

Origine urbaine de la contamination de l'Orge par les pesticides, estimation des apports de glyphosate et d'AMPA

Fabrizio Botta^{1*}, Gwenaëlle Lavison-Bompar², Guillaume Couturier², Fabrice Alliot¹,
Marc Chevreuil¹ et Helene Blanchoud¹

¹EPHE – UMR Sisyphe, UPMC, 4 place Jussieu, BC 105, 75252 Paris, France

²EAU DE PARIS, 144 av Paul-Vaillant Couturier, 75014 Paris, France

*fabrizio.botta@upmc.fr

1 Introduction

La contamination des eaux de surface et souterraines par les pesticides est un enjeu majeur ; les agences de l'eau étudient actuellement les possibilités de réduction de cette contamination dans le cadre de la directive européenne. Cette directive a fixé des objectifs de reconquête du bon état général pour les eaux de surface et pour les eaux souterraines avant 2015. Il est important de souligner que cette échéance est en définitive très proche, au regard notamment du temps de réponse des différents compartiments de l'environnement. Cette contamination dépend de plusieurs variables : la complexité des phénomènes de transport des pesticides dans le bassin versant, l'existence de différents mécanismes de stockage dans les différents compartiments de l'hydrosystème et la variabilité des conditions hydrologiques. Le Syndicat des Eaux de l'Île de France (SEDIF) est fortement engagé dans cette « bataille » et consacre des moyens importants à la connaissance de la qualité de ses ressources en eau. Il a donc lancé un programme d'action (Phyt'Eaux Cités) destiné non seulement à vérifier l'origine urbaine de la contamination par les pesticides, mais aussi à mobiliser les utilisateurs urbains afin de limiter l'emploi des pesticides et les comportements à risque.

L'agriculture représente environ 71 à 91 % des apports de pesticides dans la ressource en eau, elle est donc la principale source de pollution. Mais il ne faut pas négliger la pollution d'origine non agricole qui contribue à hauteur de 9% à 29% aux apports (Blanchoud, 2004 ; Boulet, 2005). Pour certaines molécules, l'origine est plus difficile à identifier car elles sont appliquées soit en milieu urbain soit en milieu agricole. Il s'agit par exemple du glyphosate, la matière active la plus utilisée dans le monde (Baylis, 2000; Woodburn, 2000), il peut avoir une origine urbaine (Hanke *et al.*, 2009 ; Kolpin *et al.*, 2006). Suite à l'application du glyphosate, on retrouve souvent son principal produit de dégradation, l'acide aminométhyl phosphorique (AMPA) dont les concentrations peuvent être parfois plus importantes que sa molécule mère (Rueppel *et al.*, 1977; Forlani *et al.*, 1999). L'AMPA peut aussi avoir d'autres origines : elle est aussi un produit de dégradation de l'acide phosphorique présent dans les détergents (Skark *et al.*, 1998). Les analyses conduites par le réseau Phyt'Eaux Cités en 2007 et 2008 ont montré une forte contamination des eaux de surface par ces deux molécules (Botta *et al.*, 2009 ; Fauchon et Lecomte, 2008 ; Fauchon et Lecomte, 2007).

Dans le milieu urbain, le glyphosate est facilement transféré sur des surfaces imperméables. Les événements pluvieux d'intensité élevée et le court délai entre la pluie et l'application favorisent le transfert de glyphosate en milieu urbain (Luijendijk *et al.*, 2003, Luijendijk *et al.*, 2005). L'ensemble de ces facteurs nous amène à focaliser notre étude sur les transferts dans les collecteurs d'eaux pluviales qui sont susceptibles d'être une source de pollution pour l'Orge. La contamination des collecteurs d'eaux pluviales et d'eaux usées n'a pas été encore très étudiée. Pour l'instant, on a pu observer que les collecteurs d'eaux pluviales pouvaient être source de pesticides mais uniquement dans des bassins versants agricoles (Muller *et al.*, 2002). La plupart des études ont concerné des réseaux unitaires (Gerecke *et al.*, 2002) et des contaminations des effluents des stations d'épuration (Kolpin *et al.*, 2006). Les travaux conduits en milieu urbain dans le collecteur de Ru de Fleury nous ont montré l'origine urbaine du glyphosate et de l'AMPA, bien que l'origine domestique de l'AMPA dans un réseau séparatif soit démontrée (Botta *et al.*, 2009).

Ce projet, initié lors de cette nouvelle phase du PIREN-Seine, a donc abouti à hiérarchiser les différentes zones d'apports en pesticides (F. Botta, 2009), avec des enquêtes auprès des utilisateurs (Hamelet, 2007) et un suivi annuel de la contamination de l'Orge en collaboration avec les acteurs du programme Phyt'Eaux Cités. Pendant l'année 2009, un site atelier agricole, la Renarde, a été étudié afin de compléter les informations que nous possédions déjà pour la partie urbaine pour la période 2007- 2008. L'ensemble de cette étude a consisté à mieux approfondir la connaissance des apports et des transferts des pesticides à différentes échelles en milieux urbain et agricole. A l'aide des données acquises, on a tenté différentes méthodes d'extrapolation des coefficients d'exportation à l'échelle du bassin versant de l'Orge, sur la base d'une détermination de la contribution des différents utilisateurs . La dernière étape a concerné l'impact de l'Orge sur la contamination de la Seine et la recherche des facteurs de différenciation au cours du changement d'échelle.

2 Site d'étude : le bassin versant de l'Orge

Le bassin versant de l'Orge a déjà été largement décrit dans les rapports précédents. La figure suivante (fig.1) permet d'avoir un récapitulatif de l'origine des données exploitées au cours de l'année 2009, collectées sur différents sites à partir du début de la phase V du PIREN Seine (janvier 2007 – aout 2009).

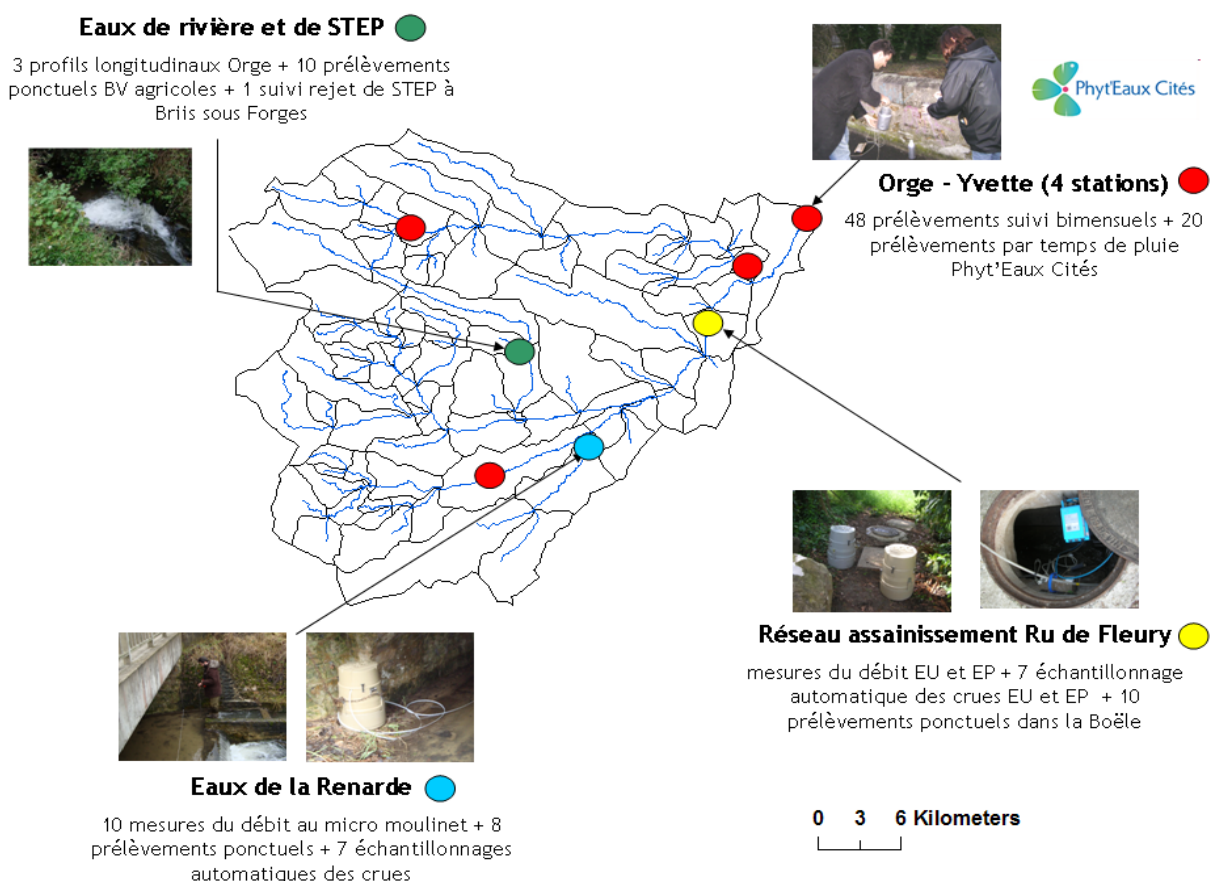


Figure 1 : Schéma récapitulatif des mesures et prélèvements réalisés sur le bassin versant de l'Orge pendant la phase V du PIREN-Seine

Des mesures complémentaires à l'exutoire de l'Orge ont également été conduites mensuellement entre janvier et aout 2009 à l'exutoire de l'Orge et sur la Seine (pont Garigliano) pour pouvoir comparer les flux

dans les deux rivières (ordre de grandeur). Les analyses du glyphosate et de l'AMPA ont été effectuées au laboratoire de chimie d'EAU de Paris (ancien CRECEP) selon la méthode décrite dans Botta *et al.*, 2009.

3 Résultats et discussion

L'objectif a été de rassembler les données obtenues à l'échelle globale de l'Orge pour identifier les sources possibles de contamination au niveau de l'Orge. Ensuite, les travaux effectués dans le cadre du PIREN Seine en zones urbaine et agricole (Botta *et al.*, 2008a ; Botta *et al.*, 2008b) nous ont fourni des résultats (flux) qui ont été extrapolés à l'aide des logiciels comme ARCGIS et grâce aux bases de données de l'INRA à l'échelle du bassin versant. Cela nous a donc permis d'estimer les quantités exportées à l'échelle de la zone urbaine (gris) et agricole (jaune) de l'Orge (fig.2). Dans un deuxième temps, on a également voulu comprendre quel pouvaient être les apports en pesticides de l'Orge vers la Seine pour le glyphosate et l'AMPA.

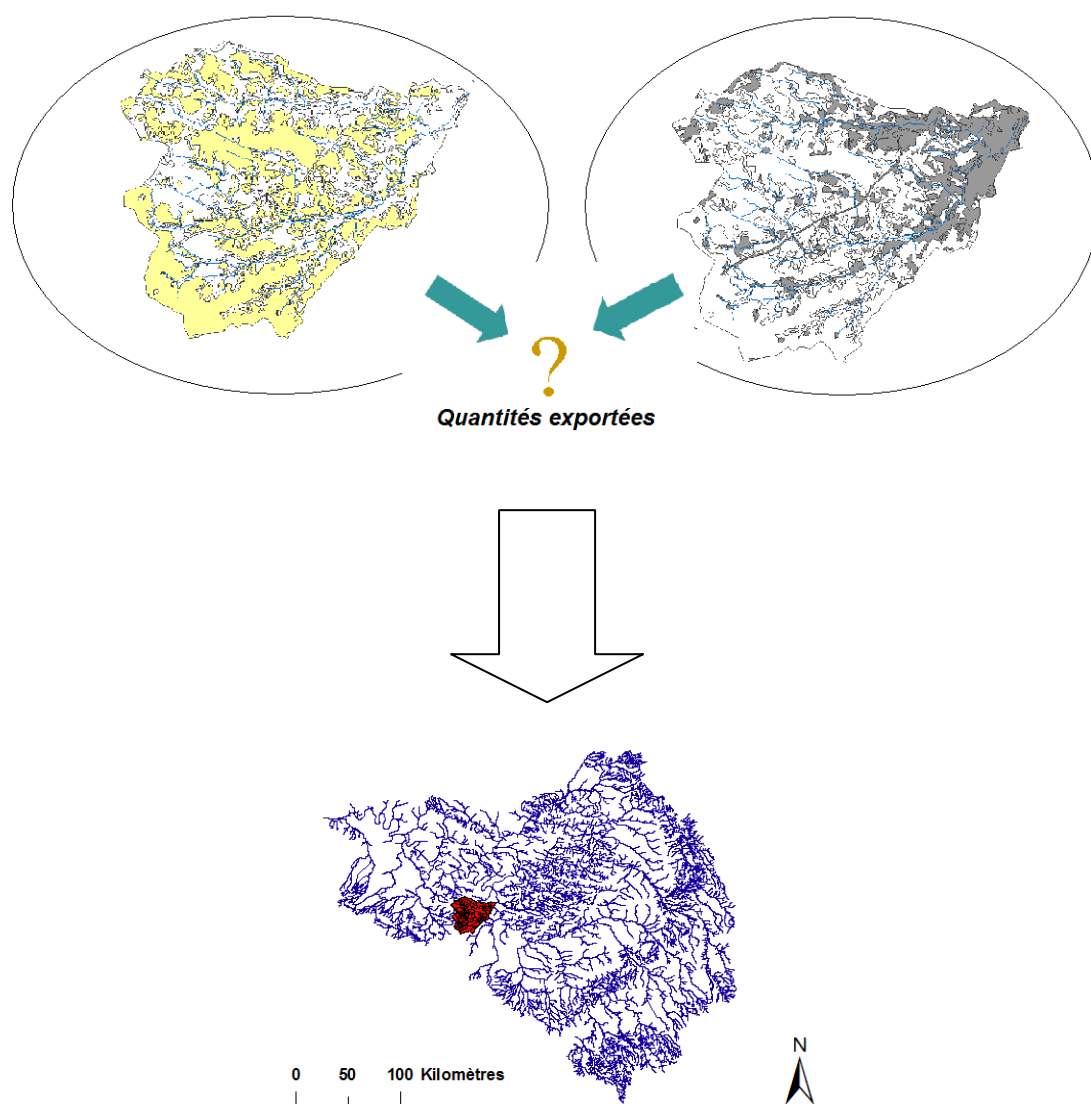


Figure 2 : Schéma récapitulatif des objectifs aux différentes échelles

3.1 Identification de l'origine urbaine ou agricole dans le bassin versant de l'Orge par analyse en composantes principales (ACP)

Les flux de pesticides calculés pour les années 2007 et 2008 dans l'Orge (Botta *et al.*, 2009), ont montré une tendance générale à l'augmentation des flux entre les stations amont et aval de l'Orge et de l'Yvette.

Une approche statistique a été utilisée pour pouvoir mettre en relation les concentrations de pesticides entre elles avec les facteurs hydrométéorologiques différenciant les crues des étiages (débit) et la saison de contamination (température). Sur l'ensemble de l'année 2008, ces 12 variables sont représentées par 24 échantillons et mesures (2 par mois) correspondent aux individus.

Les analyses en composantes principales présentées dans ce chapitre concernent deux sites. L'ACP (figure 3a) a été obtenue en prenant en compte les données enregistrées à la station d'Athis-Mons (Orge aval, milieu urbain) en 2008. Le premier facteur représente 38.9 % de l'inertie des nuages de points. Les second et troisième facteurs représentent respectivement 20 % et 12.4 %. Les deux nuages de points sont mieux représentés par le premier facteur, que ce soit celui des observations (prélèvements) ou soit celui des variables (pesticides). La deuxième analyse a été effectuée en utilisant les données enregistrées à la station de Sermaise (Orge amont, zone agricole) en 2008 (fig.3b). Le premier facteur représente 32.6 % de l'inertie des nuages. Les second et troisième facteurs représentent respectivement 18.9 % et 11.8 %.

Dans les deux cas, une analyse de la contribution des différentes variables a montré des résultats satisfaisants pour ce qui concerne les facteurs 1 et 2. Les résultats sont moins significatifs pour ce qui concerne le facteur 3 qui a été exclu de l'interprétation. La projection sur le premier plan factoriel donne une très bonne représentation. Nous nous limiterons à l'interprétation avec les deux premiers facteurs et les plans qu'ils engendrent. Deux ACP ont donc été effectuées sur deux points différents en amont et en aval, afin d'étudier les groupes des molécules dont l'origine et les niveaux de concentration sont similaires (fig.3).

