comparer la qualité des eaux (présence et concentration quantifiée en glyphosate, en AMPA, un de ses métabolites ainsi que des autres pesticides) et plus largement dans ce qu'on peut nommer un bruit de fond, un smog de pesticides. Ces investigations sont rendues possibles grâce aux données recueillies par l'Agence de l'eau.

Nous avons comparé les analyses pour deux stations, en amont et en aval des STEP, pour chaque ville ou agglomération, ainsi que le montre le Tableau n° 1, en fin d'article. En amont, les stations choisies sont le plus proche possible de la ville/agglomération et en aval de la STEP la plus proche : malgré tout, on ne peut exclure que les différences de débit entre les deux stations participent à une minoration des concentrations en aval.

Les analyses exploitées l'ont été sous format Sandre ou Excel, disponibles sur le site Naiades. Ces données ont été obtenues avec deux gammes de seuils différents, avant et après 2014, les derniers seuils de quantification étant plus faibles, permettant plus de précision : ainsi, pour le glyphosate et l'AMPA, la limite de quantification se

La station de Port Douvot à Besançon.
(Echelle : le Doubs fait à peu près 100m de large au niveau du point de rejet)



trouve être 0,05 µg/L avant 2014 et 0,02 µg/L à partir de 2014. Dans certains cas, nous avons donc distingué nos calculs du fait de ces différences.

Rappelons qu'une molécule peut être, pour des concentrations croissantes :

- recherchée sans être détectée : elle n'apparaît pas dans la liste des molécules de l'analyse,
- recherchée et être détectée sans être quantifiée : elle apparaît dans la liste des molécules de l'analyse avec le code 10,
- recherchée, être détectée et quantifiée : elle apparaît dans la liste des molécules de l'analyse avec sa concentration précisée et le code 1.

Nous présenterons aussi des pistes concernant les transferts de glyphosate et surtout de son métabolite AMPA.

2 - Pesticides en concentrations quantifiées. Le cas parti-culier du glyphosate et de son métabolite principal, l'AMPA.

2.1 - Evolution des pollutions par les pesticides en général lors du transit du Doubs par les villes/agglomérations.

Dans cette première partie, tous les pesticides présents et en concentration suffisante pour être quantifiée ont été retenus pour les 6 stations (et parfois 7 avec celle de Thoraise, directement en aval de celle d'Avanne-Aveney). (Cf. Tableaux 2 et 3 en fin d'article).

Nous avons dans un premier temps classé les pesticides par type d'emploi : 17 pesticides ont été quantifiés sur l'ensemble des 6 stations toutes dates confondues. A savoir, 12 herbicides, 2 insecticides, 2 acaricides et un molluscicide (anti-limace).

Les herbicides représentent 71 % de la diversité de ces pesticides.

Dans le Tableau 3, la prégnance des herbicides se trouve confirmée, puisque toutes dates confondues, ils représentent plus de 90 % des occurrences quantifiées, tant pour l'amont que pour l'aval des villes/agglomérations ; le glyphosate/AMPA en représentent plus des deux-tiers. On pourrait mettre en relation avec l'utilisation relativement importante d'herbicides dans la culture d'herbe fourragère, bien présente sur le bassin versant du Doubs pour les valeurs « amont ».

Le Tableau 4 confirme ces résultats en donnant les accroissements des occurrences quantifiées en pesticides et plus précisément en glyphosate/AMPA dans le transit du Doubs pour chacune des trois villes/agglomérations étudiées, en taux d'accroissement et pour les données moyennées.

Les deux tableaux 3 et 4 permettent de montrer deux phénomènes :

- de l'amont vers l'aval, pour le cours d'eau dans son ensemble, les occurrences quantifiées (hors glyphosate/AMPA) s'accroissent (de 0 à 26), et ce, alors que les débits sont de plus en plus importants et les effets de dilution élevés : il y a donc bien une augmentation globale des pollutions par pesticides de l'amont vers l'aval dans les eaux du Doubs,

- de part et d'autre de chacune des trois villes/agglomérations, s'observent plutôt une augmentation de la diversité des pesticides quantifiés, mais surtout, exception faite de Pontarlier, un accroissement des occurrences quantifiées de pesticides (+ 40 %) ; de même, la proportion d'herbicides et, entre autres, les glyphosate/AMPA, augmente entre amont et aval de chaque ville/agglomération étudiée.

Les villes/agglomérations ont donc un impact sérieux sur les pollutions par pesticides des cours d'eau, en augmentant la diversité et les occurrences quantifiées de pesticides, particulièrement celles du glyphosate/AMPA.

Il apparaît un accroissement avec un taux de 1,4 (soit 40 % d'augmentation) des occurrences et proportions des pesticides quantifiés, y compris pour le glyphosate et l'AMPA.

Autre élément étudié, les évolutions de concentrations en pesticides. On a pu remarquer que pour les pesticides autres que le glyphosate/AMPA, rarement quantifiés aux mêmes dates (5 cas et uniquement entre Vaire-Arcier et Avanne-Aveney), leurs concentrations sont faiblement diminuées entre l'amont vers l'aval de Besançon (facteur de 0,95) : cela peut correspondre aux fonctionnements des organismes stockant les pesticides liposolubles et non métabolisables, comme à un effet de dilution dû aux débits croissants entre les deux stations.

Néanmoins, on peut aussi comparer les apparitions/disparitions de molécules quantifiées par rapport aux mêmes molécules détectées pour les mêmes dates, puisque cela témoigne bien d'une évolution de concentration, même si cela n'est pas quantifiable. Cf. Tableau 5. L'intérêt de comparer des données sur les mêmes dates est de pouvoir établir éventuellement un suivi des pesticides. Ce qui nous est bien limité du fait des petits effectifs de mesures ponctuelles dont nous disposons, n'intégrant pas, de plus, la vitesse du courant et la durée de parcours entre les stations.

L'augmentation du débit du Doubs de part et d'autre des villes/agglomérations devrait provoquer une dilution des polluants et donc, la diminution du nombre de molécules quantifiées ; et pourtant, on constate une augmentation des molécules quantifiées - et donc de leurs concentrations - à l'aval (en diversité et occurrences : 9 pesticides différents et 14 occurrences pour 77 dates communes). Cela tend bien à confirmer une augmentation des concentrations pour ces pesticides différents lors du passage du Doubs dans les 3 villes/agglomérations étudiées.

En conclusion de cette première partie, on trouve donc une majoration de la diversité, de la présence (occurrences) et des concentrations des pesticides (hors glyphosate/AMPA dans ce premier temps de notre étude) en concentrations quantifiées lors du transit du Doubs par les 3 villes/agglomérations de Pontarlier, Montbéliard et Besançon.

2.2 - Le cas du glyphosate et à son métabolite recherché dans les analyses, l'AMPA.

Cet herbicide, principe actif de plusieurs préparations dont

le Round-up, est un pesticide particulier en ce sens qu'il est métabolisable par le vivant : il donne alors une molécule elle-même toxique, l'AMPA. Nous avons donc étudié ces deux molécules dans les analyses des eaux du Doubs. Notons qu'elles sont toutes les deux présentes quasiment systématiquement à la concentration détectée (LOD = 0,007 µg/L, parfois 0,01, pour le glyphosate à partir de 2014, LOD = 0,017 µg/L avant 2014).

Dans le Tableau 6, on constate que le glyphosate est rarement présent à la concentration quantifiée (9 fois (11 avec Thoraise)) sur 283 analyses). Sauf pour l'agglomération bisontine, ses occurrences sont semblables et les différences de concentration sont difficiles à discuter entre amont et aval d'une ville/agglomération. Il est intéressant de noter (Cf. Annexe n° 3) que sa présence quantifiée est à associer à des débits faibles ou très faibles du Doubs. L'impact direct par les épandages agricoles est très probable pour les données « amont », ainsi que nous l'avons déjà conclu dans un précédent travail. La différence entre Avanne-Aveney et Thoraise en est d'ailleurs peut-être une confirmation (6 pesticides quantifiés 23 fois pour 40 analyses, avec 2 mesures quantifiées de glyphosate au lieu d'une à Avanne-Aveney à Thoraise). De même, la mesure très fortement concentrée en aval de Pontarlier est certainement liée à un épandage agricole ou autre. Mais en situation « aval », les apports d'origine humaine, directs ou indirects, sont probables.

Vu les trop rares occurrences du glyphosate, il est difficile d'en dire plus.

Toute différente est la situation de l'AMPA qui, du fait de ses occurrences suffisamment nombreuses, pour les mêmes dates, permet une étude plus approfondie.

On constate en effet (Cf. Tableau 4) que ses occurrences sont augmentées par le transit du Doubs à travers les villes/agglomérations : 78 occurrences quantifiées pour l'AMPA, 32 en amont pour 120 analyses, 46 en aval pour 122 analyses. Le facteur d'accroissement des occurrences est de 1,4, soit une accroissement de 40 %.

De même (Cf. Tableau 7), en moyenne, les concentrations en AMPA sont augmentées par un facteur 2 (1,2 à 2,5, suivant les situations) au cours du transit urbain de la rivière, soit une augmentation de 100% ou un doublement des concentrations.

Notons que les facteurs de croissance moyens de l'ensemble des analyses restent cohérents, au-delà des changements de sensibilité des mesures en 2014.

Le comportement particulier du glyphosate, hydrophile et métabolisable et donc, a priori, non ou moins stocké dans les organismes, comme le sont la plupart des pesticides liposolubles stockables dans les tissus adipeux ou autres, explique partiellement au moins ce doublement des concentrations en AMPA des eaux du Doubs.

Alors que les rejets humains de glyphosate sont constatés par les analyses d'urines, la rareté du glyphosate en aval des villes/agglomérations et dans le même temps les occurrences/concentrations

importantes et majorées de l'AMPA peuvent trouver comme explications :

- les rejets humains (urines ou excréments) après ingestion d'AMPA, non transformé,
- les possibles rejets humains après métabolisation du glyphosate par l'organisme humain : cette origine de l'AMPA est constatée chez le rat mais à faible taux et n'est donc pas à exclure pour l'espèce humaine,
- la métabolisation du glyphosate en AMPA au cours de son passage par les STEP. Les traitements bactériens qui y sont mis en place favorisent sans doute ce processus chimique,
- la dégradation de phosphonates des lessives lors du passage dans les STEP (Cf. Annexe 2),
- le lessivage, après métabolisation du glyphosate, des sols et surfaces éventuellement traitées au glyphosate concernant le bassin versant compris entre la station amont et la STEP.

Notons que la toxicité de l'AMPA participe aussi à la dégradation du vivant et des écosystèmes aquatiques.

3 - Le bruit de fond de pesticides dans les eaux du Doubs et l'effet des villes/agglomérations.

Ce travail s'appuie sur les pesticides non quantifiés, mais seulement détectés. Le Tableau 8 pour Pontarlier et Besançon (données avant 2014), montre le nombre de ces molécules et l'estimation de concentration globale que l'on peut en tirer. L'estimation des concentrations est réalisée classiquement en divisant par deux la somme des valeurs de quantification pour l'ensemble des pesticides présents.

On constate dans ce tableau un accroissement de l'amont à l'aval de ce bruit de fond (de 275 molécules à plus de 450, soit un taux d'accroissement de 1,6, soit 60 % d'augmentation).

De même, si l'on fait abstraction des deux fongicides Ziram et Ferbame, très particuliers, on constate une augmentation des concentrations globales estimées (taux 10, soit 10 fois forte, pour Pontarlier ou 1,8, soit 80 % d'augmentation, pour Besançon) et avec un bruit de fond sensiblement semblable à l'aval des deux ville/agglomérations.

Pour Montbéliard, les données 2019 donnent deux listes très proche, et les estimations totales (détectées et quantifiées) ne diffèrent essentiellement que par les molécules quantifiées plus nombreuses à Colombier-Fontaine qu'à Mathay ; cette similitude peut trouver au moins deux explications : les limites de détection et de quantification ont été réduites, ce qui tend à augmenter logiquement le nombre de molécules détectées, ou alors le smog de pesticides s'est développé, homogénéisé à l'échelle de la région, ce qu'il est permis aussi d'imaginer au vu de l'augmentation des utilisations de pesticides au fil des années.

On peut donc néanmoins conclure à une augmentation du bruit de fond « pesticides et dérivés » de l'amont vers l'aval (données amont-aval des villes/agglomérations) : tant sur le nombre des pesticides détectés que leur concentration estimée, les populations urbaines ont un effet sur la pollution par pesticides, du fait de leurs effluents par les STEP. Ces effets participent au fait que, de sa source jusqu'à Thoraise, et sans doute, plus en aval, le Doubs présente un bruit de fond qui se développe en nombre de molécules détectées, comme en concentration globale estimée.

4 - Autres aspects. Nous avons essayé d'étudier d'autres aspects du transfert du glyphosate, mais surtout de l'AMPA, des zones d'usages vers la rivière. Concernant les deux pesticides, nous avons travaillé soit sur les données quantifiées, mais aussi sur l'ensemble des données détectées et quantifiées. Les données de débit et de précipitations cumulées nous été aimablement fournies par Daniel Joly.

4.1 - Origines de l'AMPA dans les cours d'eau, glyphosate ou lessives ?

La présence et l'abondance de l'AMPA dans les eaux sauvages ont été parfois associées à la transformation des phosphonates, des azurants des lessives, largement utilisés depuis l'interdiction des phosphates. Nous avons essayé d'approfondir ce problème avec les données disponibles : si les analyses Naïades ne présentent pas de phosphonates dans leurs paramètres recherchés, elles recherchent un produit constitutif des lessives, l'EDTA, un chélateur (empêchant les dépôts calcaires). Nous pouvons estimer que les concentrations en phosphonates et EDTA sont corrélées.