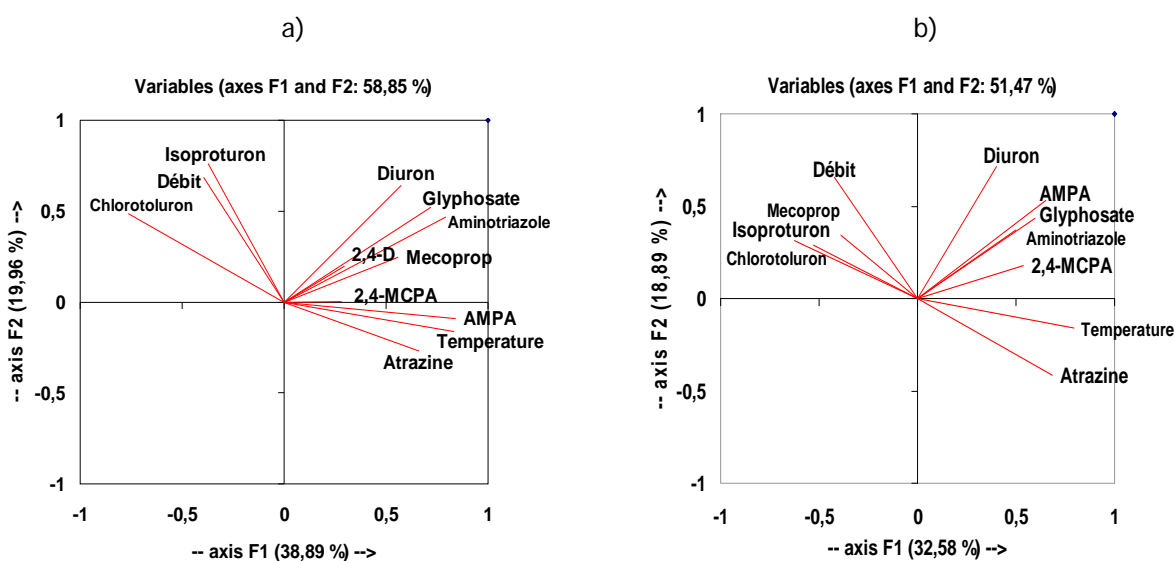


Figure 3 : Projection de l'ACP des variables, des individus et contributions des variables en pourcentage à la station d'Athis-Mons (a) et à la station de Sermaise (b).

Si on observe la projection de l'ACP des variables (figure 3), on détermine également l'origine des molécules. A la station d'Athis-Mons, on observe un nuage de points qui représente le groupe des herbicides utilisé majoritairement en milieu urbain dans la partie droite de l'ACP. Il s'agit des molécules utilisées essentiellement en milieu urbain et des dés herbants totaux. Par contre les molécules utilisées exclusivement en milieu agricole (comme l'isoproturon et le chlortoluron) sont positionnées ensemble.

Les évolutions du chlortoluron et de l'isoproturon sont associées au débit et diamétralement opposées à la température à Athis-Mons ainsi que à la station de Sermaise. Les débits importants observés quand la

température est plus basse (hiver) sont associés à des phénomènes de ruissellement qui entraînent essentiellement le chlortoluron et l'isoproturon.

L'origine de l'AMPA est confirmée par la comparaison de l'analyse des composantes principales sur les données récupérées à la station amont et à la station aval. A la station de Sermaise, la projection de l'AMPA reste similaire à celle du glyphosate et est en partie liée à l'évolution du débit. Par contre, en milieu urbain, l'ACP d'Athis-Mons (fig.3) montre une disposition de l'AMPA éloignée du glyphosate sur l'axe 2 et si on observe l'axe 1, un positionnement opposé au débit. Dans ce cas, l'AMPA est dilué à chaque augmentation du débit. Ce résultat confirme l'origine potentiellement domestique d'une partie de l'AMPA que l'on retrouve dans les cours d'eau.

Pour ce qui concerne une molécule comme le MCPP (mécoprop), il était intéressant de comparer les projections de l'ACP des variables à Athis-Mons (Orge aval) et à Sermaise (Orge amont). Sa disposition dans le plan factoriel d'Athis-Mons est la même que celle des molécules utilisées en milieu urbain. Par contre, sa disposition dans le plan factoriel de Sermaise est la même que celles du chlortoluron et de l'isoproturon. En effet, le mécoprop est largement utilisé en milieu agricole pendant l'automne sur les céréales d'hiver. Cet herbicide est aussi très répandu en milieu urbain car il bloque la pénétration des racines à travers les couches bitumeuses d'étanchéité des toitures végétalisées. L'ACP confirme donc pour cette molécule, une utilisation essentiellement urbaine, avec une corrélation à la température et donc à l'utilisation printanière à Athis-Mons. Par contre, pour ce qui concerne la station de Sermaise, le mécoprop est lié aux applications en milieu agricole, avec une forte corrélation au débit et au ruissellement.

Le positionnement de l'atrazine est également significatif dans le plan factoriel. Cette molécule, interdite en 2003, est toujours détectée aux stations aval à des concentrations très faibles. Son positionnement opposé au débit sur l'axe F1 dans les deux ACP (fig. 3a et 3b) montre que cette molécule provient essentiellement des apports par la nappe, les concentrations les plus élevées étant enregistrées en période d'étiage. Par contre, en période de crue, on observe un effet de dilution.

La répartition des individus le long de l'axe F1 montre la variabilité saisonnière sur l'ensemble de l'année, avec l'automne et l'hiver dans les coordonnées négatives et le printemps et l'été répartis dans les coordonnées positives pour les deux stations (fig. 4a et 4b). On observe également, pour les deux stations une variabilité plus marquée en pour une même saison, avec une gamme de concentrations plus grande pendant le printemps et l'été, en période de traitement urbain.

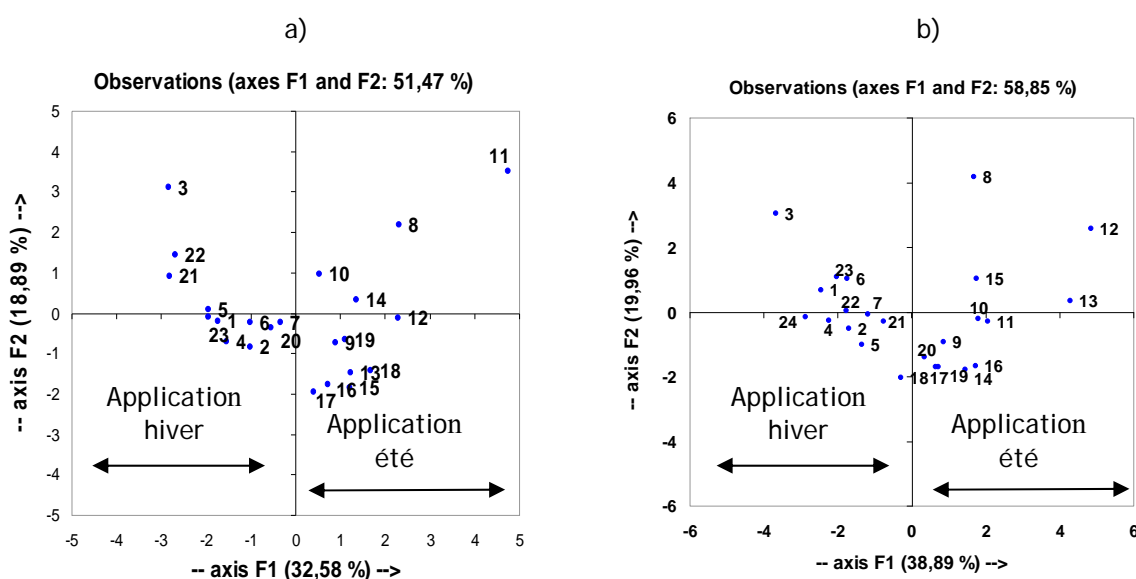


Figure 4 : Projection de l'ACP des individus à la station d'Athis-Mons (a) et à la station de Sermaise (b)

3.2 Contribution d'un bassin versant urbain à la contamination de l'Orge : cas de Ru de Fleury

Les résultats concernant l'étude de ce site ont déjà été décrits dans le rapport d'activité du PIREN Seine de l'année 2008 (Botta *et al.*, 2008a). Dans le sous – chapitre suivant sont présentées des estimations des flux en glyphosate et en AMPA dans les collecteurs d'eaux usées et d'eaux pluviales qui ont été utilisées pour le bilan des apports à l'échelle du bassin versant de l'Orge.

3.2.1 Estimation des flux de glyphosate et d'AMPA dans les deux collecteurs

Une estimation des flux a été effectuée sur la période d'échantillonnage pour chaque campagne. Dans le cas de données sur les concentrations dans les eaux pluviales et les eaux usées, il peut exister une incertitude importante de la concentration initiale finalement mesurée pour le glyphosate. En effet, on ne prend pas en compte la phase particulaire, susceptible de contenir beaucoup de glyphosate adsorbé. Les seules erreurs prises en compte pour les concentrations dissoutes seront donc les erreurs d'analyse. L'incertitude liée au facteur de biais global est très forte (l'incertitude d'analyse s'ajoutant pour chaque étape de la chaîne d'acquisition). Nous allons donc travailler sur les valeurs brutes de concentrations en conservant seulement, l'incertitude d'analyse (10 %). Notre objectif était d'être le plus précis possible du point de vue des quantités totales transférées pendant un événement pluvieux. Or, l'échantillonnage asservi au débit à majore le nombre de prélèvements lors de pics du débit dans le collecteur d'eaux pluviales et complique le calcul du flux par rapport à un échantillonnage à pas de temps fixe. Un échantillonnage à pas de temps fixe nous permet de suivre le début et la fin d'une crue. Cependant, il existe pour le calcul des flux dans les collecteurs, des incertitudes liées au manque de mesure de concentrations couvrant tout l'événement et au fait que les valeurs inférieures à la limite de quantification sont considérées comme égales à (LQ/2). A cela s'ajoutent les incertitudes de mesure du débit. L'incertitude globale est difficilement quantifiable. Ces calculs ont fourni des valeurs concernant les quantités exportées vers le cours d'eau pendant chaque événement pluvieux (tab.1).

Date	Durée prév. heure	Pluie mm	EAUX PLUVIALES (EP)				EAUX USEES (EU)			
			Volume eau	Glyp.	AMPA	NH ₄	Volume eau	Glyp.	AMPA	NH ₄
			m ³	g.	g.	g.	m ³	g.	g.	g.
15/04/08*	24	0	331	0.00	0.21	912	-	-	-	-
23/05/08*	12	0	175	0.009	0.038	295	-	-	-	-
14/05/08	24	40	25811	484.1	41.42	9129	5315	9.42	6.48	203616
12/06/08	12	1.6	1353	39.56	5.39	5498	1644	1.71	4.12	96937
19/06/08	12	4.4	3258	34.87	6.94	5378	1784	0.57	0.71	105673
24/06/08	12	0	115	0.10	0.11	784	1233	0.37	0.53	66405
02/07/08	48	3.8	3151	27.03	7.38	16461	5757	7.34	27.72	446307

Tableau 1. Flux en glyphosate et AMPA estimé dans les deux collecteurs

*période hors traitement

Dans les eaux pluviales, la quantité maximale de glyphosate a été exportée pendant l'événement pluvieux du

14 mai 2008, avec des prélèvements effectués sur 24 heures. La quantité totale exportée était de 484.11 g. Pendant cette campagne, la quantité maximale de mm de pluie a été enregistrée. Pour ce qui concerne les autres événements pluvieux suivis, les quantités exportées ont été beaucoup plus faibles, en comparaison à la grande pluie du 14 mai 2008. On a remarqué également une diminution temporelle du flux (39.56 g. pour 12 heures le 12 juin 2008, 34.87 g. pour 12 heures une semaine plus tard même avec un événement pluvieux plus élevé et 27.03 grammes deux semaines plus tard encore sur 48 heures). La quantité d'ammonium exportée ne varie pas substantiellement et elle est proportionnelle à la durée de la campagne (12h, 24h ou 48h). Les flux en AMPA dans le collecteur d'eaux pluviales restent très faibles par temps sec (0.1 - 0.2 grammes pour 12 heures), mais augmentent sensiblement pendant un événement pluvieux. Pendant la grande crue du 14 mai 2008, le flux en AMPA représente un dixième du flux en glyphosate. Un flux d'AMPA de quelques grammes est ensuite enregistré pour les deux campagnes de juin (5.39 g. pour 12h, 6.94 g. pour 12h, respectivement) et celle de juillet (7.38 g. pour 48h). Dans le collecteur d'eaux usées, le flux de glyphosate a été supérieur au flux d'AMPA uniquement lors de la pluie exceptionnelle du 14 mai 2008, où le débordement des eaux pluviales vers les eaux usées pourrait être à l'origine de la montée du flux de glyphosate. Le flux le plus élevé d'AMPA a été enregistré pour la campagne du 2 juillet 2008 effectuée sur 48 heures. Cette fourchette de temps explique donc des apports essentiellement domestiques d'AMPA. Afin de mieux caractériser et comprendre la relation entre les deux molécules, un calcul de proportionnalité des flux entre les 2 a été effectué dans les deux collecteurs (tab.2). Deux colonnes représentent le pourcentage de glyphosate et d'AMPA par rapport à la somme des flux de ces deux molécules dans les deux collecteurs (EP et EU). Par contre, dans les colonnes « répartition » on a tenté d'estimer en termes de pourcentage la voie préférentielle de transfert des deux molécules entre les 2 réseaux. Donc, si le glyphosate et l'AMPA, selon les différents événements pluvieux suivis, sont préférentiellement transférés dans le collecteur d'eaux pluviales ou dans le collecteur d'eaux usées.

	pluie mm	EAUX PLUVIALES EP		EAUX USEES EU		Répartition Glyphosate		Répartition AMPA	
		Glyphosate	AMPA	Glyphosate	AMPA	EU	EP	EU	EP
15/04/08*	0	0%	100%	/	/	/	/	/	/
23/04/08*	0	19%	81%	/	/	/	/	/	/
14/05/08	40	92%	8%	59%	41%	2%	98%	14%	86%
12/06/08	1.6	88%	12%	29%	71%	4%	96%	43%	53%
19/06/08	4.4	83%	17%	45%	55%	2%	98%	9%	91%
24/06/08	0	41%	59%	41%	59%	79%	21%	83%	17%
02/07/08	3.8	79%	21%	21%	79%	21%	79%	79%	21%

**Tableau 2. Répartition glyphosate/AMPA dans les deux collecteurs
*période hors traitement**

Pour ce qui concerne le collecteur d'eaux pluviales, les flux en glyphosate hors traitement sont faibles à nuls. Dans ce cas, les flux en AMPA sont largement supérieurs. Par contre, en période de traitement, si on considère les flux estimés pendant les événements pluvieux, les flux en glyphosate représentent plus de 80-90% du flux total par rapport à l'AMPA. La pluie a donc un impact extrêmement important sur les quantités

de glyphosate exportées vers la Boële dans le collecteur d'eaux pluviales. Si on compare les quantités exportées pendant les cinq campagnes conduites en parallèle dans les deux collecteurs, on voit que le flux du glyphosate est 5 fois plus important que le flux en AMPA pendant les événements pluvieux. Par contre le flux d'AMPA par temps sec est majoritaire, qu'on soit en période de traitement ou non (100 % et 81 % hors période de traitement et 59 % en période de traitement).

Dans le collecteur des eaux usées, le flux en glyphosate est supérieur au flux de l'AMPA seulement dans le cas de l'événement pluvieux de très forte intensité enregistré le 14 mai 2008. Lors de cette campagne, 59 % du flux total est constitué par le glyphosate et seulement 41 % est constitué par l'AMPA. La pluie de 40 mm a engendré un débordement des eaux pluviales vers le réseau d'eaux usées, provoquant un transfert de la contamination. On s'attendrait à voir un pourcentage plus élevé en AMPA lors de la campagne par temps sec du 24 juin 2008, mais cela est expliqué par la courte période d'échantillonnage (12 heures) pendant la nuit (pas d'apports en eaux domestiques) et par un pic extrême de glyphosate enregistré le soir. Le pourcentage plus élevé d'AMPA est enregistré pendant la campagne du 2 juillet 2008. Cette campagne s'est déroulée pendant 48 heures et l'événement pluvieux du premier jour ne semble pas avoir eu un impact sur l'augmentation des flux en glyphosate. D'autre part des apports en AMPA provenant des eaux domestiques ont pu être beaucoup plus importants. Le glyphosate est donc transféré essentiellement par le collecteur des eaux pluviales (valeurs compris entre 79 % et 98 %). Seulement pour la campagne de temps sec du 24 juin 2008 la proportion est inversée et la partie majoritaire du glyphosate du flux en glyphosate enregistré dans le réseau séparatif transite par le collecteur d'eaux usées. Celui-ci s'explique avec la différence de débits entre les deux collecteurs (200 L.s⁻¹ en moyenne dans le collecteur d'eaux usées par rapport aux quelques L.s⁻¹ du collecteur d'eaux pluviales de Ru de Fleury). Le même raisonnement explique les valeurs très fortes des flux en AMPA enregistré dans les collecteurs d'eaux pluviales lors des épisodes pluvieux du 14 mai 2008 et du 19 juin 2008 (86% et 91% de l'AMPA transite dans le collecteur d'eaux pluviales). Dans ce cas, le débit dans le collecteur d'eaux pluviales augmente tellement que par conséquent les flux sont beaucoup plus importants par rapport aux flux d'AMPA dans les eaux usées. Par ailleurs, en période de traitement, l'AMPA issu de la dégradation du glyphosate se cumule aux autres sources urbaines de l'AMPA.