Nous avons comparé ces relations avec celles entre AMPA et glyphosate.

Sur l'Annexe 2, on retrouve ces mises en relations successives :

- relations entre glyphosate et AMPA : que ce soit pour les concentrations quantifiées que celles détectées et quantifiées, la concentration d'AMPA est liée à celle du glyphosate. La relation est plus forte à l'aval, après les STEP, qu'à l'amont des villes/agglomérations,
- relations entre phosphonates, EDTA et AMPA : pas de conclusion possible, à la lecture du graphique.

Donc, même si nous ne pouvons nier la réalité des transformations d'une partie des phosphonates en AMPA, la présence de l'AMPA dans les eaux du Doubs est essentiellement due à l'usage et présence du glyphosate, particulièrement en aval des villes/agglomérations.

4.2 - Origine de l'AMPA dans les cours d'eau, apports agricoles ou STEP ?

La présence et l'abondance de l'AMPA dans les eaux sauvages ont été ici mises en relation avec le débit du Doubs (mesuré à Chaillexon) ou les précipitations cumulées (mesurées à Besançon) (Cf. Annexes 3 et 4).

Même si ces démarches sont à préciser avec des données de débits et de précipitations cumulées plus proches du lieu de prélèvement de l'eau du Doubs analysée, elles donnent toutefois des orientations, sur des périodes d'étiage par exemple.

On retrouve, tant avec le débit qu'avec les précipitations cumulées, une relation claire en aval des villes/agglomérations : les apports constants et localisés d'AMPA sont donc plus ou moins dilués dans le cours de la rivière, en fonction de son débit, et au-delà en relation avec des précipitations cumulées à 7 ou 15 jours sur le bassin versant. Plus il aura eu de précipitations cumulées, plus fort sera le débit et plus faibles seront les concentrations en AMPA.

En situation « amont » des villes/agglomérations, on ne

retrouve pas cette relation. Au contraire, il semble que ce sont les précipitations cumulées plus intenses qui provoquent des concentrations en AMPA élevées. Cela peut s'expliquer par des transferts des sols vers les cours d'eau au cours des lessivages et autres circulations vers les cours d'eau.

Il existe donc bien deux dynamiques amenant à une pollution du Doubs en AMPA avec les différentes origines de ce dérivé de pesticide :

- des apports ponctuels massifs, localisés à l'aval des STEP des différentes villes/agglomérations dont la concentration est fonction du débit du Doubs,
- des apports plus ou moins diffus, d'origine agricole ou maraichère, associés à des effets de lessivages des sols et autres circulations au sein du bassin versant.

Conclusions.

L'homme se trouve donc bien directement un des acteurs participant aux flux de pollutions par pesticides avec un effet d'accroissement des occurrences et concentrations des pesticides dans les écosystèmes aquatiques, lieu essentiel des rejets domestiques (en dehors des boues issues des STEP et épandues). Particulièrement pour le glyphosate et son métabolite, l'AMPA.

Toutefois, sur la région concernée par notre étude, les flux, les circulations de pesticides autour des cours d'eau apparaissent différents pour les glyphosate/AMPA par rapport à la grande majorité des autres pesticides ; cela peut sans doute s'expliquer de deux manières, au moins :

- le glyphosate est le premier pesticide vendu dans le département du Doubs 0,110 kg/ha de Surface Agricole Utile (SAU) pour 0,450 kg de pesticides totaux (soit 24 %) ; cette molécule est le pesticide le plus utilisé au monde, comme dans le Doubs. Sa présence, sa prégnance, leurs concentrations élevées sont donc logiques dans les analyses de l'eau du Doubs : apports directs par l'agriculture et indirects par tous les flux de matières dont ceux auxquels participe notre espèce ;
- ses propriétés très différentes par rapport aux autres pesticides, les glyphosate/AMPA étant hydrophiles, au contraire de la majorité des autres pesticides, lipophiles. Les modes de circulation concernant le vivant (absorption, pénétration dans les tissus et cellules, métabolisation et excrétion), comme ses relations avec le domaine minéral (adsorption, fixation ou transformations chimiques) sont sans doute très différents de ce qui s'observe avec la plupart des pesticides.

On peut donc supposer l'absorption du glyphosate par l'espèce humaine, qu'elle soit intestinale, pulmonaire ou autre et, ensuite, son excrétion urinaire, partielle ou complète. Et ceci de manière apparemment différenciée selon les sexes. Les urines humaines transfèrent donc bien vers le Doubs du glyphosate ainsi que vraisemblablement de l'AMPA : les résultats des tests sur les urines humaines se retrouvent bien dans le présent travail avec l'augmentation des données concernant glyphosate et AMPA dans les eaux du Doubs (occurrences et concentrations). Notons que pour les autres pesticides

liposolubles, une excrétion urinaire existe aussi, ainsi que le montrent différentes études de santé humaine : l'organisme humain est donc le lieu de flux de pesticides, plus particulièrement pour les glyphosate/AMPA.

Par contre, du fait de la période prise en compte, les apports au Doubs en glyphosate/AMPA par les villes/agglomérations ne peuvent être uniquement ceux liés à l'alimentation/boisson humaines, puisqu'il faudra attendre le 1^{er} janvier 2019 pour que les usages de glyphosate non agricoles, par les particuliers soient interdits : à partir de cette date, avec un délai plus ou moins grand nécessaire au lessivage et métabolisation dans les sols, les apports de glyphosate/AMPA par les villes/agglomérations au Doubs ne seront que ceux passant par les organismes humains (ou les lessives pour l'AMPA).

Les excréments, urines et autres matières organiques transitant par l'eau jusqu'aux STEP transfèrent aussi un ensemble de pesticides liés aux denrées alimentaires et pratiques agricoles les ayant produites. En effet, les pesticides liposolubles absorbés, c'est-à-dire leur grande majorité, restent en partie stockés dans les organismes (dans les tissus adipeux), en plus d'être excrétés. L'augmentation des pesticides entre amont et aval des villes/agglomérations peut donc s'expliquer, en plus des rejets urinaires, par les fèces humaines contenant les restes alimentaires non absorbés, dès lors qu'ils contiennent des pesticides. Non ou très peu biodégradés, que ce soit après absorption ou lors du transit intestinal ou encore lors du passage en STEP, les occurrences, la concentration en pesticides se trouvent donc majorées dans les eaux du Doubs à chaque traversée urbaine, même si les effets en sont moins bien démontrés qu'avec les glyphosate/AMPA.

L'impact humain sur la qualité des eaux du Doubs se trouve donc confirmé : les STEP rejettent bien des pesticides de manière notable ainsi que le montrent ces études, bien que limitées du fait qu'elles sont soutenues par les données ponctuelles de l'Agence de l'eau Rhône-Méditerranée et Corse (données Naïades). Pour mieux comprendre ces transferts, des études en santé humaine devraient aussi préciser les modalités de flux par l'organisme humain. Ces pesticides apportés par notre espèce aux milieux naturels participent donc de manière logique, en intensité non négligeable à l'imprégnation en pesticides marquée (démontrée par les molécules quantifiées), généralisée (démontrée par les molécules seulement détectées) des écosystèmes et des êtres vivants. Imprégnation qui participe certainement à la définition de l'anthropocène, époque géologique marquée par l'empreinte humaine

durable. Suite à ce travail, nous ne pouvons que proposer des remédiations à cette situation :

- travailler sur les causes : il s'agit d'une évolution sociétale majeure, avec l'abandon urgent et nécessaire des pesticides (par des pratiques d'agriculture en qualité biologique et soutenables) de même que les autres micropolluants (les phosphonates, par exemple),
- soigner les effets avec, par exemple, une solution, sans doute partielle et de moyen terme : équiper les STEP de systèmes dépolluant les pesticides et autres micropolluants des eaux domestiques avant leur rejet dans les cours d'eau (adsorption sur carbone actif ou ozonation). Actuellement, en France, les STEP ne disposent d'aucun procédé de dépollution concernant les pesticides et micropolluants. Ces procédés commencent à exister en Suisse et en Allemagne et peuvent nous permettre quelque espoir.

Remerciements à Daniel Joly, chercheur émérite CNRS et UBFC, pour ses données (précipitations et débits du Doubs) ainsi que son soutien lors de ce travail.

Bibliographie

- BADOT P.-M. et DEGIORGI F., 2020 - Étude de l'état de santé des rivières karstiques en relation avec les pressions anthropiques sur leurs bassins versants. Université de Franche-Comté
- BAUDRY J, DEBRAUWER L, DURAND G, LIMON G, DELCAMBRE A, VIDAL R, TAUPIER-LÉTAGE B, DRUESNE-PECOLLO N., GALAN P, HERCBERG S, LAIRON D, CRAVEDI J.-P, KESSE-GUYOT E., 2019 - Urinary pesticide concentrations in French adults with low and high organic food consumption: results from the general population-based NutriNet-Santé. *J Expo Sci Environ Epidemiol.* 2019 Apr ; 29(3) : 366-378.
- ENVI'LAB & HOLINGER. 2016 - Apports vers le Doubs de polluants et nutriments à partir du bassin versant suisse. Bilan des flux, rapport final.
- SENE G. 2015 - Les micropolluants et pesticides dans Les eaux comtoises : un enjeu grave en matière de biodiversité et de santé humaine. *Bull. Soc. Hist. Nat. Doubs* (2012-2014) 94, 50-61.
- SENE G. 2018 - Les micropolluants et pesticides dans les cours d'eau franc-comtois : compléments. *Bull. Soc. Hist. Nat. Doubs* (2016-2017) 96, 97- 112.
- WALTHER J.L., Mars 2017 - Qualité du Doubs franco-suisse. Profil de Micropolluants. Prélèvements par capteurs passifs. ENVIREAU Sur la Côte 216 CH-2905 Courtedoux, Suisse

Ville/agglomération	STEP et capacité (données 2017 en équivalents-habitants (HE))	Station amont (station, débit : module interannuel, distance à la STEP)	Station aval (station, débit : module interannuel, distance à la STEP)
Pontarlier	Pontarlier 59 446 HE	Labergement-Ste Marie 4,4 m ³ ± 20 Km	Arçon ± 11,3 m ³ ± 10 Km
Agglomération de Montbéliard	- Courcelles les M ^d . (Ste Suzanne) 53 300 HE - Dampierre/Doubs (Bavans) 10 900 HE - Audincourt (Arbouans) 49 700 HE	Mathay 51,6 m ³ ± 20 Km	Colombier-Fontaine 80-95 m ³ ± 7,5 Km
Agglomération de Besançon	Besançon (Port Douvot) 169 497 HE	Vaire-Arcier ± 95 m ³ ± 20 Km	Avanne-Aveney / Thoraise ± 100 m ³ ± 100 m ³ ± 4 Km ± 12 Km

Tableau 2 - Nombre de mesures quantifiées de pesticides pour les différentes années disponibles, toutes dates confondues.

(avec nombre de molécules différentes et nombre de mesures quantifiées en AMPA/glyphosate et % par rapport aux occurrences quantifiées)

	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	Totaux
Doubs amont Labergement Ste M.	0 analyse	12 analyses	0 analyse	0 analyse	12 analyses	0 analyse	0 analyse	24 analyses
	-	3 (2/1)	-	-	3 (2/2)			6 / 24 (25 %) (3 mol. diff.) (AMPA + Glyph. 4 = 66 %)
Doubs aval Arçon	5 analyses	12 analyses	5 analyses	5 analyses	12 analyses	0 analyse	0 analyse	39 analyses
	1 (1/1)	5 (1/1)	2 (1/1)	2 (1/1)	1 (1/1)			11 / 39 (28 %) (2 mol. diff.) (AMPA + Glyph 11 = 100%)
Doubs amont Mathay	5 analyses	4 analyses	12 analyses	5 analyses	4 analyses	11 analyses	12 analyses	53 analyses
	0	2 (2/1)	3 (2/2)	3 (2/1)	2 (1/1)	5 (1/1)	7 (1/1)	22 / 53 (42 %) (5 mol. diff.) (AMPA + Glyph. 17 = 77 %)
Doubs aval Colombier-F.	5 analyses	4 analyses	12 analyses	4 analyses	4 analyses	12 analyses	12 analyses	53 analyses
	4 (3/2)	3 (1/3)	4 (3/2)	5 (5/5)	1 (1/1)	7 (3/3)	12 (8/4)	36 / 53 (68 %) (10 mol. diff.) (AMPA + Glyph. 20 = 56 %)
Doubs amont Vaire-Arcier	6 analyses	12 analyses	7 analyses	6 analyses	12 analyses	0 analyse	0 analyse	43 analyses
	2 (2/1)	8 (6/3)	4 (2/3)	3 (1/3)	9 (6/3)			26 / 43 (60 %) (8 mol. diff.) (AMPA 13 = 50 %)
Doubs aval Avanne-Aveney	6 analyses	6 analyses	6 analyses	6 analyses	6 analyses	0 analyse	0 analyse	30 analyses
	5 (1/5)	8 (3/5)	6 (3/4)	5 (2/4)	6 (5/2)			30 / 30 (100 %) (9 mol. diff.) (AMPA + Glyph. 20 = 67 %)

Tableau 3 - Molécules pesticides différentes quantifiées et nombre d'occurrences, toutes dates confondues, dans le Doubs entre sa source et l'agglomération bisontine, en dehors du glyphosate/AMPA.

- nombre de molécules différentes par familles de pesticides (autres que glyphosate et AMPA) et nombre d'occurrences,
 - nombres d'occurrences de glyphosate et AMPA,
 - proportions par rapport au nombre de quantifications totales (comprenant glyphosate/AMPA).