Pour la campagne du 2 juillet 2008 comme pour les autres campagnes où la pluie est faible (< 4mm) ou que la durée du prélèvement est longue, le volume d'eau écoulé dans le collecteur d'eaux usées est plus important que le collecteur d'eaux pluviales et explique la répartition des flux entre les deux collecteurs. La majorité du glyphosate est donc transféré par le collecteur d'eaux pluviales. Par contre, le comportement de l'AMPA est assez irrégulier ; ceci peut être lié au fait que pendant la période de traitement cette molécule peut avoir une double origine. Les quantités exportées en glyphosate pendant les événements pluvieux semblent être en relation avec les conditions hydrologiques, en particulier avec les volumes d'eau écoulés pendant les événements pluvieux.

3.3 Contribution d'un bassin versant agricole à la contamination de l'Orge : cas de la Renarde

Les campagnes ont été toutes conduites entre novembre 2008 et mai 2009. Afin d'estimer l'état de la contamination de la Renarde en glyphosate, AMPA et phenylurées, huit profils longitudinaux sur trois stations (Source, Villeconin et Souzy-la-Briche) ont été réalisés (04/11/2008, 04/12/2008, 11/12/2008, 20/01/2009, 10/02/2009, 20/02/2009, 03/03/2009, 15/04/2009). Le tableau 3 résume les campagnes conduites à l'exutoire de l'Orge sur 24 ou 48 heures en continu, avec le pas de temps et la période d'application de deux types de molécules sur le bassin versant.

Date	Pluie	Pas de temps	Période d'application glyphosate	Période d'application phénylurées
04/12/08	oui	1 heure	Non	Oui
11/12/08	non	1 heure	Non	Oui
19/01/09	oui	1 heure	Non	Oui
09/02/09	oui	1 heure	Non	Oui
03/03/09	oui	1 heure	Non	Oui
24/03/09	oui	2 heures	Non	Oui
11/05/09	oui	1 heure	Oui	Non

Tableau 3. Récapitulatif des campagnes effectuées à l'exutoire de la Renarde avec le préleveur automatique ISCO 3700

Les prélèvements ont été effectués en tenant compte des conditions hydrologiques et en fonction de la période d'application selon les pratiques phytosanitaires dans ce bassin versant. Parallèlement aux autres échantillonnages, une campagne de comparaison de la contamination entre bassins versants agricoles a été effectuée le 20 février 2009. Les stations échantillonnées étaient localisées sur les bassins suivants : sur la Rémarde (Saint-Cyr-sous-Dourdan), sur la Prédecelle (Le-Val-Saint-Germain), sur l'Orge (Sainte-Mesme, Sermaise, Saint-Germain-lès-Arpajon), sur la Salmouille (amont de Linas), sur le Ruillon (Balizy), sur l'Yvette (Chevreuse et Villebon-sur-Yvette), sur la Renarde (Saint-Yon).

3.3.1 Etude hydrologique du bassin versant de la Renarde

Des mesures de débit ont été effectuées à l'aide d'un micro-moulinet afin d'établir la courbe de tarage (fig. 5). A partir du 20 janvier 2009, un capteur de pression automatique a permis d'obtenir un suivi en continu (pas de temps de 10 minutes) des hauteurs d'eau de la Renarde. La précision du capteur « bulle à bulle » au niveau de la mesure de la hauteur d'eau est d'environ 1 mm selon le constructeur (IRIS Instruments). Pour le calcul du flux, l'erreur globale peut être estimée à partir de l'erreur de mesure des concentrations en pesticides multipliée par une éventuelle erreur d'estimation du débit.

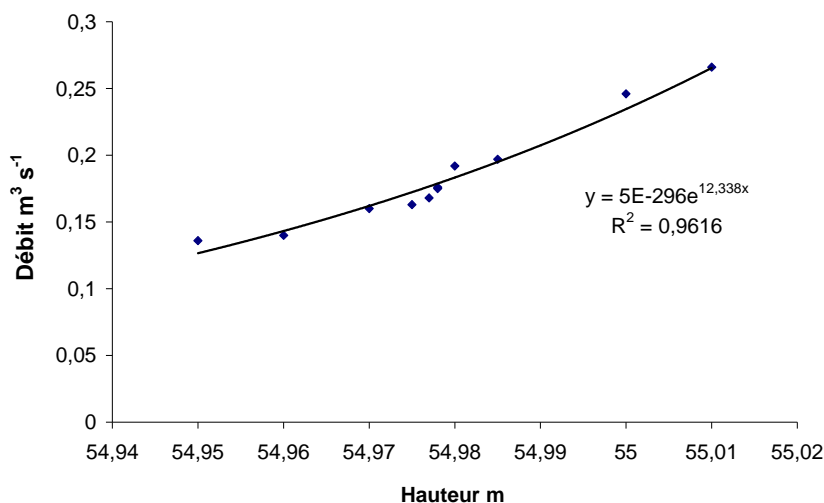


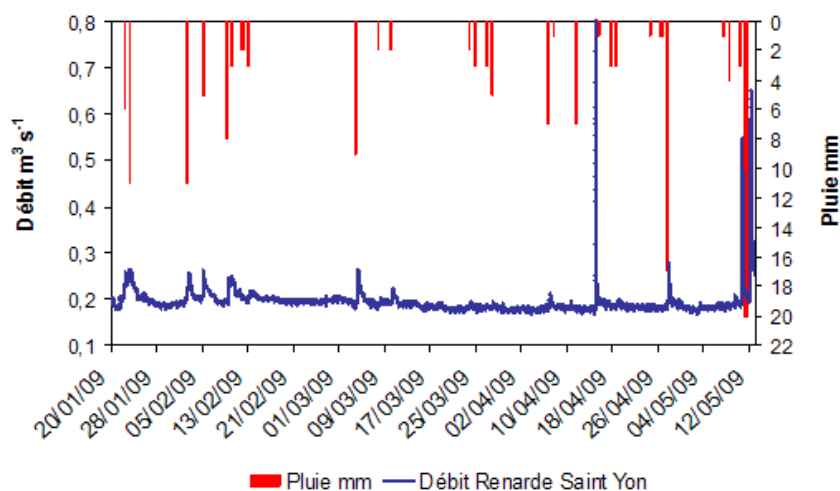
Figure 5 : Relation entre les hauteurs d'eau et les débits mesurés à la station hydrométrique située à l'exutoire de la Renarde

Sur la période d'analyse, les variations en hauteur d'eau ont été de l'ordre de quelques centimètres. La valeur du débit moyen sur les quatre premiers mois de l'année 2009 était de $0.194 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (tab.4), avec des pics qui ont rarement dépassé $0.3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et sont restés dans la gamme de la courbe d'étalonnage.

	Hauteur d'eau <i>m</i>	Débit $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$
Moyenne	54.97	0.19
Médiane	54.97	0.18
Min	54.96	0.16
Max	55.12	1.16
Ecart type	0.009	0.035

Tableau 4. Hauteur d'eau et débit de la Renarde mesurés entre le 20/01/2009 et le 13/05/2009

Par contre, le 15 avril 2009 un pic supérieur à $1.16 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ a été enregistré qui ne semble pas être lié à un fort événement pluvieux mais pourrait être un artefact de mesure. En effet, il est peu probable qu'un événement orageux localisé se soit produit sur le bassin versant de la Renarde ce jour là. Pendant le premier trimestre 2009, peu d'événements pluvieux ont été enregistré et il n'y a pas eu d'augmentation significative du débit de la Renarde (fig.6).



Figures 6 : Débit et événements pluvieux enregistré à l'exutoire du bassin versant de la Renarde pendant toute la période d'étude

On a observé des augmentations du débit plus élevées pendant le mois de mai 2009, lors des premiers événements orageux. Dans ces cas, on a une augmentation du débit de 3 fois le débit normal, avec des pics supérieurs à $0.5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Les mesures du débit montrent donc une faible réponse de la Renarde au ruissellement pour toute la période d'échantillonnage, exception faite pour la campagne du 11/05/2009. Les précipitations de janvier et de février 2009 ont été déficitaires par rapport à la normale saisonnière (-20 %), voire très déficitaires au mois de mars 2009 par rapport à la normale saisonnière de la région (-38 %). Au cours du mois d'avril 2009, les débits mensuels des petites rivières dans le secteur en amont de Paris ont baissé. Par contre, pendant le mois de mai on a enregistré, à l'échelle de l'Ile-de-France, une légère hausse des débits mensuels des petits cours d'eau (DIREN IDF, 2009). On peut donc conclure que pendant la période de suivi de la contamination de la Renarde, la situation hydrologique était inhabituelle, avec très peu

de précipitations et par conséquent, avec de rares épisodes de ruissellement.

3.3.2 *Etat de la contamination de la Renarde par les pesticides*

L'objectif de la première étape de l'étude a été de caractériser le niveau général de contamination des eaux de la Renarde, de la source jusqu'en aval. Le point de référence a été choisi à la source de la Renarde, dans une zone entièrement agricole et avec essentiellement une alimentation de la nappe. Un deuxième point a été choisi en aval de Villeconin, pour établir quels étaient les apports urbains et un troisième point plus en aval, à Souzy-la-Briche en aval d'une zone agricole. Pendant les huit campagnes de prélèvements effectuées à la source de la Renarde, le glyphosate, l'AMPA et les phénylurées n'ont jamais été détectés. L'analyse des prélèvements a mis en évidence une très faible contamination de toutes les stations de prélèvement sur la Renarde. On n'observe aucune contribution de la partie agricole en amont, à la contamination de la Renarde pour ces molécules pendant la période d'analyse.

Sur les 24 échantillons collectés entre novembre 2008 et avril 2009 sur la Renarde, le glyphosate a été décelé 3 fois à des concentrations supérieures à la limite de quantification. Les concentrations en glyphosate ont été dans les trois cas égaux ou inférieures à $0.10 \mu\text{g.L}^{-1}$. L'AMPA est quantifié dans deux échantillons où le glyphosate était également retrouvé (à des concentrations très faibles de 0.05 à $0.06 \mu\text{g.L}^{-1}$). Ces observations montrent une faible contamination de la Renarde par le glyphosate et l'AMPA pendant la période hivernale et printanière.

Une comparaison a été effectuée entre les concentrations enregistrées dans la Renarde et celles observées dans l'Orge à Sermaise pendant les campagnes bimensuelles par le programme Phyt'Eaux Cités. Les concentrations en glyphosate observées à la même période dans l'Orge n'étaient pas très différentes de celles de la Renarde (même fréquence de détection et même ordre de grandeur). Par contre, l'AMPA a été décelé dans l'Orge 6 fois sur 8 à des concentrations variant entre 0.12 et $0.37 \mu\text{g.L}^{-1}$. Cela peut être expliqué par la présence en amont de Sermaise, de rejets urbains (notamment de la ville de Dourdan), donc par un apport d'AMPA d'origine essentiellement domestique (Skark *et al.*, 1998; Kolpin *et al.*, 2006; Botta *et al.*, 2009). Par contre, les rejets domestiques à l'intérieur du bassin versant de la Renarde (essentiellement agricole) ne semblent pas être une source d'apport en AMPA pendant la période d'étude.

La Renarde étant un bassin essentiellement agricole, les pesticides sont surtout appliqués en pré-émergence des céréales d'hiver pendant l'automne et l'hiver. Pour ces cultures, le chlortoluron et l'isoproturon sont généralement les deux molécules les plus utilisées (Schott *et al.*, 2007). Il s'agit de deux herbicides utilisés exclusivement sur les céréales d'hiver. Dans les 24 échantillons prélevés dans la Renarde, aucune détection en isoproturon et chlortoluron n'a été enregistrée. Les deux molécules sont probablement abondamment appliquées dans la partie amont, sur des sols très perméables avec une très faible pente. Le ruissellement dans le cours d'eau est donc fortement limité.

Pour ces molécules, comme pour les précédentes, une comparaison avec les concentrations quantifiées dans l'Orge à Sermaise, a été également effectuée. Le chlortoluron a été quantifié 7 fois sur 8, souvent à de fortes concentrations (supérieures à $0.1 \mu\text{g.L}^{-1}$), les valeurs les plus élevées étant observées pendant le mois de décembre (5.8 et $1.3 \mu\text{g.L}^{-1}$). Par contre, l'isoproturon est resté à des concentrations très faibles, avec un pic maximal de $0.06 \mu\text{g.L}^{-1}$. L'Orge est donc beaucoup plus contaminée que la Renarde : on recherchera dans les sous-chapitres suivants les facteurs qui peuvent être à l'origine de cette différence. Le chlortoluron et l'isoproturon montrent une différence significative en termes de concentration, avec une contamination pratiquement nulle si l'on compare aux données de la littérature. L'isoproturon a souvent été détecté aux stations amont de l'Orge en hiver, de décembre à avril 2007, à Sermaise ($1.2 \mu\text{g.L}^{-1}$, en décembre 2007) et à Chevreuse sur l'Yvette ($0.8 \mu\text{g.L}^{-1}$, en décembre 2007) (Fauchon et Lecomte, 2008). Par contre, si la contamination en isoproturon est depuis longtemps connue, la présence de chlortoluron était rare dans

beaucoup de zones agricoles en Europe (Muller *et al.*, 2002). Dans les dernières années, la tendance semble s'inverser, surtout parce que l'isoproturon est principalement limité par de nouvelles restrictions liées à ses conditions d'homologation (Huguet, 2008).

3.3.3 Caractérisation de la contamination de la Renarde en fonction des conditions hydrologiques

Parmi les six molécules recherchées dans les eaux de la Renarde, seulement trois ont été décelées (glyphosate, AMPA et chlortoluron) pendant deux campagnes (tab.5). Il s'agit du chlortoluron pour la campagne du 09 février 2009 et du glyphosate et de l'AMPA pendant la campagne du 11 mai 2009. Le chlortoluron a été appliqué pendant la période d'hiver sur des cultures de blé. Par contre, le glyphosate a été utilisé sur des jachères à partir du mois de mai 2009.

	Glyphosate	AMPA	Chlortoluron	Linuron	Isoproturon	Diuron
04/12/08						
11/12/08						
20/01/09						
09/02/09		X	X			
03/03/09						
24/03/09						
11/05/09	X	X				

Tableau 5. Type de molécules quantifiées dans les différentes campagnes à l'exutoire du bassin versant de la Renarde

Si l'on considère les deux premières campagnes effectuées sur la Renarde, le 4 décembre 2008 (0.6 mm de pluie) et le 11 décembre 2008 (temps sec), en période d'épandage pour le chlortoluron et l'isoproturon, aucun pesticide n'a été décelé dans 24 échantillons collectés à l'exutoire de la Renarde. Pour le mois de décembre 2008, la moyenne des précipitations était de 47 mm sur le bassin de la Seine, soit 45 % de moins que la normale. Le centre du bassin de la Seine, dont la zone étudiée, est plus sec que la normale saisonnière, avec moins de 40 mm de pluie pour tout le mois de décembre, d'où un déficit compris entre 50 % et 75 %. Cette information pourrait expliquer des phénomènes de ruissellement très faibles voire nuls, pendant la période des deux échantillonnages. Par contre, il faut se rappeler que même si aucune contamination ne semble caractériser la Renarde, dans le cas de l'Orge à Sermaise, il s'agit de la période de contamination maximale en chlortoluron. Une autre campagne d'échantillonnage a été conduite le 20 janvier 2009. Pendant cette campagne d'une durée de 24 heures, un phénomène pluvieux de 13 mm s'est produit. Pour cette campagne, ainsi que pour les deux précédentes, aucune détection en pesticides n'a été enregistrée.

3.3.4 Campagne du 9 février 2009

La première campagne dans laquelle on a enregistré des concentrations supérieures à la limite de détection pour le chlortoluron est celle du 9 février 2009, avec un cumulé de pluie de 11 mm. Cette campagne a

démarré à 11h, le 9 février 2009 pour se terminer à 11h le 10 février 2009. Les échantillons ont été collectés au pas de temps horaire sur 24 heures, donc un total de 24 échantillons sur lesquels les pesticides ont été recherchés et également les ions majeurs. Cette analyse des ions majeurs a été effectuée afin de différencier l'eau provenant du ruissellement de subsurface et celle que transite dans la craie.