Stations	Labergement Ste M. / Arçon	Mathay / Colombier-F.	Vaire-Arcier / Avanne-Aveney	Total des quantifications	Amont : 54 quantifications (120 analyses)
Ville /agglomération	Pontarlier	Montbéliard	Besançon		Aval : 77 quantifications (122 analyses)
Amont	1 herbicide (= 2)	2 herbicides (= 2) 1 acaricide (= 1)	4 herbicides (= 10) 2 insecticides (= 2) 1 acaricide (= 1)	- 14 quantifications d'herbicides - 4 quantifications d'autres pesticides	93 % d'herbicides (dont 72 % de glyphosate/AMPA) - 7 % autres pesticides
	Glypho/AMPA (= 4)	Glypho/AMPA (= 19)	Glypho/AMPA (= 13)	Glypho/AMPA (= 36)	
Aval	0	8 herbicides (= 10)	5 herbicides (= 14) 1 insecticide (= 1) 1 molluscicide (= 1)	- 24 quantifications d'herbicides - 2 quantifications d'autres pesticides	97 % d'herbicides (dont 66 % de glyphosate/AMPA) - 3 % autres pesticides
	Glypho/AMPA (= 11)	Glypho/AMPA (= 20)	Glypho/AMPA (= 20)	Glypho/AMPA (= 51)	

Tableau 4 - Nombre et proportions des mesures quantifiées de pesticides, toutes dates confondues, dans le Doubs entre sa source et l'agglomération bisontine.

- nombre total d'analyses,
 - nombre de dates avec mesures quantifiées (toutes molécules confondues) et % par rapport aux nombre total d'analyses,
 - nombre de quantifications et % par rapport aux nombre total d'analyses,
 - nombre de mesures de glyphosate/AMPA quantifiées et % par rapport aux nombre total d'analyses.

Stations	Labergement Ste M. / Arçon	Mathay / Colombier-F.	Vaire-Arcier / Avanne-Aveney	Bilans
Ville /agglomération	Pontarlier	Montbéliard	Besançon	
Amont	24 / 4 (17 %) / 6 (25 %) 4 (17 %)	53 / 19 (36 %) / 22 (42 %) 19 (36 %)	43 / 18 (42 %) / 26 (60 %) 13 (30 %)	120 / 41 (34 %) / 54 (45 %) 36 (30 %)
Aval	39 / 10 (27 %) / 11 (28%) 11 (28 %)	53 / 24 (45 %) / 36 (68 %) 20 (38 %)	30 / 23 (77 %) / 30 (100 %) 20 (67 %)	122 / 57 (47 %) / 77 (63 %) 51 (42 %)
Accroissement du nombre de dates avec pesticides quantifiés (en %)	1,6	1,3	1,8	1,4 (+ 40 %)
Accroissement amont / aval des proportions de pesticides quantifiés (en %)	1,1	1,6	1,7	1,4 (+ 40 %)
Accroissement amont / aval des proportions de glyphosate/AMPA (en %)	1,6	1,1	2,2	1,4 (+ 40 %)

Tableau 5 - Pesticides quantifiés, pour les mêmes dates, dans le Doubs entre sa source et l'agglomération bisontine (hors glyphosate/AMPA)

- nombre de pesticides différents et nombre de mesures quantifiées (entre parenthèses et en italique)

Stations	Labergement Ste M. / Arçon	Mathay / Colombier-F.	Vaire-Arcier / Avanne-Aveney	Bilan
Ville /agglomération	Pontarlier (24 dates communes)	Montbéliard (35 dates communes)	Besançon (18 dates communes)	77 dates communes
Pesticides quantifiés en moins	1 (2)	1 (1)	1 (1)	3 (4)
Pesticides quantifiés en plus	0	7 (12)	2 (2)	9 (14)

Tableau 6 - Présence, date et concentration du glyphosate quantifié (µg/L).	Station amont (121 analyses)		Station aval (162 analyses, celles de Thoraise comprises)		
	Pontarlier (analyses 2011-2014)	28/04/2011	0,183	28/04/2011	0,081
	01/07/2014	0,022	02/06/2014	0,022	
Agglomération de Montbéliard (analyses 2010-2016)	24/07/2013	0,053	28/08/2013	0,089	
	05/09/2016	0,023	05/07/2016	0,023	
Agglomération de Besançon (analyses 2010-2014)	0		Avanne-Aveney	21/05/2012	0,056
			Thoraise	04/04/2014	0,05
			03/10/2014	0,021	

Tableau 7 - Moyennes des concentrations quantifiées en AMPA, pour les mêmes dates, dans le Doubs entre sa source et l'agglomération bisontine (µg/L)				
- valeurs <i>ante</i> 2014, puis valeurs <i>post</i> 2014, moyennes toutes années, sauf pour Pontarlier, 2011				
- en gras, valeurs moyennes				
Stations	Labergement Ste M. / Arçon	Mathay / Colombier-F.	Vaire-Arcier / Avanne-Aveney	Moyennes
Ville /agglomération	Pontarlier	Montbéliard	Besançon	-
Amont	0,12	0,06 / 0,04 0,04	0,11 / 0,05 0,08	0,10 / 0,04 0,06
Aval	0,15	0,08 / 0,09 0,08	0,21 / 0,06 0,16	0,16 / 0,09 0,12
Facteur de croissance	1,3 (+ 30 %)	1,5 / 2,5 2 (+ 100 %)	1,9 / 1,2 2 (+ 100 %)	1,5 / 2,5 2 (+ 100 %)

Tableau 8 - Estimation du bruit de fond en pesticides dans le Doubs entre sa source et l'agglomération bisontine (µg/L) par les molécules présentes et seulement détectées pour une même date ou 2 dates rapprochées (hors molécules quantifiées).		
	Labergement Ste M. / Arçon	Vaire-Arcier / Avanne- Aveney
Ville /agglomération traversée et date retenue	Pontarlier 14/12/2011	Besançon 25-27/01/2011
Amont	275 molécules	348 molécules
Somme des concentrations en limites de quantification (µg/L)	10,20	63,16
Estimation de la concentration de pesticides détectés (µg/L)	5,10	31,58
Aval	459 molécules	457 molécules
Somme totale des concentrations de quantification (µg/L)	20 111,02	20 110,97
Estimation de la concentration de pesticides détectés (µg/L)	10 055,51	10 055,49
Somme des concentrations en limites de quantification (sans Ferbame et Zirame, deux fongicides) (µg/L)	111,02	110,97
Estimation de la concentration de pesticides détectés (sans Ferbame et Zirame, deux fongicides) (µg/L)	55,51	55,49

Annexe 1 - Le glyphosate des urines est-il mesurable dans les eaux du Doubs en aval des agglomérations ?

Dans un premier temps, il semble important de vérifier que le glyphosate rejeté par les urines humaines constitue bien une donnée mesurable. Quelques calculs simples permettent d'avancer sur ce problème avec l'exemple de Besançon.

Soient les prémices suivantes :

- soit 1,3 L d'urine rejeté par une personne en moyenne,
- soit une concentration urinaire moyenne de 1,25 µg/L de glyphosate (données de l'échantillon bisontin des « pisseurs involontaire de glyphosate »,
- soit environ 150 000 habitants sur le territoire de l'agglomération.

Ces données permettent de trouver que le Doubs reçoit quotidiennement un peu plus de 0,24 g de glyphosate par les seules urines humaines.

Avec un débit moyen (interannuel) du Doubs à Besançon de 100 m³/s, on trouve une quantité d'eau circulant dans le Doubs de 8,64 millions de L/jour.

On calcule alors une concentration de 0,03 10⁻³ µg/L de glyphosate dans les eaux du Doubs et issue des urines humaines.

Valeur non détectable ni quantifiable puisqu'actuellement la concentration LOQ (valeur de quantification) pour le glyphosate est de 0,02 µg/L et sa concentration détectée (LOD) est de 0,007 µg/L. Certaines analyses proposent les LOD et LOQ à 0,01 et 0,3 µg/L.

Un facteur d'ordre 1 000 sépare les 2 valeurs, celle calculée et celle de LOQ. Et un facteur 100 sépare les 2 valeurs, celle calculée et celle de LOD.

Et avant 2014, la LOQ était de 0,05 µg/L et la LOD de 0,017 µg/L, ce qui amplifiait les écarts.

Mais, on doit prendre en compte les faits que les apports humains urinaires à la rivière sont majorés ou minorés en particulier, en termes de concentrations en glyphosate :

- sachant qu'en étiage, le débit du Doubs peut être à moins de 20 m³/s et que les concentrations quantifiées l'ont été essentiellement sur des eaux du Doubs à faibles débits. (Concentration majorée d'un facteur 10).
- sachant que la population testée par les « Pisseurs involontaires de glyphosate » constitue un effectif biaisé, avec

des personnes attentives pour une bonne part à une alimentation en qualité biologique, on peut se demander quelle est la concentration urinaire moyenne pour la population générale : 10, 20 µg/L ou plus ? Il a été mesuré jusqu'à 250 µg/L d'urine chez un agriculteur portant plainte contre Monsanto pour empoisonnement. (Concentration majorée d'un facteur 10, 100 ?).

- sachant que les apports humains ne se limitent pas aux seules urines, avec les excréments. Et pour les années qui concernent notre étude (avant le 1^{er} janvier 2019), les épandages par les particuliers sur leurs parcelles. (Concentration majorée d'un facteur 2, 10 ?).

- inversement, les transformations chimiques et biochimiques du glyphosate en AMPA minorent les concentrations en glyphosate. Mais ici aussi, dans quelle proportion ?

Avec certaines de ces conditions réalisées, il est donc tout à fait possible d'observer des concentrations quantifiées de glyphosate ayant pour origine les organismes humains, même s'il est difficile de déterminer les quotités des différentes sources, organismes humains et autres.

En tous les cas, le glyphosate est quasiment toujours détecté, mais n'est quantifié que 9 fois pour 283 analyses. Les données ci-dessus n'écartent donc pas ces résultats avec pour origines urines et excréments humains.

Pour l'AMPA, quasiment toujours détecté et souvent quantifié (110 fois pour 242 analyses), les LOD et LOQ sont les mêmes que celles du glyphosate. Ses occurrences en sont plus facilement expliquées du fait de sa production par les activités microbiennes des STEP et dans les écosystèmes et organismes (sols ou les eaux des cours d'eau...) à partir de glyphosate : en quelques semaines en effet, suivant les conditions d'humidité ou de température, le glyphosate est dégradé en AMPA, entre autres métabolites. Ses origines peuvent en être les organismes humains, directement sans doute et indirectement, et les sols (avec de plus, les phosphonates des lessives, pour une part réduite sans doute).

En un sens, il reflète mieux que le glyphosate le niveau d'empoisonnement des organismes et écosystèmes à partir du glyphosate.

Annexe 2 - L'AMPA, produit de dégradation du glyphosate ou des phosphonates des lessives ?

Le glyphosate comme les phosphonates, azurants des lessives sont potentiellement dégradés en AMPA. Cette molécule est elle-même toxique et est donc recherchée par l'Agence de l'eau Rhône-Méditerranée et Corse dans ses analyses. L'AMPA est une des molécules les plus présentes, détectée ou quantifiée, dans les eaux des cours d'eau, en Franche-Comté comme ailleurs.

Il est intéressant de savoir l'origine d'une telle molécule, sachant que le glyphosate a une existence limitée par sa dégradation, qu'elle ait lieu dans les organismes vivants, les sols ou les cours d'eau, sans oublier les STation d'EPuration des eaux usées, rejetées par les particuliers. Le glyphosate étant un phosphonate au sens de certaines de ses propriétés chimiques est apporté par les urines et excréments humains aux STEP, lesquelles, par les activités microbiennes qu'elles mettent en œuvre doivent permettre sa dégradation en AMPA. De même, concernant les phosphonates azurants des lessives.

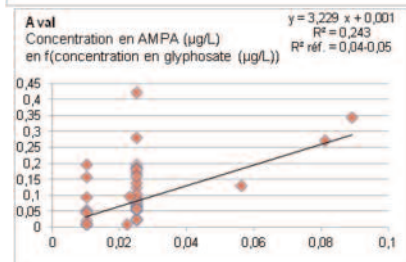
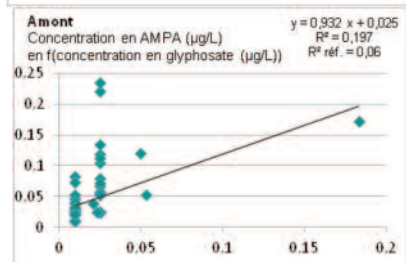
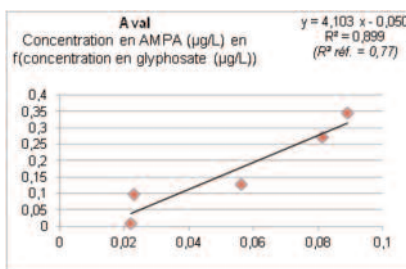
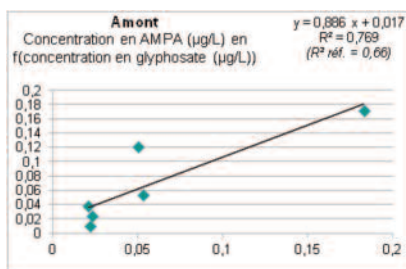
Nous avons donc travaillé sur des analyses d'eaux prélevées en amont et en aval des agglomérations de Pontarlier, Montbéliard et Besançon, à toutes fins de comparaison.

Lorsque les molécules n'étaient présentes qu'à l'état détecté, non quantifié, nous avons noté leur concentration comme la moitié de la concentration quantifiée minimale (mêmes valeurs de quantification, LOQ = 0,05 avant 2014, LOQ = 0,02 à partir de 2014).