Si on observe plus en détails comportement des ions majeurs on enregistre une évolution différente. Le calcium et le magnésium semblent plutôt originaires de la nappe, avec des impulsions résultant du pic de crue. Par contre, le potassium et le sodium montrent la même évolution, avec un pic en correspondance avec l'augmentation du débit pour ensuite décroître rapidement. Le lessivage des sols par ruissellements superficiel et sub-superficiel, entraîne donc le départ du potassium et du sodium (fig.7).

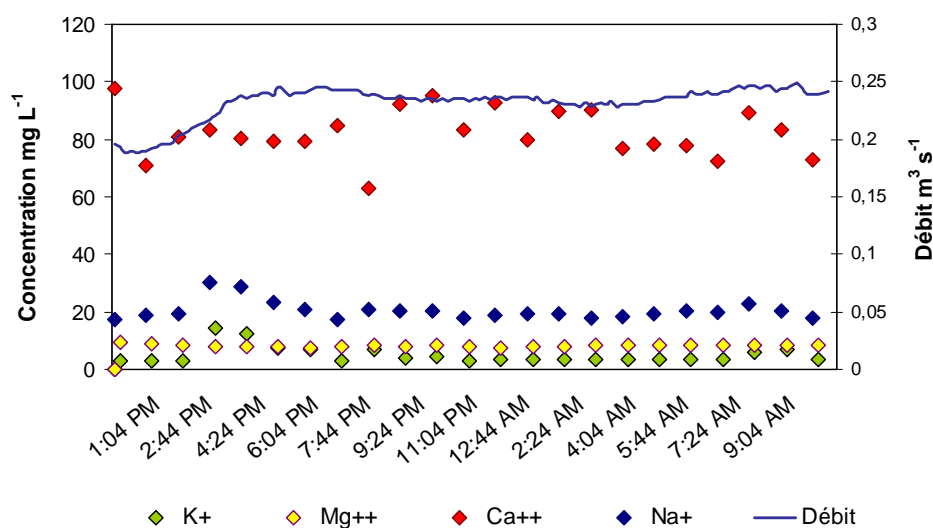


Figure 7 : Dynamique de transfert des ions majeurs à l'exutoire de la Renarde pendant la campagne du 09/02/2009

Lors de cette campagne d'échantillonnage, le débit commence à augmenter à 1h34 et rejoint son maximum à 6h04 (fig. 8). Pendant cette période, aucun des pesticides recherchés n'a été détecté. La conductivité est passée d'un maximum à 11h04 ($660 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) à un minimum à 5h34 ($601 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). On a observé donc un effet de dilution des ions lié à l'augmentation du débit.

A partir de 19h34, le débit a décru légèrement et à partir de ce moment, la conductivité a augmenté et le chlortoluron a été détecté dans tous les échantillons par la suite ; dans les heures suivantes, les concentrations du chlortoluron augmentent progressivement et parallèlement à la conductivité. Le chlortoluron passe donc d'une concentration de $0.13 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à $0.21 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Vers 5h44 un autre événement pluvieux est vraisemblablement survenu, car le débit a augmenté et la conductivité a chuté à nouveau. Le comportement du chlortoluron a donc été le même qu'auparavant, augmentant jusqu'à $0.26 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ alors que le débit redescendait et que la conductivité augmentait.

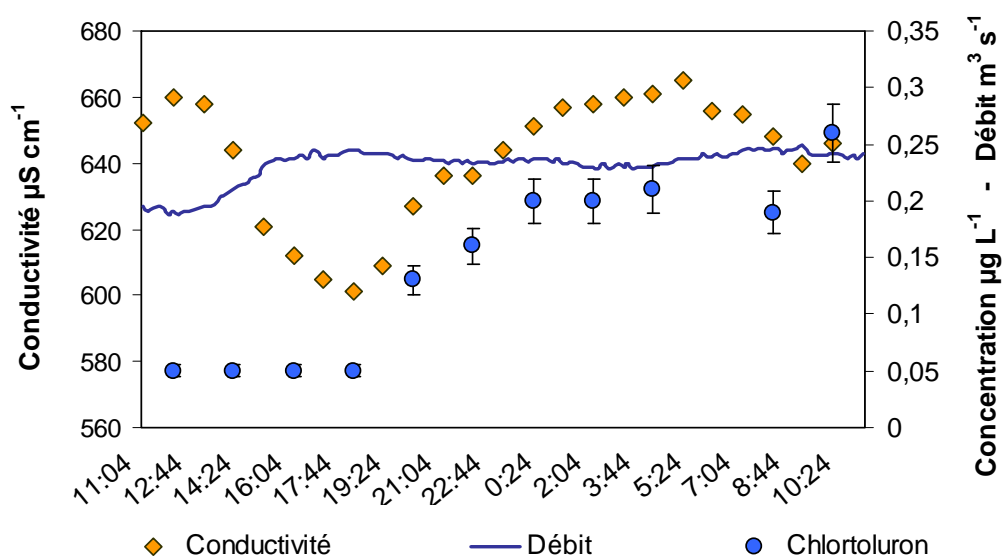


Figure 8 : Dynamique de transfert du chlortoluron et de la conductivité pendant la campagne du 09/02/2009

La présence dans la partie en aval de la Renarde, d'une zone enherbée naturelle de quelques mètres sur les bords de la rivière pourrait expliquer cette évolution des concentrations en pesticides. Le chlortoluron est transféré par ruissellement des parcelles agricoles vers la rivière et stocké dans cette zone humide. Lors d'un événement pluvieux important (dans ce cas, le plus important de la saison), le chlortoluron est transféré de cette zone riparienne vers la rivière avec un certain retard car il s'agit d'un ruissellement de subsurface, avec une infiltration dans les premiers centimètres du sol et ensuite un transfert sub-horizontale vers le cours d'eau.

Le flux a été calculé sur 24 heures entre 11h04 le 9 février 2009 au 11h04 le 10 février 2009. Le flux de chlortoluron estimé pendant cette campagne a été de 5.14 grammes sur 24 heures.

3.3.5 Campagne du 11 mai 2009

Le glyphosate et l'AMPA ont été recherchés pendant deux campagnes, la première hors traitement pendant le mois de février 2009 et la seconde lors de la période d'épandage en mai 2009. Les concentrations ont dépassé la limite de quantification uniquement pendant la seconde campagne, le 11 mai 2009. Cette campagne a démarré à 18h le 11 mai 2009 pour se terminer à 9 le 12 mai 2009. Les échantillons ont été collectés au pas de temps horaire sur 14 heures (total de 13 échantillons). Pour chaque échantillon on a mesuré les concentrations en phénylurées (aucune détection), en glyphosate, en AMPA et la conductivité.

Sur un total de 13 échantillons, le glyphosate a toujours été détecté à des concentrations supérieures à la limite de quantification (fig.9).

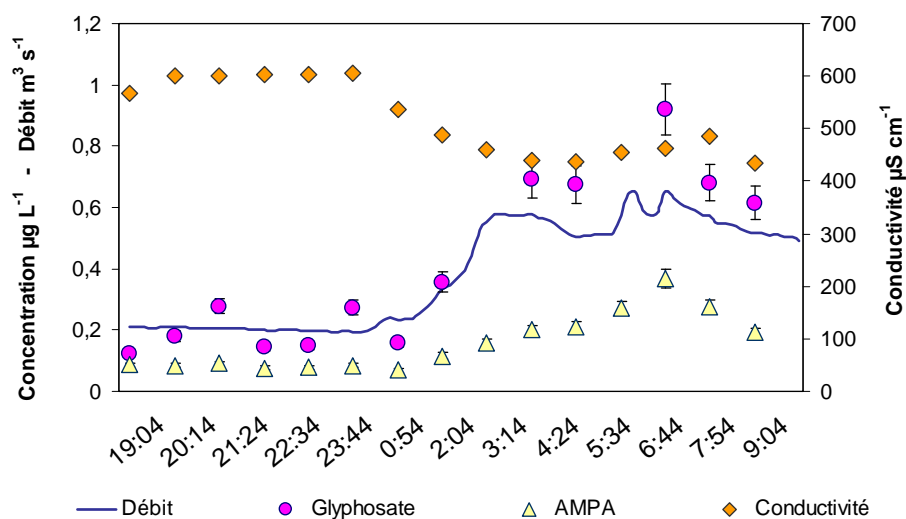


Figure 9 : Dynamique de transfert du glyphosate, de l'AMPA et de la conductivité pendant la campagne du 11/05/2009

Avant 1h (début de l'événement pluvieux) une fluctuation faible des concentrations en glyphosate entre 0.1 µg.L-1 et 0.3 µg.L-1 a été observée. Les concentrations en glyphosate se sont élevées en parallèle avec l'augmentation du débit de la Renarde. La concentration maximale (0.92 µg.L-1) a été enregistrée à 7h04 et a été contemporaine du pic du débit (0.65 m3.s-1). Une diminution progressive des concentrations a ensuite été enregistrée parallèlement à la décroissance du débit en fin de la crue. Le flux en glyphosate et en AMPA pour cette campagne ont été calculés. Le flux estimé pour cette campagne, d'une durée de 15 heures, a été de 9.92 grammes pour le glyphosate et de 4.19 grammes pour l'AMPA.

L'évolution des concentrations en glyphosate et en AMPA a été similaire à celle observée à l'exutoire d'une petite parcelle agricole de 4.5 km2 à Skuterud en Norvège, cultivée essentiellement avec des céréales (Ludvigsen *et al.*, 2003). Dans ce cas, la campagne d'échantillonnage était conduite pendant le mois octobre 2002 sur 48 heures. Les caractéristiques étaient les suivantes : 35 mm de hauteur de précipitation, concentration maximale de glyphosate 1.2 µg.L-1 et flux de 11 grammes. Par contre, pour l'AMPA la concentration maximale a été de 0.3 µg.L-1 et le flux de 4 grammes, avec une perte totale de glyphosate de 0.01 %.

En présence d'une intensité pluvieuse importante, la désorption est associée au détachement de particules de sol par « effet splash » (Louchart, 1999) et donc, la zone de disponibilité dans le sol a augmenté. Les résidus présents mais difficilement disponibles sont alors mobilisés dans le ruissellement et évitent la dilution par augmentation de la quantité d'eau en jeu. Ce phénomène entraîne une augmentation des concentrations de glyphosate (Domange, 2005). On observe que les concentrations des deux molécules croissent linéairement avec l'augmentation du débit (fig.10).

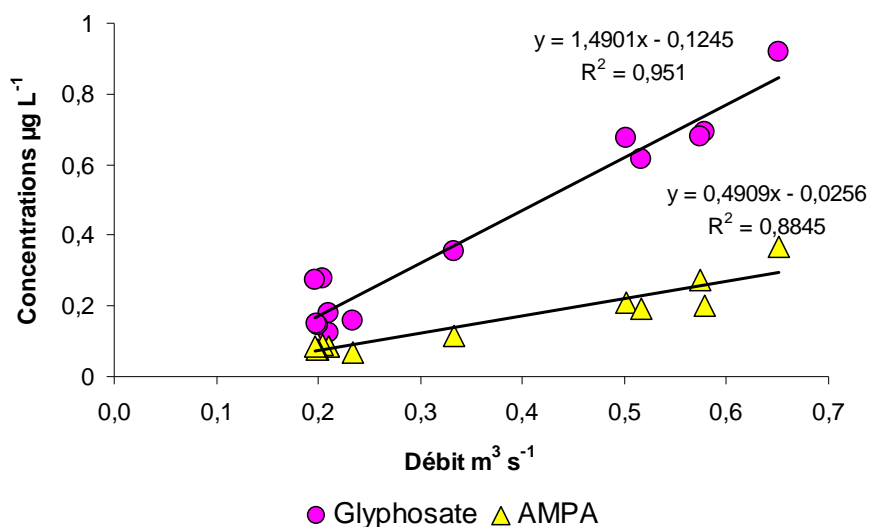


Figure 10 : Corrélation entre les débits de la Renarde et les concentrations

Les concentrations en glyphosate enregistrées à l'exutoire de la Renarde pendant l'événement pluvieux sont beaucoup plus élevées, comparées à celles de l'AMPA, car celui-ci n'a pas eu le temps de se former. Le glyphosate semble donc assez sensible au ruissellement pendant les événements pluvieux du printemps (période d'application sur des jachères) par rapport aux événements pluvieux d'hiver (moins de stock disponible). La dynamique de transfert, similaire pour les deux molécules, nous laisse aussi supposer que l'AMPA est seulement originaire de la dégradation du glyphosate (appliqué essentiellement en milieu agricole dans le bassin versant de la Renarde). Les valeurs de conductivité enregistrées pendant la campagne du 11 mai 2009 sont beaucoup moins élevées que celles enregistrées pendant les campagnes hivernales. Par contre, les valeurs de débits n'ont pas varié notablement.

En amont de la Renarde (source), les valeurs de conductivité plus élevées qu'à l'exutoire sont liées aux apports d'eau de la nappe de la Beauce.

3.3.6 Genèse du ruissellement sur le bassin versant de la Renarde

D'après les interprétations précédentes, on observe que pendant la période d'application, le chlortoluron et l'isoproturon ont été rarement transférés par ruissellement dans la Renarde. Dans cette circonstance, on a étudié l'évolution des concentrations en ions majeurs à l'exutoire de la Renarde, pendant les différentes crues.

Si on compare les résultats pour les campagnes du 3 mars 2009 et 24 mars 2009 (pas de détection de phenylurées) aux résultats de la campagne du 9 février 2009, on peut obtenir des informations assez importantes. Dans les trois cas, on observe d'abord le même comportement pour le calcium et pour le magnésium. Les événements pluvieux et l'hydrologie ne semblent pas modifier l'évolution des concentrations de ces deux ions majeurs. Ils nous montrent donc un important et constant drainage de la nappe de la Beauce. A différence du calcium, l'évolution des concentrations en potassium et en sodium montre des variations beaucoup moins importantes pendant les campagnes de mars 2009 (fig.11 et fig.12)

par rapport à la campagne du 9 février 2009.

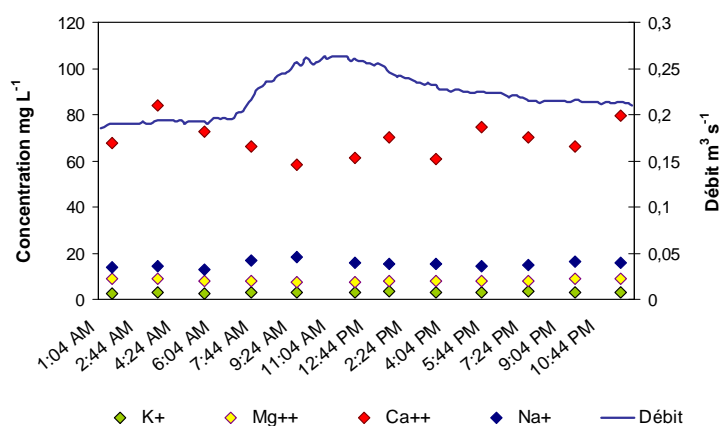


Figure 11 : Dynamique de transfert des ions majeurs à l'exutoire de la Renarde pendant la campagne du 03/03/2009

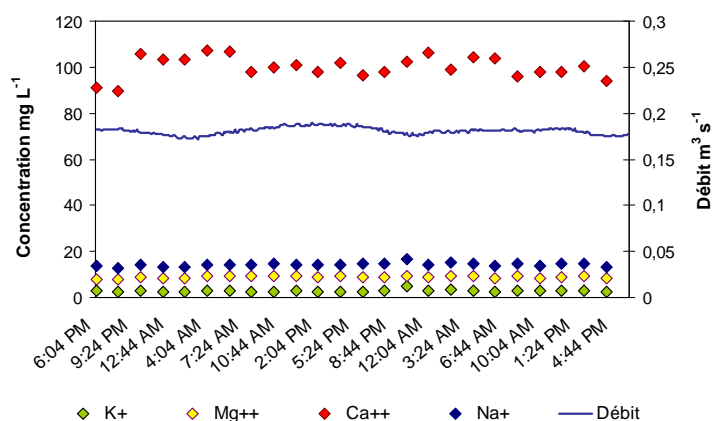


Figure 12 : Dynamique de transfert des ions majeurs à l'exutoire de la Renarde pendant la campagne du 24/03/2009

Les concentrations en sodium augmentent de 7.3 à 9.0 mg.L⁻¹ pendant la campagne du 3 mars 2009 et de 12.9 à 18.3 mg.L⁻¹ pour la campagne du 24 mars 2009. Cela signifie donc que les deux événements pluvieux ont été de faible intensité et qu'aucun phénomène de ruissellement n'a pu se déclencher. Les concentrations en sodium sont passées de 17.3 à 30.4 mg.L⁻¹ pendant la campagne du 9 février 2009, c'est-à-dire, doubles de celles mesurées pendant les deux autres campagnes d'échantillonnage.