Dans un premier temps, nous avons mis en relation, pour des mêmes dates, la concentration en glyphosate et celle de AMPA, uniquement lorsque le glyphosate était présent et quantifié.

Les premiers graphiques démontrent, malgré le petit nombre de points, une relation validée par le coefficient de détermination R^2 (6 et 5 points respectivement).

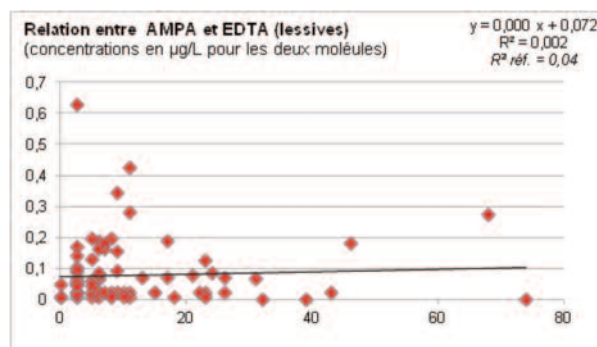
La concentration d'AMPA est liée à celle du glyphosate, et en aval des agglomérations, en amont dans un rapport approché de 1 pour 1, tandis qu'en aval, la concentration d'AMPA est 4 fois plus forte que celle de l'AMPA.



Nous avons étendu ce travail à toutes les données relatives à ces deux molécules, détectées comme quantifiées et obtenu les graphiques suivants : ils confirment les déductions précédentes, de manière validée de nouveau par les coefficients de détermination (respectivement 65 et 79 points).

Ces résultats ne nous permettaient néanmoins pas de valider complètement les fortes concentrations d'AMPA à l'aval des agglomérations. Nous ne disposons pas des concentrations en phosphonates des lessives. Par contre, nous disposons de celles d'un chélateur des lessives (pour empêcher les dépôts calcaires), l'EDTA. Nous pouvons estimer que les concentrations en phosphonates et EDTA sont corrélées.

Nous avons donc refait le même travail avec l'AMPA et l'EDTA (89 points).



Ce graphique démontre une absence de relation entre les deux molécules, avec un coefficient de détermination insuffisant. Un graphique semblable aurait sans doute été obtenu avec les phosphonates des lessives.

Conclusions.

Nous ne discuterons pas la présence de l'AMPA associée à la dégradation des phosphonates issus des lessives, mais de sa part dans la présence et concentration en AMPA.

Tout d'abord, notons toutefois la très grande différence de concentrations entre les phosphonates des lessives et l'AMPA : les premiers représentent en effet entre 0,2 et 5 % des lessives en poudre et leur concentration doit s'exprimer en mg/L ou plus, soit 1 000 fois plus que les unités de concentration de l'AMPA. Cela aurait dû provoquer des concentrations d'AMPA beaucoup plus élevées en aval des agglomérations que celles exprimées en µg/L.

D'autre part, les précédents graphiques montrent aussi que la présence et la concentration de l'AMPA est redevable de manière très importante et validée de celles du glyphosate.

Concernant les eaux du Doubs, avec leurs qualités chimiques et physiques (température, pH, calcium ionique, etc.), on peut donc associer de manière relativement fiable la présence de l'AMPA à la présence et aux apports de glyphosate, quels qu'ils soient, même si les phosphonates des lessives y participent, de manière moins évidente et sans doute limitée.

Annexe 3 - Relations entre concentrations AMPA (µg/L) dans les eaux du Doubs et débit du Doubs (m³) (mesuré à Villers le Lac /lac de Chaillexon

Relations entre concentrations glyphosate (µg/L) dans les eaux du Doubs et débit du Doubs (m³) (mesuré à Villers le Lac /lac de Chaillexon)

Nous avons exploité les données Naiades pour les seules concentrations quantifiées en AMPA et glyphosate pour l'ensemble des villes/agglomérations étudiées (dates 2010-2016).

Pour les débits, ce sont ceux du Doubs mesurés au lac de Chaillexon, à Villers le Lac (données fournies par Daniel Joly). Ces débits rendent compte des évolutions de débit du Doubs, lesquels sont redevables de l'amont et se retrouvent vers l'aval. Par contre, il existe bien un biais, puisque les localisations des mesures AMPA et débit ne sont pas constituées de la même manière. Notre étude ne cherchait donc qu'à évaluer une tendance.

Etudes concernant l'AMPA, constituant des séries suffisamment importantes (4 graphiques en bas de page).

Pour chaque graphique, on a retenu la régression proposant le R² le plus intéressant. Le R² correspondant à chaque graphique est indiqué en italique.

Les relations entre concentrations en AMPA et débit ne sont validées qu'après le transit du Doubs (données « aval ») par les villes/agglomérations. La régression en est logarithmique, tandis que pour les données « amont », elle est linéaire, avec les faibles débits (< 10 m³), mais un R² non significatif.

Dans la situation « amont », les relations entre concentration en AMPA et débit sont moins fortes (faibles coefficients en régression linéaire).

Par contre, en situation « aval », la relation entre concentration en AMPA et débit est validée par le R² et on

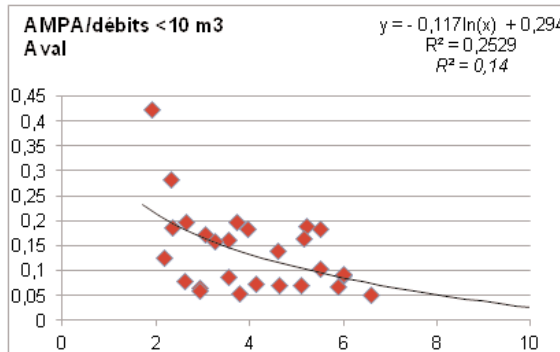
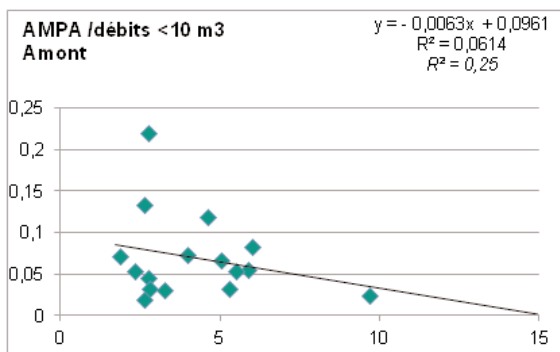
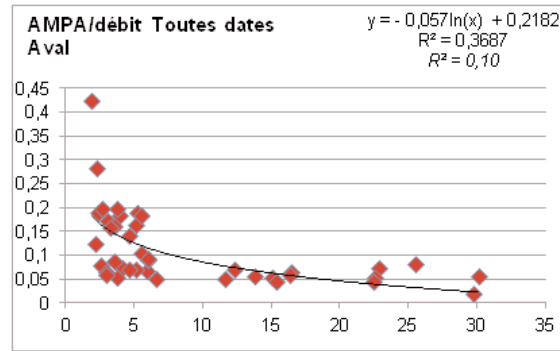
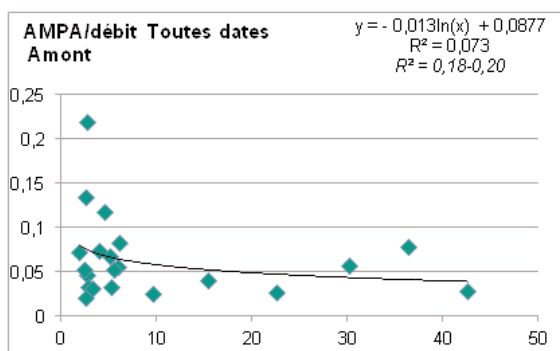
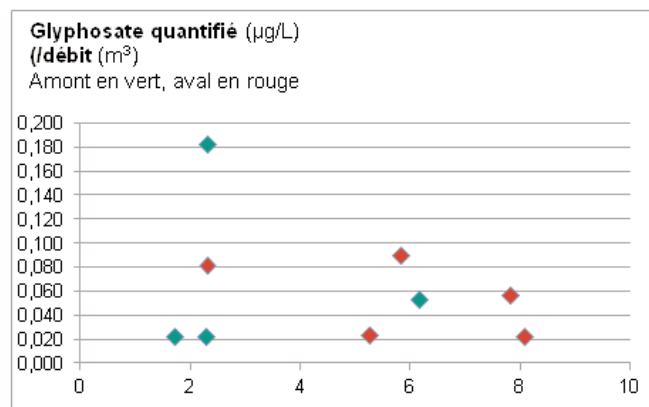
peut expliquer logiquement cette relation : plus le débit du Doubs est faible, plus l'effet de dilution est faible et plus les concentrations en APMA, pour une même quantité d'AMPA apportées dans l'eau de la rivière, sont élevées.

Contrairement à la situation « amont » où l'effet de dilution semble moins évident, du fait d'apports sans doute plus diffus et moindres en quantités.

On peut néanmoins constater une moyenne des concentrations en AMPA supérieures à la LOQ double en situation « aval », par rapport à la situation « amont » des villes/agglomérations (0,11 0 à 06 µg/L pour les données tous débits et 0,14 à 0,07 µg/L pour les débits inférieurs à 10 m³).

Concernant le glyphosate, nous n'avons recherché aucune relation entre débit du Doubs et concentrations au vu de l'effectif réduit. De même, nous n'avons pas cherché à comparer amont et aval des villes/agglomérations.

Néanmoins, on constate sa présence quantifiée uniquement lorsque les débits du Doubs sont très faibles à Chaillexon, soit inférieurs à 10 m³/s soit en période d'étiage.



Annexe 4 - Relations entre concentrations AMPA ($\mu\text{g/L}$) dans les eaux du Doubs et précipitations (mm cumulés mesurées à Besançon)

Nous avons exploité les données Naiades pour les seules concentrations quantifiées en AMPA pour l'ensemble des villes/agglomérations étudiées (dates 2010-2016).

Pour les précipitations cumulées, ce sont les précipitations mesurées à Besançon (données fournies par Daniel Joly) et les valeurs indiquent les mm cumulés sur des périodes de 3, 7 et 15 jours avant la date de mesure de la concentration en AMPA dans les eaux du Doubs. Les dates hivernales où le débit (et ses effets de dilution) pouvait être impacté par la fonte des neiges n'ont pas été prises en compte.

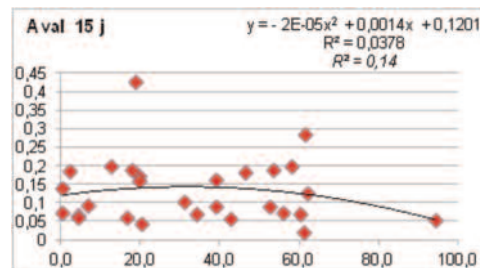
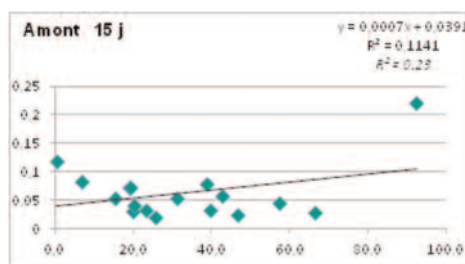
Par contre, il existe bien un biais, puisque les localisations des mesures AMPA et précipitations ne sont pas constituées de la même manière. Notre étude ne cherchait donc qu'à évaluer une tendance. Ce qui est démontré ci-dessous. Pour chaque série, on a montré ici les seuls 2 graphiques avec les précipitations cumulées sur 15 jours : c'est sur ces graphiques que la régression proposant le R^2 le plus intéressant. Le R^2 correspondant à chaque graphique est indiqué en italique.

Seules ont été retenues les dates où l'AMPA était en concentrations quantifiées.

Mesures AMPA pour les 3 villes/agglomérations étudiées (Pontarlier, Montbéliard et Besançon).

Les relations entre concentrations en AMPA et précipitations cumulées ne sont jamais validées et il est difficile d'en dire plus. Une tendance s'observe néanmoins pour les précipitations cumulées sur 7 ou 15 jours : plus les précipitations cumulées sont fortes, plus fortes sont les concentrations en « amont » des villes/agglomérations, alors que c'est plutôt l'inverse à leur aval.

Les mesures bisontines sont sans doute difficilement utilisables à l'échelle régionale.

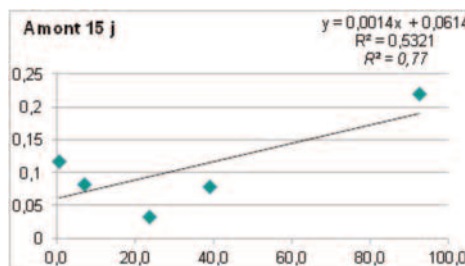


Mesures AMPA pour la seule agglomération de Besançon.

Les relations sont plus clairement établies, même si les effectifs sont réduits, même si les R^2 ne sont jamais suffisants.

Néanmoins avec ces 2 graphiques, on peut présenter des tendances : en amont, il y a une augmentation des concentrations en AMPA en fonction de l'intensité des précipitations pour les durées de 7 et 15 jours précédant la mesure de l'AMPA. On peut mettre ce fait avec le lessivage des sols, de manière plus ou moins profonde. Pour la durée de 3 jours, par contre, cela réduit la part de lessivage des zones superficielles plus ou moins étanches.

On peut en déduire avec vraisemblance les apports des sols agricoles/maraichers de l'AMPA dans les eaux du Doubs en amont des villes/agglomérations.



Par contre, avec les données « aval » des concentrations en AMPA, on obtient une autre relation : plus les précipitations sont importantes, surtout de nouveau pour 7 et 15 jours précédant la mesure de l'AMPA, plus faibles sont les concentrations en AMPA dans les eaux du Doubs.

On retrouve donc ici les effets de dilution d'apports d'AMPA à peu près constants en fonction des précipitations-débit du Doubs.