3.3.7 Comparaison de la contamination en pesticides entre bassins versants agricoles

Afin de comprendre les résultats obtenus sur la Renarde et de déterminer si ces résultats peuvent être représentatifs des autres bassins versants agricoles présents dans le bassin versant de l'Orge, on a tenté de

mettre en relation les paramètres hydrologiques et la contamination des eaux de surface. Une campagne de prélèvement a été organisée sur la partie en amont de l'Orge afin de mieux comprendre si les résultats obtenus sur la Renarde étaient représentatifs des autres bassins versants agricoles. Dix sous-bassins versants agricoles ont été étudiés le 20 février 2009 afin d'établir quel est la relation entre la contamination du bassin de la Renarde et celle autres bassins versant agricoles. Le chlortoluron a été détecté sept fois sur dix à des concentrations supérieures à $0.05 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les concentrations maximales ont été enregistrées à l'exutoire du bassin versant du Ruillon à Balizy et en amont de l'Orge (à Sermaise et Saint-Mesme). Aucune détection en chlortoluron n'a été enregistrée simultanément sur la Renarde, la Rémarde et la Prédecelle (fig.13).

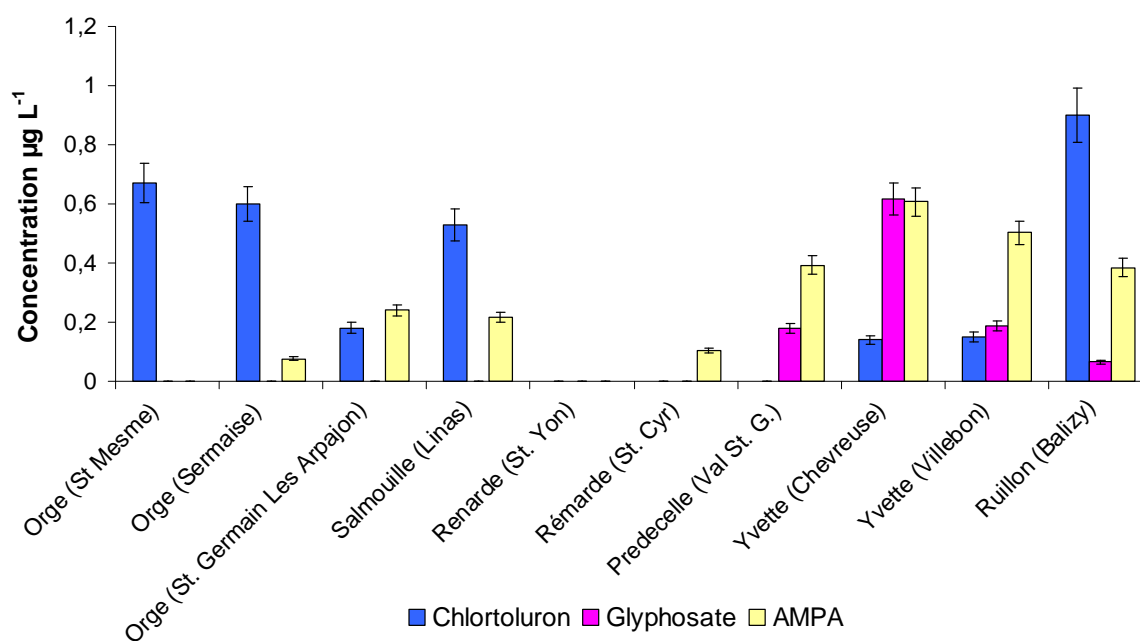


Figure 13 : Concentrations en glyphosate, AMPA et chlorotoluron dans 10 bassins versants agricoles pendant la campagne du 20/02/2009

Le glyphosate a été quantifié à quatre stations sur dix, en particulier dans l'Yvette (à Chevreuse et à Villebon-sur-Yvette) et aussi dans le Ruillon à Balizy. Contrairement aux autres stations, les stations de prélèvement de l'Yvette (Chevreuse et Villebon-sur-Yvette) se trouvent en centre ville. Etant en période hors traitement en milieu agricole sur des jachères, il s'agit probablement d'une contamination liée à des applications effectuées par des utilisateurs particuliers. L'AMPA a été détecté essentiellement dans les stations situées en aval ou dans des villes. Dans ces cas, l'origine peut être liée essentiellement à la dégradation des détergents (Skark et al., 1998). C'est le cas, par exemple, de la Prédecelle à Val-Saint-Germain où l'AMPA était présente à de fortes concentrations (doubles de celles de glyphosate) provenant essentiellement de la station d'épuration de Briis-sous-Forges, située à quelques kilomètres en amont du point de prélèvement.

La contribution de cette station d'épuration à la pollution de la Prédecelle a été décrite précédemment (Botta et al., 2009). En conclusion, la Renarde est la seule rivière qui ne présente aucune contamination pendant la campagne du 20 février 2009 ni en glyphosate, ni en AMPA et ni en phénylurées. Dans ce cas, il est peu probable que ces résultats soient liés à l'absence de traitements. La configuration particulière du bassin versant de la Renarde doit donc expliquer l'absence de contamination en pesticides.

3.3.8 Facteurs de différenciation entre la Renarde et l'Orge amont

Si on prend l'ensemble des informations fournies par la campagne précédemment décrite, on constate que la Renarde a un comportement assez différent de ceux des autres rivières et ne semble pas être représentative de l'ensemble des bassins versants agricoles de l'Orge, très contaminés pendant la période d'hiver et de printemps. A partir des informations concernant la partie amont du bassin versant de l'Orge (données pesticides Phyt'Eaux Cités, débits, géologie...), nous avons essayé de comprendre si cette différence en termes de contamination des eaux de surface était liée à des facteurs hydrologiques, morphologiques ou à des différences d'assolement, de structure géologique ou d'occupation des sols entre la Renarde et l'Orge en amont de Sermaise.

3.3.9 Facteurs hydrologiques

Une comparaison des débits entre trois sous-bassins versants agricoles a été effectuée afin d'estimer quelle était la réponse de la Renarde aux événements pluvieux. En ne disposant pas d'autres données sur la Renarde, on a choisi de comparer les débits sur la période du fonctionnement du capteur de pression sur la Renarde (20 janvier 2007 et 13 mai 2009). Ces valeurs ont été comparées aux données du débit enregistrées sur la Rémarde (Saint-Cyr-sous-Dourdan) et sur l'Orge (Saint-Chéron) (Banque-Hydro, 2009). Les trois rivières ne semblent pas avoir la même évolution au long de notre période d'échantillonnage. La Rémarde a principalement montré des débits beaucoup plus élevés par rapports à ceux enregistrés sur l'Orge et sur la Renarde (fig.14).

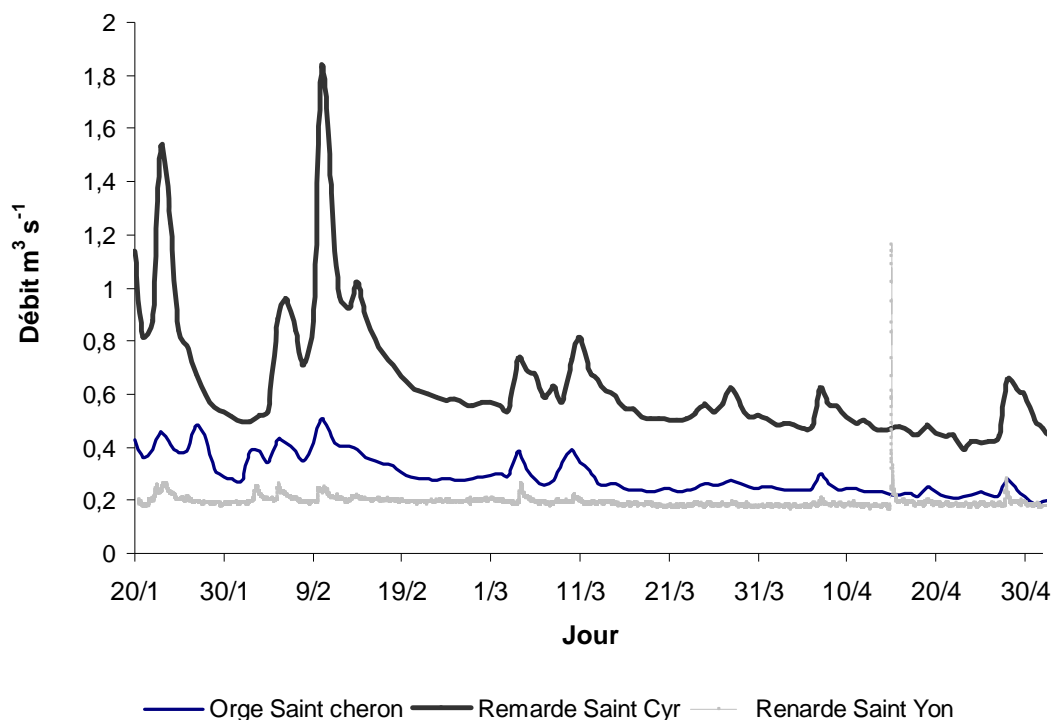


Figure 14 : Comparaison des débits entre les rivières Renarde, Orge et Rémarde

Si on compare les débits spécifiques des trois rivières sur la période de suivi, entre le 20 janvier 2009 et le 13 mai 2009, on observe que la Rémarde a un débit spécifique moyen de $3.65 \text{ L.s}^{-1} \text{ km}^{-2}$, beaucoup plus élevé par rapport à celui de l'Orge à Saint-Chéron ($2.60 \text{ L.s}^{-1} \text{ km}^{-2}$) et presque le double du débit spécifique moyen

de la Renarde ($1.98 \text{ L.s}^{-1} \text{ km}^{-2}$). Les contrastes alors observés peuvent témoigner de comportements hydrologiques distincts ou de certaines caractéristiques des bassins versants. Compte tenu que ces trois bassins versants sont assez proches géographiquement, les facteurs climatiques ne semblent pas varier et donc ne peuvent pas être un facteur de distinction. Afin de comprendre si la situation hydrologique pendant laquelle on a travaillé sur la Renarde (hiver 2009) était représentative de la tendance générale des dernières années, on a comparé les flux d'eau sur les trois dernières années à la station de jaugeage de Saint-Chéron, qui ne montrait pas des différences nettes entre l'Orge et la Renarde entre janvier et mai 2009. Par rapport à l'année précédente, on a observé une forte diminution des débits entre le 20 janvier et le 15 février (fig.15).

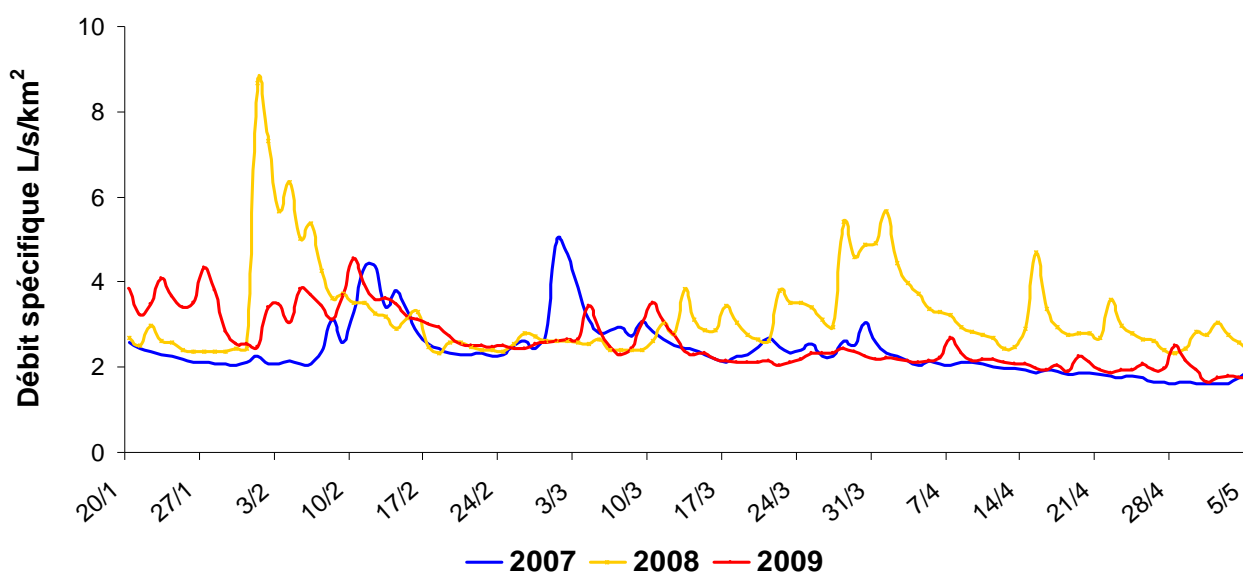


Figure 15 : Comparaison des débits de l'Orge à la station de Saint-Chéron pendant la période janvier – mai pour les années 2007, 2008 et 2009

L'évolution du débit spécifique sur les trois dernières années a montré que l'année 2008 a été caractérisée par des débits spécifiques journaliers beaucoup plus élevés par rapport aux années 2007 et 2009. Le débit moyen spécifique pour les premiers mois de l'année 2008 était de $3.19 \text{ L.s}^{-1} \text{ km}^{-2}$ et plus élevé que les débits moyens enregistrés pendant l'année 2007 ($2.38 \text{ L.s}^{-1} \text{ km}^{-2}$) et l'année 2009 ($2.60 \text{ L.s}^{-1} \text{ km}^{-2}$). Cette différence est à relier à la climatologie particulière des différentes années, en particulier à l'évapotranspiration et aux précipitations. Il semble donc que pendant la période d'étude sur le bassin versant de la Renarde on était plutôt dans le cadre d'un hiver sec avec peu de précipitations.

3.3.10 Evolution des flux de pesticides sur l'Orge sur les trois dernières années et en relation avec le type d'assolement

Afin de rechercher si cette différence était liée à une diminution des applications sur le bassin versant agricole de la Renarde pendant l'hiver et le printemps 2009, les flux estimés à la station de Sermaise entre janvier et mai 2007, 2008 et 2009 ont été comparés. On observe que le flux en glyphosate a diminué régulièrement à partir de l'année 2007 (fig.16).

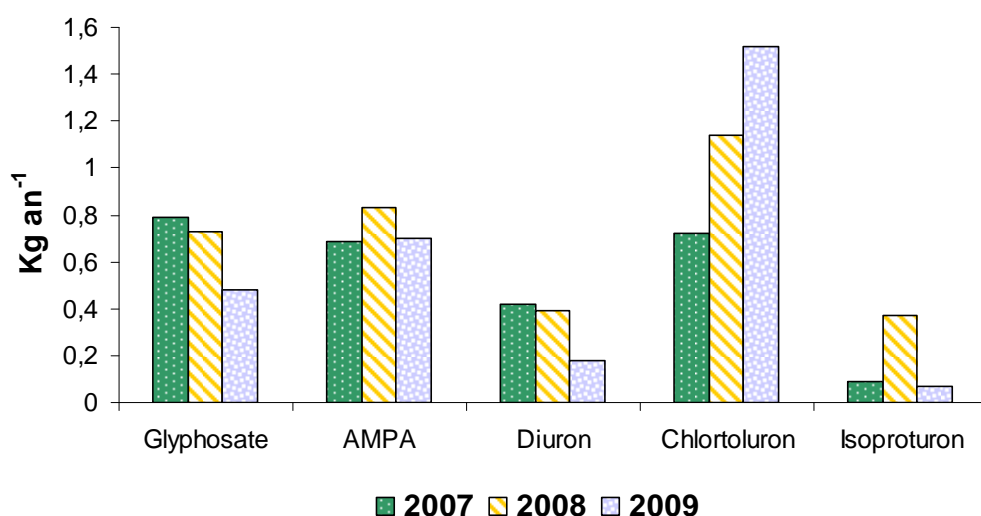


Figure 16 : Variation des flux en pesticides pendant les trois dernières années (période janvier-mai) à la station de Sermaise (Orge) (source données : Phyt'Eaux Cités)

Par contre le flux en AMPA ne semble pas changer beaucoup pendant les trois années, il pourrait s'agir d'une contamination des eaux de surface par les eaux usées domestiques. Le diuron diminue entre 2007 et 2008 comme le glyphosate, mais en 2009 une chute importante du flux a été enregistrée suite à l'interdiction à l'application pour l'année 2008. L'isoproturon est principalement utilisé en désherbage d'automne. Il se peut que pour l'année 2009 et 2007, on ait été dans des situations où les blés de betterave ou les blés de maïs étaient plus importants que pour 2008. Pour ces deux cas précédents, les semis de blé ont eu lieu relativement tard, le traitement herbicide d'automne est donc beaucoup plus rare que pour des blés de protéagineux, de colza ou d'orge. L'alternance des matières actives pour contourner les résistances, peut aussi expliquer que pour les années 2007 et 2009, d'autres molécules aient remplacé l'isoproturon. L'augmentation de l'utilisation du chlortoluron est cohérente avec la faible utilisation d'isoproturon en 2009. L'apparition des variétés de blé résistantes aux chlortoluron qui provoquait jusque là une phytotoxicité sur le blé est aussi à l'origine de cette augmentation (Nicolas, 2009). Pour le diuron, les flux estimés sont similaires pour 2007 et 2008, mais diminuent fortement pendant l'hiver et le printemps 2009, suite à l'interdiction de toutes les applications en France du fait de l'entrée en vigueur du plan EcoPhyto2018. Il semble donc que l'application en chlortoluron en 2009 ait augmenté. En plus, la surface agricole drainée par l'Orge à Sermaise étant inférieure à celle drainée par la Renarde à Saint-Yon (60.4 km² contre 81.4 km²), on devrait retrouver des flux de chlortoluron égaux voire supérieurs à ceux enregistrés à Sermaise (Orge amont). Or, toutes les campagnes ont montré des concentrations inférieures à la limite de détection (sauf pour le suivi de la pluie le 9 février 2009).

3.3.11 Facteurs morphologiques

Afin d'établir l'importance de la pente dans le transfert des pesticides sur les deux bassins versants, un calcul de la pente moyenne des deux bassins a été effectué pour chaque sous bassin versant de l'Orge Amont et de la Renarde. La partie amont de la Renarde est située dans le plateau de Beauce et est assez plate, avec une plus forte tendance à l'infiltration des eaux de pluie. Par contre, une pente moyenne plus importante est enregistrée en aval de Villeconin, entre ce village et l'exutoire (5.6 %). Si on compare la Renarde à l'Orge (amont de Sermaise), on observe une pente moyenne peu supérieure pour l'Orge amont (3.88 %) par rapport à la pente moyenne de la Renarde (3.79 %). La pente n'est donc pas un facteur de différenciation entre les

deux bassins versants.

3.3.12 Facteurs géologiques et d'occupation des sols

La différence de faciès dans les deux bassins versant pourrait être à l'origine des différents comportements en termes de transfert de pesticides. Les faciès à faible perméabilité et donc plus susceptibles au ruissellement, sont beaucoup plus répandues sur le bassin versant de l'Orge amont par rapport au bassin versant de la Renarde. Les zones plus sensibles au ruissellement, dont les zones avec des sables et du grès, sont localisées sous des terrains présentant différents utilisations du sol. Sur l'Orge amont (zone de Dourdan), on retrouve souvent des champs localisés sur des terrains de sables et de grès. Par contre, dans le bassin versant de la Renarde sur des affleurements de sables et de grès, on retrouve essentiellement des zones forestières. Au niveau de la géologie structurale, dans cette zone, le toit de la craie est affecté par un anticlinal Est-Ouest (l'anticlinal de la Rémarde), qui vient mourir dans la Vallée de la Seine à Corbeil ; l'anticlinal est responsable de l'affleurement de la craie Sénonienne à Sermaise et de son enfoncement à plus de 20 mètres de profondeur à Saint-Chéron (Huré, 2004). Il pourrait donc y avoir un échange entre la nappe et la rivière au niveau de Sermaise (Orge) que l'on ne retrouve pas sur la Renarde (le lit à l'exutoire repose sur des marnes) (fig.17).

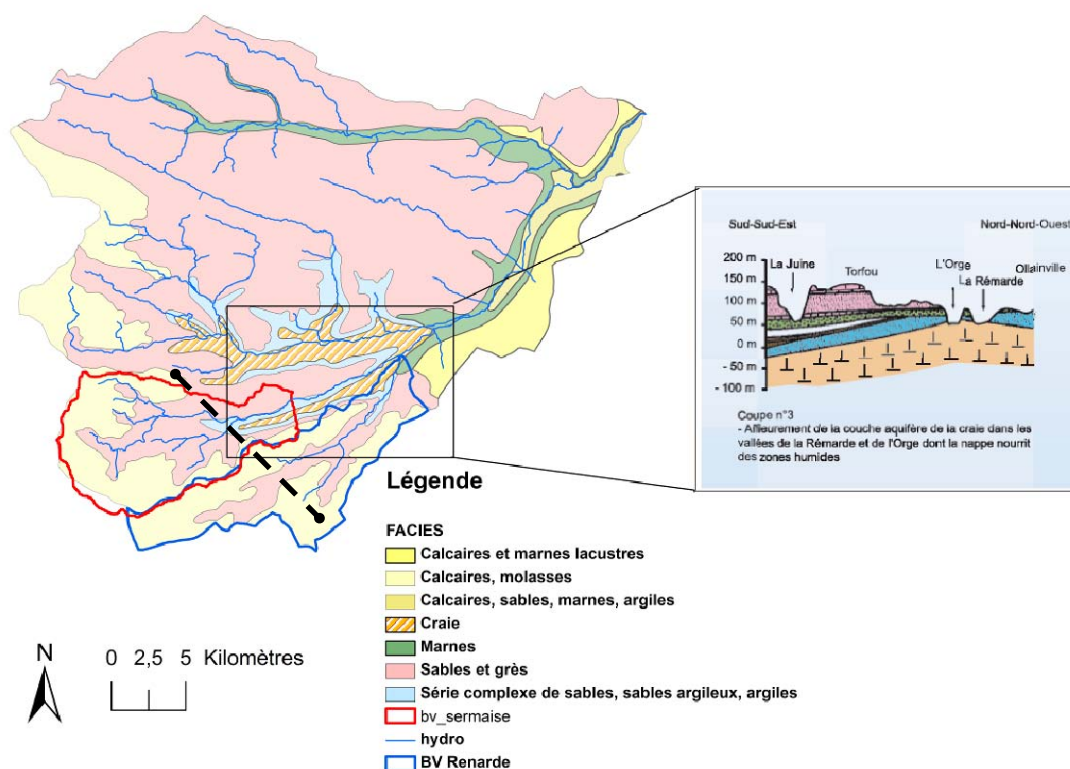


Figure 17 : Types de faciès cartographiés sur le bassin versant de la Renarde (contourné en bleu) et sur le bassin versant de l'Orge Amont (contourné en rouge) (source données : IGN)

Dans la littérature, peu de travaux ont identifié la nappe comme source de transfert possible pour expliquer la contamination des eaux superficielles et l'importance des caractéristiques hydrologiques (Jaynes et al., 1999 ; Moorman et al., 1999). En particulier, il a été montré que dans des bassins versants sur socle et sur des portions basses des versants, la nappe constitue une voie de transfert des herbicides (Gascuel-Odoux et Molénat, 2001). Cette interprétation est une hypothèse vraisemblable pour l'Orge entre Dourdan et Sermaise, où la nappe de craie semble effectivement alimenter l'Orge en été comme en hiver. Un apport en pesticides par la nappe de la craie pourrait donc être à l'origine de la contamination de l'Orge amont par

rapport à la Renarde associé à une différente localisation des champs par rapport au réseau hydrographique.

3.3 Contribution des différentes sources d'apport à la contamination de l'Orge

En complément du premier bilan d'exportation (en % des produits appliqués), un deuxième bilan quantitatif a été réalisé par secteur d'activité. Ainsi, on a utilisé les données concernant l'occupation du sol fournies par Corin Land Cover et on a extrapolé les apports de différents compartiments à l'échelle du bassin versant de l'Orge. Un changement d'échelle « upscaling » entre le Ru de Fleury et l'ensemble du tissu urbain, a été effectué afin de pouvoir estimer les quantités transférées sur le même type de surface, à l'échelle de l'Orge.

Le tableau 6 résume en détail les calculs effectués pour obtenir les estimations de la contribution de différentes sources. Si l'on prend en considération les différentes sources de contamination dans l'Orge, on identifie trois secteurs contributeurs : la zone agricole en amont, les stations d'épuration que l'on retrouve dans la partie amont de l'Orge et les rejets d'eaux pluviales.

- 1- **Apport Zone Agricole** Le premier calcul a permis d'estimer les apports annuels de glyphosate et d'AMPA dans la partie agricole en amont de l'Orge : flux estimés à Sermaise avec les concentrations mesurées par le réseau Phyt'Eaux Cité et le débit à Saint-Chéron (2008).

$$\sum \frac{\text{Flux glyphosate/AMPA (Sermaise)}}{\text{Surface SAU (Sermaise)}} \times \text{Surface SAU BV Orge}$$

- 2 - **STEP partie Amont de l'Orge** Afin d'estimer les apports en glyphosate et en AMPA par les STEP situées en amont de l'Orge (non connectés à la station de Valenton), on a effectué le calcul suivant. Pour l'extrapolation, on a utilisé un paramètre connu dans les deux STEP, soit le nombre d'équivalents habitants (EQ/HAB) qui est une unité de mesure utilisée pour établir la capacité d'une station d'épuration. Les données concernant les EQ/HAB ont été obtenues à partir des données AESN (Agence de l'Eau Seine Normandie). Cette unité de mesure se base sur la quantité de pollution émise par personne et par jour. La directive européenne du 21 mai 1991 définit l'équivalent-habitant comme la charge organique biodégradable ayant une demande biochimique d'oxygène en cinq jours (DBO5) de 60 grammes d'oxygène par jour.

Flux estimé de l'effluent de la STEP de Briis-sous-Forges, le 25/09/2007, extrapolé pour les 4 mois d'application (120 jours) + Flux estimé dans l'effluent de la STEP de Briis-sous-Forges le 20/02/2009, extrapolé pour les 8 mois de non application (245 j).

Débit de la STEP estimé par Tamtam (2008). Extrapolation :

$$\frac{\text{Flux glyphosate/AMPA (STEP Briis-sous-Forges)}}{\text{EQ/HAB (STEP Briis-sous-Forges)}} \times \text{EQ/HAB (STEPs BV Orge)}$$

- 3 - **Réseau d'eaux pluviales** *Flux par temps sec*
Un troisième calcul a permis d'estimer les apports des collecteurs des eaux pluviales, des collecteurs des eaux usées et des quantités transférées via les by-pass lors d'un événement pluvieux.

$$F_{ts} = [(Flux\ 24h\ du\ 15/04/2008)\ gly/AMPA * (365\ jours\ non-application)]$$

Flux par temps de pluie

Au flux annuel par temps sec a été ajouté celui de temps de pluie estimé pour la période d'application en glyphosate (mai-août 2008). Afin d'estimer les flux par temps de pluie, une équation ($y = ax + b$) a été obtenue avec le rapport entre mm/pluie et flux exportés pour les campagnes Ru de Fleury. En connaissant la quantité de pluie de chaque événement, l'équation nous a donné une quantité théorique des flux exportés pendant chaque événement pluvieux sur la période mai-août 2008.

$$F_{tp} = [(\sum Flux\ 24h\ temps\ de\ pluie\ gly/AMPA\ période\ application\ mai-août\ 2008)]$$

Flux total

Les flux de la période de non application et de la période d'application ont été sommés et extrapolés pour passer de la surface urbaine du bassin versant du ru de Fleury (4.4 km²) à la surface urbaine de l'Orge (220 km²).

$$F_{ts}\ (période\ de\ non\ application) + F_{tp}\ (période\ d'application)$$

$$\frac{\text{-----}}{\text{Surface BV Ru de Fleury (Km}^2\text{)}} \quad \text{X Surf Urbaine Orge (Km}^2\text{)}$$

4- By-pass

Afin d'estimer les flux des surverses par temps de pluie, du collecteur d'eaux pluviales vers le collecteur d'eaux usées, une équation ($y = ax + b$) a été obtenue à partir du rapport entre mm/pluie et flux « by-passé ». La quantité de pluie par événement, a permis de calculer le flux sur la période de mai à août 2008, à partir de la formule suivante :

$$F_{tp}\ (période\ d'application)$$

$$\frac{\text{-----}}{\text{Surface BV Ru de Fleury (Km}^2\text{)}} \quad \text{X Surf Urbaine Orge (Km}^2\text{)}$$

5- Réseau d'eaux usées

Les flux par temps sec et par temps de pluie ont été calculés de la même façon que pour les eaux pluviales. Par contre, la somme des deux a été rapportée aux habitants (et non à la surface).

$$F_{ts}\ (période\ de\ non\ application) + F_{tp}\ (période\ d'application)$$

$$\frac{\text{-----}}{\text{Habitant Ru de Fleury}} \quad \text{X Habitant Orge}$$

6- STEP Valenton

Ce calcul effectué permet d'estimer les quantités de glyphosate et d'AMPA apportées théoriquement en Seine par la STEP de Valenton Même méthode de calcul des flux pour estimer les flux annuels en sortie des STEP en amont de l'Orge (en haut) que celui précédemment effectué. Extrapolation :

$$\text{Flux glyphosate/AMPA (STEP Briis-sous-Forges)}$$

$$\frac{\text{-----}}{\text{EQ/HAB (STEP Briis-sous-Forges)}} \quad \text{X EQ/HAB (STEP Valenton)}$$

Tableau 6. Description des méthodes de calcul utilisées pour le bilan des apports à l'échelle du bassin versant de l'Orge

La figure suivante récapitule les valeurs de la contribution de chaque compartiment à la contamination de l'Orge (fig.18). Pour chaque compartiment, on retrouve la quantité annuelle exportée en kilogrammes et une valeur qui correspond à la méthode utilisée pour obtenir la valeur en kg (décrite dans le tableau 6).

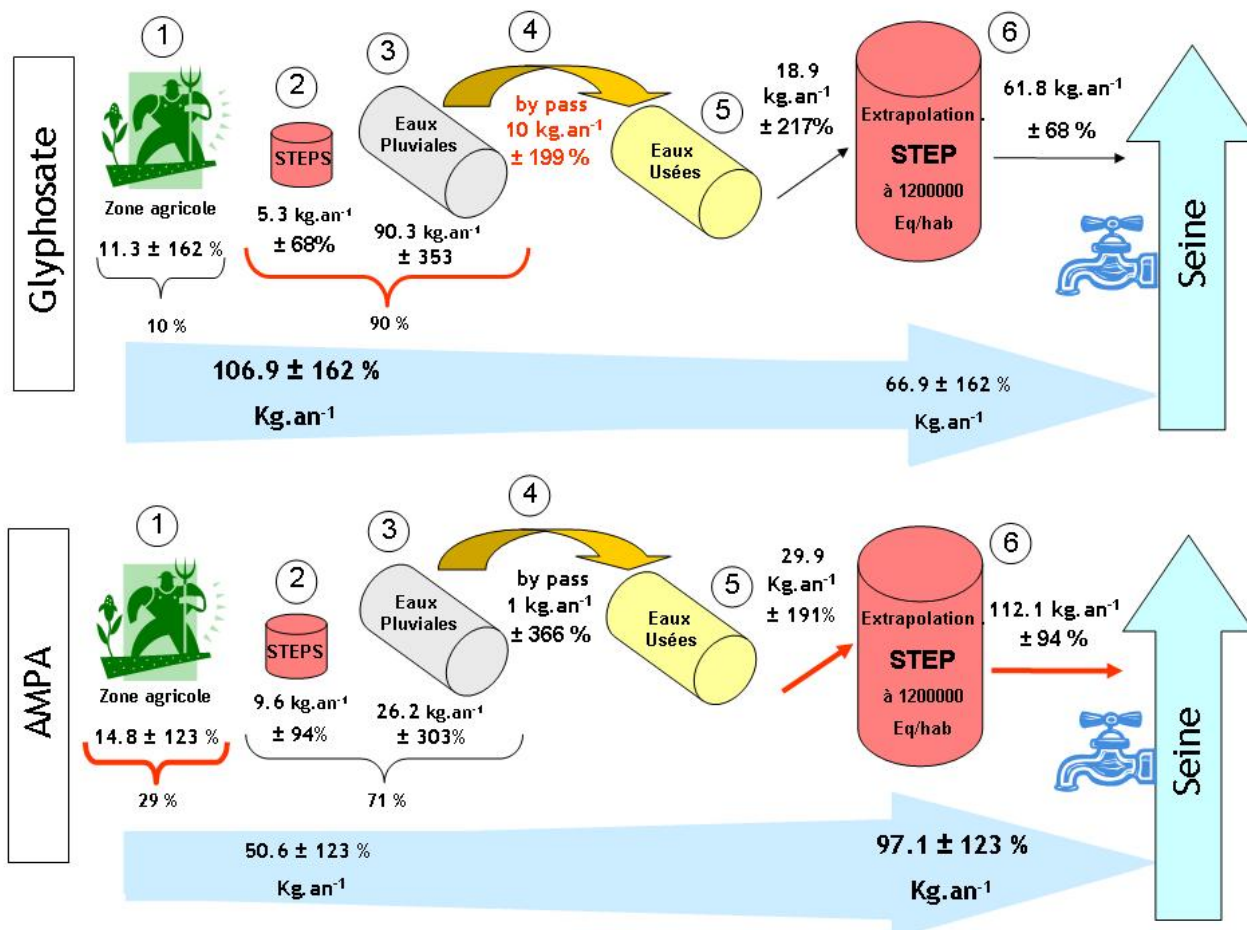


Figure 18 : Schéma récapitulatif de la contribution annuelle des sources agricoles et urbaines

Le flux total de l'Orge serait ainsi constitué de 11.3 kg de glyphosate et de 14.8 kg d'AMPA provenant de la partie agricole. Cette quantité d'AMPA semble essentiellement originaire de la dégradation du glyphosate. La quantité transférée des STEP en amont de l'Orge vers la rivière, est de 5.3 kg, pour le glyphosate et de 9.6 kg, pour l'AMPA.

Les eaux pluviales apportent 90 kg par an de glyphosate et 26.2 kg d'AMPA, à l'Orge. Par contre, les quantités transférées dans les eaux usées qui rejoignent la STEP de Valenton sont de 18.9 kg de glyphosate et de 29.9 kg d'AMPA. Le by-pass semble fortement contribuer au flux de glyphosate (10 kg) mais très peu à celui de l'AMPA (1 kg). Ce résultat montre qu'une grande partie du glyphosate rejoint les eaux usées pendant les événements pluvieux et justifie la présence de cette molécule dans les eaux usées. D'autre part, l'apport relativement faible en AMPA des by-pass confirme à nouveau la présence dans les eaux usées d'AMPA provenant également de la dégradation du glyphosate.

Les apports au flux total de l'Orge sont donc constitués d'apports urbains représentant 90% pour le glyphosate et 71 % pour l'AMPA. Le glyphosate provient donc presque entièrement, des collecteurs d'eaux pluviales. Par contre, l'AMPA, provenant des rejets de STEP constitue presque un quart des apports urbains. La proportion d'AMPA provenant des eaux usées et donc de la dégradation des phosphonates, pourrait donc être estimée à environ 20 % de l'AMPA que on retrouve dans le cours d'eau.

Pour ce qui concerne le glyphosate, la somme des apports de la partie agricole et de la partie urbaine au flux

en glyphosate dans l'Orge pour l'année 2008, correspond à 106.9 kg avec notre méthode de calcul. Or, on pourrait s'attendre à trouver un chiffre équivalent ou inférieur à 66.9 kg (chiffres estimés à l'exutoire de l'Orge). Cet écart est lié à plusieurs facteurs. Une surestimation des apports est certainement en relation avec la zone d'apport, localisée en amont de l'exutoire de l'Orge. En effet, entre la zone d'apport et l'exutoire, des phénomènes d'adsorption aux sédiments dans le lit de l'Orge ainsi que des phénomènes de dégradation peuvent survenir. Par contre, pour l'AMPA, on observe une sous-estimation des apports par la zone agricole, par les STEP et par les eaux pluviales. Les apports de ces zones de contribution correspondent à 50.6 kg, alors que l'on s'attendrait à retrouver 97.1 kg. L'apport d'AMPA de ces zones de contribution semble donc sous estimé.

Ce résultat semble être dû principalement à deux causes : entre la zone d'apport et l'exutoire de l'Orge, il peut se produire une dégradation du glyphosate et par conséquent, une formation d'AMPA et de plus, des rejets non maîtrisés peuvent survenir dans d'autres zones urbanisées. La présence des «antennes», anciens branchements d'assainissement avec des eaux parasites dans le bassin versant du Ru de Fleury est assez limitée car il s'agit d'un réseau séparatif qui a été récemment réaménagé. Cependant, dans d'autres secteurs de la partie aval de l'Orge, on pourrait avoir des apports plus importants. Pour ce qui concerne les eaux usées, les quantités de glyphosate transféré vers la station de Valenton, ont été estimées à 18.9 kg (10 kg provenant des by-pass). Par contre, les quantités d'AMPA sont presque du double (29.9 kg.), en confirmation de l'origine en grande partie domestique de cette molécule.

Le dernier calcul (numéro 6) permet d'estimer l'apport potentiel en glyphosate et AMPA d'une station de 1200000 eq/hab. Si on exclut les villes situées dans la partie amont de l'Orge, la majeure partie des eaux usées issues de l'Orge sont dirigées vers la station d'épuration par un réseau d'assainissement séparatif. Les eaux traitées (de la vallée de l'Orge et d'autres secteurs) sont ensuite rejetées en Seine, en aval du confluent avec l'Orge (débit rejet : 600 000 m³ /jour). On estime que 61.8 kg de glyphosate et 112.2 kg d'AMPA sont apportés en Seine par les rejets de la station d'épuration. La comparaison de ces apports avec les estimations à l'exutoire de l'Orge, montre que pour les deux molécules, les apports par la rivière et par les rejets des eaux usées sont du même ordre. Ce résultat est significatif et montre qu'une partie importante d'AMPA provient des eaux domestiques et de la dégradation des phosphonates contenus dans les détergents. Pour le glyphosate, la quantité estimée en sortie de la STEP indique que même dans un réseau séparatif, le glyphosate utilisé en milieu urbain peut être transféré en quantités élevées dans les eaux usées.

Dans ce cas, il s'avère que deux causes d'incertitude sont probables: une sous-estimation du flux pendant les événements pluvieux, lors du mois de septembre ; une surestimation des flux pendant le mois d'août 2008. On ne possède pas des résultats de temps de pluie pour le ru de Fleury pendant le mois d'août. Etant donné que les applications les plus importantes ont été effectuées début mai et début juillet 2008, le stock de glyphosate et d'AMPA encore disponible pour le transfert par ruissellement, pourrait être plus faible que supposé initialement.

Les résultats de la campagne sur la Prédecelle (Botta *et al.*, 2009) ont été utilisés comme support pour confirmer l'évolution des concentrations en glyphosate et en AMPA, à l'intérieur d'un bassin versant. Pendant une campagne d'échantillonnage conduite le 24 septembre 2007, six stations ont été analysées pour évaluer la contamination de la Prédecelle. L'augmentation de l'amont vers l'aval et surtout le pic du au rejet de la STEP (point 2) nous confirme que l'AMPA retrouvée dans les rivières par temps sec et hors traitement, provient en partie, de la dégradation des détergents.

Suite à l'estimation d'un bilan à l'échelle du bassin versant de l'Orge, on a essayé de tester la robustesse de nos calculs et de contrôler les ordres de grandeur annoncés dans la figure 18 pour la contribution des différentes sources au vu des incertitudes. Il s'agit essentiellement de deux types d'erreurs qui peuvent affecter ces résultats :

- Les erreurs liées aux incertitudes de mesure des volumes et des concentrations au niveau du site de Ru de Fleury

- Les erreurs liées à l'extrapolation des données mesurées sur Ru de Fleury à l'ensemble de la surface urbaine de l'Orge et de la station d'épuration de Briis-sous-Forges aux autres STEP présentes sur l'Orge.

3.4 Relations entre la Seine et l'Orge

On a également suivi mensuellement en 2009, la contamination de l'Orge et de la Seine afin de pouvoir définir quel était l'impact de l'Orge sur la Seine et de déterminer si cet impact présentait une variation saisonnière. Les prélèvements ont été effectués au Pont du Garigliano à Paris (Seine) et à Athis-Mons (Orge) sur la période janvier-août 2009. Les concentrations en glyphosate et en AMPA dans l'Orge et dans la Seine ont présenté des évolutions temporelles décalées. A la station d'Athis Mons, les concentrations de glyphosate enregistrées ont varié de $0.07 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $0.64 \mu\text{g.L}^{-1}$ et les concentrations d'AMPA, de $0.22 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $1.19 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les concentrations en glyphosate dans la Seine au Pont du Garigliano ont varié de $0.05 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $0.98 \mu\text{g.L}^{-1}$ et par contre, celles de l'AMPA sont restées entre 0.09 et $1.25 \mu\text{g.L}^{-1}$. De janvier à mai 2009, le glyphosate et l'AMPA ont toujours été détectés à des concentrations plus importantes dans l'Orge à Athis-Mons par rapport à la Seine à Paris. Par contre, une inversion de tendance est enregistrée pendant les campagnes de juin et juillet où des concentrations plus fortes dans la Seine ont été enregistrées pour les deux molécules. On constate donc une augmentation des concentrations pendant les mois de juin-juillet 2009 à la station de Pont de Garigliano : cette augmentation est liée probablement aux applications urbaines en glyphosate effectuées dans la ville de Paris ou des applications agricoles apportées sur la Marne.

Le calcul de flux (tab.7) en glyphosate et en AMPA permet de comprendre l'origine des deux molécules dans la Seine et dans l'Orge. Les flux dans les deux cours d'eau ont été ensuite comparés pour interpréter d'une part quelle peut être la contribution de l'Orge à la contamination de la Seine et d'autre part on a calculé le rapport glyphosate / AMPA afin de déterminer une dominante urbaine ou agricole de l'origine de l'AMPA.

	Flux Orge		Flux Seine		Rapport Flux Orge par rapport Seine		Rapport Glyphosate-AMPA	
	Glyphosate (g.)	AMPA (g.)	Glyphosate (g.)	AMPA (g.)	Glyphosate	AMPA	Orge	Seine
20/01/09	72.68	189.15	708.08	2841.35	10.27%	6.66%	0.38	0.24
17/02/09	46.38	160.39	1308.96	2356.12	3.54%	6.81%	0.28	0.55
17/03/09	17.91	80.23	1292.54	3649.53	1.39%	2.20%	0.22	0.35
15/04/09	180.29	397.83	2523.22	8890.56	7.15%	4.47%	0.45	0.28
13/05/09	426.87	482.47	10024.99	9245.66	4.26%	5.22%	0.88	1.08
15/06/09	131.76	371.52	11550.64	13512.96	1.14%	2.75%	0.35	0.85
21/07/09	37.97	146.05	8232.36	15336.00	0.46%	0.95%	0.26	0.53
18/08/09	12.69	95.55	948.32	1083.80	1.34%	8.82%	0.13	0.87

Tableau 7. Flux journaliers estimés en glyphosate et en AMPA sur l'Orge et sur la Seine

Entre les mois de janvier et mai, le flux de l'Orge a constitué de 1.39 % à 10.27 % du flux de la Seine en glyphosate et de 2.20% à 6.66% du flux en AMPA. Les rapports entre les flux du glyphosate et ceux de l'AMPA ont été 6 fois sur 8 plus élevés (parfois d'un facteur 2) sur la Seine que sur l'Orge, avec une différence marquée pendant la période estivale. Il semblerait donc qu'en période estivale, dans l'Orge, la plus grande partie de l'AMPA provienne de la dégradation des détergents. Par contre, dans la Seine, il proviendrait plutôt de la dégradation du glyphosate. Si on compare les flux aux surfaces de la Seine et de l'Orge ($43\,900 \text{ km}^2$ de surface totale pour la Seine contre 956 km^2 pour l'Orge ; 2654 km^2 de surface urbaine pour la Seine soit 6% contre 231 km^2 pour l'Orge, soit 23%). En termes de pourcentage, l'Orge draine une

zone urbaine plus importante que celle drainée par la Seine en amont de Paris. Ce résultat pourrait donc expliquer une origine plutôt domestique de l'AMPA (Skark *et al.*, 1998 ; Kolpin *et al.*, 2006 ; Botta *et al.*, 2009).

3.4 Confirmation de l'origine domestique de l'AMPA dans le bassin versant de l'Orge

Les résultats obtenus lors des campagnes conduites dans le bassin versant de la Renarde ont apporté des informations supplémentaires qui ont permis de confirmer l'origine de l'AMPA dans le bassin versant de l'Orge. Sur les huit campagnes instantanées conduites aux trois stations en aval de la Renarde (une station à la source et deux en aval des villages de Villeconin et Souzy-la-Briche) l'AMPA n'a été détecté que 2 fois sur 24 échantillons et toujours à la station de Souzy-la-Briche (la plus en aval). Dans ces deux mêmes échantillons, le glyphosate a été également détecté, à des concentrations supérieures à celles de son produit de dégradation. Pour la campagne du 09 février 2009 qui s'est déroulée entre 11h le 09 février 2009 et 11h 10 février 2009 (prélèvements au pas de temps horaire), sur 12 échantillons, le glyphosate n'a jamais été détecté. L'AMPA a été détecté dans deux échantillons à des concentrations très proches de la limite de quantification ($0.05 \mu\text{g L}^{-1}$). Par contre, les douze échantillons collectés pendant la campagne du 11 mai 2009 contenaient du glyphosate et de l'AMPA à des concentrations supérieures à la limite de détection. Ces données ont été utiles, non seulement pour comprendre les processus de transfert vers les cours d'eaux, mais aussi pour comprendre l'origine de l'AMPA. Les graphiques suivants nous montrent les rapports entre les concentrations du glyphosate et de l'AMPA à l'exutoire de la Renarde (campagne du 11 mai 2009, en milieu agricole), à l'exutoire de Ru de Fleury (campagne du 24 juin 2008, par temps sec, rejets d'eaux domestiques) et à l'exutoire de l'Orge (concentrations mesurées pendant l'année 2008 à la station d'Athis-Mons) (fig. 19).

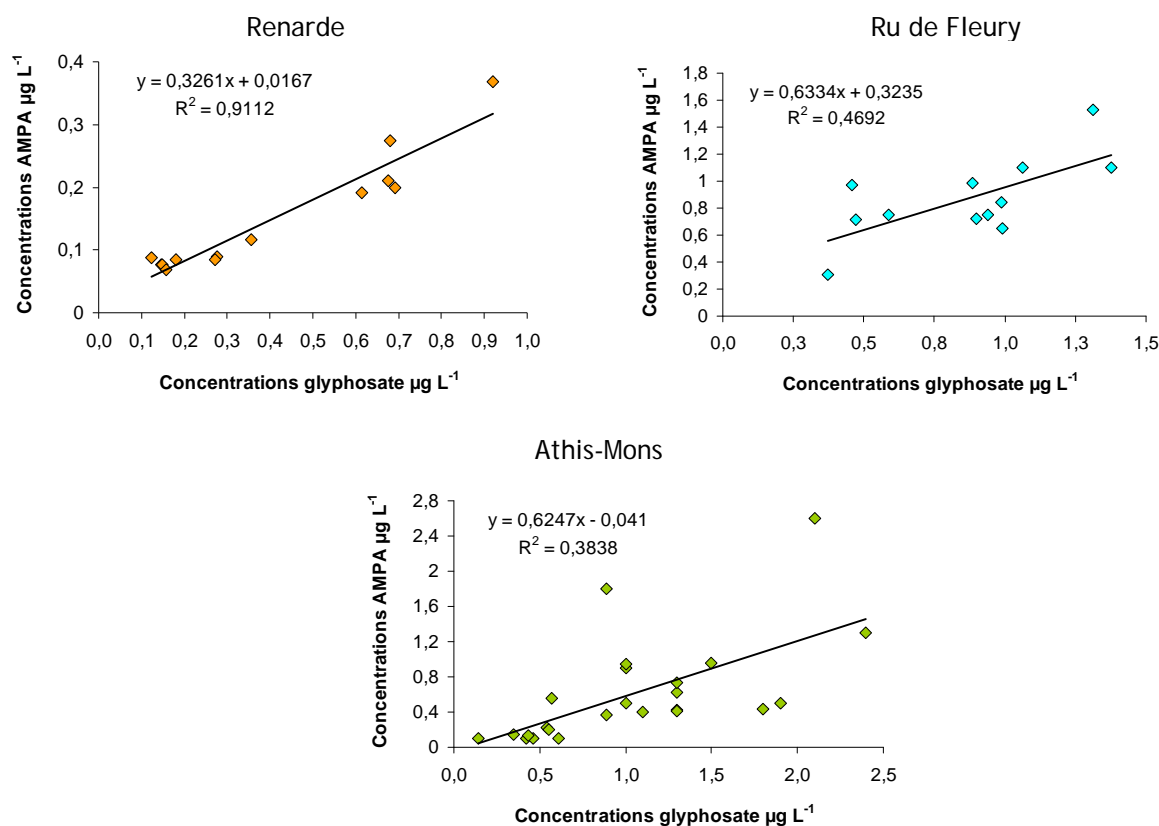


Figure 19 : Rapport entre les concentrations du glyphosate et de l'AMPA à l'exutoire de la Renarde (campagne du 11/05/2009), à l'exutoire de Ru de Fleury (campagne du 24/06/2008 temps sec) et à l'exutoire de l'Orge (Athis-Mons, campagnes Phyt'Eaux Cités année 2008)

Les coefficients de corrélation de Pearson ont été calculés pour la Renarde ($r= 0.95, n=12, p < 0.01$), pour les eaux domestiques de Ru de Fleury ($r= 0.68, n=12, p < 0.05$) et pour les eaux de l'Orge ($r= 0.62, n=24, p < 0.001$). Les trois graphiques montrent qu'en milieu urbain (dans le collecteur de Ru de Fleury) et à l'exutoire de l'Orge la présence de l'AMPA est dans une moindre mesure, dépendante de celle du glyphosate, en raison des apports issus de la dégradation des détergents.

La dégradation du glyphosate semble donc constituer une source plus importante d'AMPA en milieu agricole. En milieu urbain (surface imperméable), une grande partie des produits est transférée dès le premier événement pluvieux tandis que sur des sols, les produits sont transférés plus lentement, ce qui permet une dégradation du glyphosate et une formation d'AMPA en quantités plus importantes qu'en milieu urbain (Le Godec *et al.*, 2000).

3.4 Estimation des coefficients d'exportation du glyphosate, de l'aminotriazole et du diuron à l'échelle du bassin versant de l'Orge

A l'échelle du bassin versant de l'Orge, un bilan de transfert a été effectué à partir des données des applications en milieu urbain et des flux. L'estimation des apports en pesticides repose sur les données fournies par ASCONIT relatives à l'enquête conduite en 2007 (Hamelet, 2007) et par les enquêtes complémentaires réalisées sur les autres communes du bassin versant de l'Orge (sous-chapitre 4.2). Pour établir les quantités appliquées sur l'ensemble du bassin versant de l'Orge, on a calculé les quantités appliquées sur les communes à l'intérieur du périmètre de Phyt'Eaux Cités. Cette somme des quantités a été ensuite normalisée en la divisant par la superficie pour obtenir des kg.km⁻² de communes.

$$\sum \frac{\text{Quantité pesticides (commune)}}{\text{Surface urbaine (commune)}} \times \text{Surface urbaine BV Orge}$$

Ce chiffre a ensuite été rapporté à l'ensemble de la surface urbaine sur l'Orge (fig. 20).

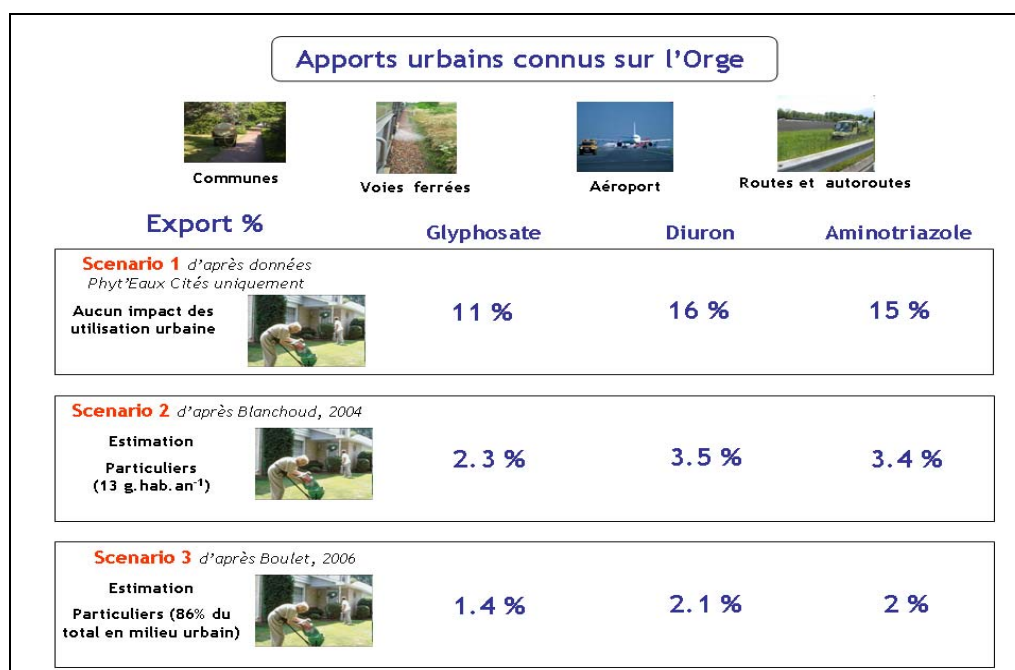


Figure 20: % exportation sur l'Orge pour le glyphosate, le diuron et l'aminotriazole

Pour ce qui concerne les données sur l'application des pesticides par la SNCF et la RATP (voies ferrées), par l'Aéroport de Paris et aussi les applications sur les routes, on a utilisé les informations fournies par les utilisateurs à l'échelle du périmètre de l'action Phyt'Eaux Cités. Le glyphosate a été le plus abondamment appliqué sur le bassin versant de l'Orge, avec un total de 1658 kg.an^{-1} , dont plus de 75% par les communes. Le pourcentage estimé de glyphosate exporté atteint 11% (fig. 20).

Pour ce qui concerne l'aminotriazole et le diuron, les applications ont été beaucoup moins importantes. Par contre, le pourcentage de quantités exportées pour ces molécules est légèrement plus élevé que celui du glyphosate (de l'ordre de 15 à 16 %). Dans la littérature, la quantité de diuron exportée était de 0.6 à 1.2% de la quantité appliquée (Skark et al., 2004). Il est peu probable que les transferts soient surestimés par la non prise en compte des usages des particuliers sur des surfaces situées à l'écart des axes de circulation et des réseaux d'assainissement ou par l'utilisation de stocks. Cependant, si l'on considère ces pratiques, à raison de 10 à 13 $\text{g.hab}^{-1}.\text{an}^{-1}$ (Antea 1996, Blanchoud et al., 2004), l'apport en pesticides des particuliers serait d'environ 7325 kg.an^{-1} mais les coefficients de transfert seraient seulement de l'ordre de 2.3% pour le glyphosate et de 3.5 % pour le diuron et l'aminotriazole. Par contre, si on estime que les apports des particuliers représentent le 86% des apports totaux en milieu urbain, on obtiendra des coefficients de transfert entre 1.4% et 2.1% pour ces trois molécules car les apports seront beaucoup plus grands par rapport aux autres deux scenarios.

On peut donc en conclure que les coefficients d'exportation se situent dans une fourchette de valeurs : entre 11% et 1.4% pour le glyphosate, entre 16% et 2.1% pour le diuron et entre 15% et 2% pour l'aminotriazole.

Le moindre transfert du glyphosate s'explique à la fois par sa demi-vie et son Koc plus élevé que ceux des deux autres molécules (Koc du glyphosate, 21699 mL.g^{-1} contre 111 mL.g^{-1} , pour l'aminotriazole et 1067 mL.g^{-1} , pour le diuron). L'aminotriazole semble pourtant plus mobile, ainsi que ce qui a été observé pour les eaux de ruissellement (Le Godec et al., 2000). Une hiérarchisation des paramètres physico-chimiques (solubilité, Koc, DT50) couplée à l'analyse de l'affinité des molécules selon les surfaces (Spanoghe et al., 2005) pourrait permettre d'expliquer les différences entre les coefficients d'exportation du glyphosate, du diuron et de l'aminotriazole.

3.5 Relations entre la Seine et l'Orge

On a également suivi mensuellement en 2009, la contamination de l'Orge et de la Seine afin de pouvoir définir quel était l'impact de l'Orge sur la Seine et de déterminer si cet impact présentait une variation saisonnière. Les prélèvements ont été effectués au Pont du Garigliano à Paris (Seine) et à Athis-Mons (Orge) sur la période janvier-août 2009. Les concentrations en glyphosate et en AMPA dans l'Orge et dans la Seine ont présenté des évolutions temporelles décalées. A la station d'Athis Mons, les concentrations de glyphosate enregistrées ont varié de $0.07 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $0.64 \mu\text{g.L}^{-1}$ et les concentrations de l'AMPA, de $0.22 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $1.19 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les concentrations en glyphosate dans la Seine au Pont du Garigliano ont varié de $0.05 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $0.98 \mu\text{g.L}^{-1}$ et par contre, celles de l'AMPA sont restées entre 0.09 et $1.25 \mu\text{g.L}^{-1}$.

De janvier à mai 2009, le glyphosate et l'AMPA ont toujours été détectés à des concentrations plus importantes dans l'Orge à Athis Mons par rapport à la Seine à Paris. Par contre, une inversion de tendance est enregistrée pendant les campagnes de juin et juillet où des concentrations plus fortes dans la Seine ont été enregistrées pour les deux molécules. On constate donc une augmentation des concentrations pendant les mois de juin-juillet 2009 à la station de Pont de Garigliano : cette augmentation est liée probablement aux applications urbaines en glyphosate effectuées dans la ville de Paris ou des applications agricoles apportées sur la Marne. Le calcul de flux (tab.8) en glyphosate et en AMPA permet de comprendre l'origine des deux molécules dans la Seine et dans l'Orge. Les flux dans les deux cours d'eau ont été ensuite comparés pour interpréter d'une part quelle peut être la contribution de l'Orge à la contamination de la Seine et d'autre part on a calculé le rapport glyphosate / AMPA afin de déterminer une dominante urbaine ou agricole de l'origine de l'AMPA.

	Flux Orge		Flux Seine		Rapport Flux Orge par rapport Seine		Rapport Glyphosate-AMPA	
	Glyphosate	AMPA	Glyphosate	AMPA	Glyphosate	AMPA	Orge	Seine
	(g.)	(g.)	(g.)	(g.)				
20/01/09	72.68	189.15	708.08	2841.35	10.27%	6.66%	0.38	0.24
17/02/09	46.38	160.39	1308.96	2356.12	3.54%	6.81%	0.28	0.55
17/03/09	17.91	80.23	1292.54	3649.53	1.39%	2.20%	0.22	0.35
15/04/09	180.29	397.83	2523.22	8890.56	7.15%	4.47%	0.45	0.28
13/05/09	426.87	482.47	10024.99	9245.66	4.26%	5.22%	0.88	1.08
15/06/09	131.76	371.52	11550.64	13512.96	1.14%	2.75%	0.35	0.85
21/07/09	37.97	146.05	8232.36	15336.00	0.46%	0.95%	0.26	0.53
18/08/09	12.69	95.55	948.32	1083.80	1.34%	8.82%	0.13	0.87

Tableau 8. Flux journaliers estimés en glyphosate et en AMPA sur l'Orge et sur la Seine

Entre les mois de janvier et mai, le flux de l'Orge a constitué de 1.39% à 10.27% du flux de la Seine en glyphosate et de 2.20% à 6.66% du flux en AMPA. Les rapports entre les flux du glyphosate et ceux de l'AMPA ont été 6 fois sur 8 plus élevés (parfois d'un facteur 2) sur la Seine que sur l'Orge, avec une différence marquée pendant la période estivale. Il semblerait donc qu'en période estivale, dans l'Orge, la plus grande partie de l'AMPA provienne de la dégradation des détergents. Par contre, dans la Seine, il proviendrait plutôt de la dégradation du glyphosate. Si on compare les flux aux surfaces de la Seine et de l'Orge (43 900 km² de surface totale pour la Seine contre 956 km² pour l'Orge ; 2654 km² de surface urbaine pour la Seine soit 6% contre 231 km² pour l'Orge, soit 23%). En termes de pourcentage, l'Orge draine une zone urbaine plus importante que celle drainée par la Seine en amont de Paris. Ce résultat pourrait donc expliquer une origine plutôt domestique de l'AMPA (Skark *et al.*, 1998 ; Kolpin *et al.*, 2006 ; Botta *et al.*, 2009).

4 Conclusion

Après trois ans de travail sur le site atelier de l'Orge, les premières conclusions du programme PIREN Seine pour le thème pesticides sont les suivantes :

- L'analyse statistique a permis d'attester de l'origine urbaine de la contamination en glyphosate, aminotriazole et diuron. L'AMPA semble dériver essentiellement du glyphosate en milieu agricole, mais à l'aval, son rapport avec le glyphosate est moins marqué ; il y aurait donc une autre source (domestique) de l'AMPA. L'ACP nous a permis de confirmer l'origine agricole du chlortoluron et de l'isoproturon, tandis que pour le mécoprop, l'origine agricole en amont semble démontrée et en aval, l'impact des utilisations en milieu urbain est visible.
- Le flux annuel dans l'Orge semble constitué donc pour 11.3 kg de glyphosate et pour 14.8 kg d'AMPA provenant de la partie agricole, avec essentiellement de l'AMPA originaire de la dégradation du glyphosate. Les apports des STEP en amont de l'Orge vers la rivière sont de 5.3 kg pour le glyphosate et de 9.6 kg pour l'AMPA. Les eaux pluviales apportent 90 kg par an de glyphosate et 26.2 kg d'AMPA à l'Orge. Les by-pass semblent fortement contribuer au flux en glyphosate mais très peu à celui de l'AMPA. Ce résultat montre qu'une grande partie du glyphosate rejoint les eaux usées pendant les événements pluvieux et justifie la présence de cette molécule dans les eaux usées. D'autre part, l'apport faible en AMPA des by-pass confirme la présence dans les eaux usées d'AMPA provenant de la dégradation de glyphosate.
- Les apports au flux total dans l'Orge sont donc constitués pour 90 % de glyphosate et pour 71 % de

l'AMPA d'origine urbaine. Le glyphosate provient donc presque exclusivement des collecteurs d'eaux pluviales. Par contre l'AMPA provenant des rejets de STEP constitue presque un quart des apports urbains. La proportion d'AMPA provenant des eaux usées et donc de la dégradation des phosphonates pourrait donc être estimée à environ 20% de l'AMPA mesuré dans le cours d'eau. En ce qui concerne le glyphosate, la somme des apports de la partie agricole et de la partie urbaine au flux en glyphosate dans l'Orge pour l'année 2008 correspond à 106.9 kg. Par contre, on pourrait s'attendre à retrouver un chiffre égal ou inférieur au chiffre estimé à l'exutoire de l'Orge. Cette différence est liée à plusieurs facteurs.

- Les apports d'AMPA de ces zones de contribution correspondent à 50.6 kg alors qu'on pourrait s'attendre à retrouver 97.1 kg ; la quantité d'AMPA apportée par ces zones de contribution semble donc sous estimée. Ce résultat peut être dû principalement à deux causes : il peut y avoir une formation d'AMPA par dégradation du glyphosate entre la zone d'apports et l'exutoire de l'Orge liée à la diminution du flux de glyphosate de l'amont vers l'aval. Dans d'autres secteurs dans la partie aval de l'Orge on pourrait observer des apports d'AMPA beaucoup plus importants, provenant de détergents. Pour les eaux usées, la comparaison des valeurs montre que pour les deux molécules les apports par la rivière et par les rejets des eaux usées sont presque équivalents.
- Les résultats de ces bilans sont très significatifs et expliquent qu'une part importante d'AMPA provient des eaux domestiques et de la dégradation des phosphonates contenus dans les détergents. Pour le glyphosate, la quantité estimée en sortie de la STEP montre toutefois que dans un réseau séparatif, le glyphosate utilisé en milieu urbain peut être transféré en quantités élevées avec les eaux usées.
- Le bilan montre que dans le bassin versant de l'Orge 90 % de la contamination en glyphosate est d'origine urbaine, 10 % d'origine agricole. Origines de l'AMPA sur l'Orge : 71 % urbaines, 29 % agricoles. Les apports en Seine de glyphosate par le bassin versant de l'Orge sont pour 78% provenant de la rivière et pour 22 % des STEP. Les apports sont équivalents pour l'AMPA. En conclusion, l'AMPA, sur le bassin versant de l'Orge, semble originaire de la dégradation des phosphonates entre 18 % et 23 %.

5 Perspectives

En perspectives, on observe clairement que deux principaux axes de recherche doivent être approfondis afin de comprendre le fonctionnement du bassin versant de l'Orge et par conséquent, le transfert de pesticides associé :

- une caractérisation complète du fonctionnement hydrologique du bassin versant de l'Orge doit être réalisée. Des phénomènes d'infiltration qui semblent très importants dans la dynamique de dispersion des pesticides dans l'environnement doivent faire l'objet d'une étude détaillée. La relation nappe-rivière doit être étudiée quantitativement et qualitativement, dans la partie amont ainsi que dans la partie en aval du bassin versant. L'installation de piézomètres au niveau de la confluence Orge-Boële dans le cadre du programme PIREN-Seine pourrait être utile et élargir nos connaissances sur la contamination de la nappe phréatique. De même, au niveau du « dôme de la Rémarde » une étude hydrologique pourrait confirmer les hypothèses avancées sur les apports en pesticides par la nappe en certaines conditions géologiques. La contamination persistante par la déséthyl atrazine montre clairement le rôle joué par la nappe et les essais de modélisation devront prendre en compte les aquifères ;
- une meilleure définition des intrants urbains et agricoles. En effet, si le grand travail effectué dans le cadre du programme Phyt'Eaux Cités et dans le bassin versant de Ru de Fleury nous a permis de renseigner les intrants en pesticides apportés par les communes et les organismes publics, les données concernant les applications des particuliers et des agriculteurs ne sont pas suffisantes. La caractérisation des applications par les particuliers est améliorable. La piste tracée au cours de cette thèse concernant les questionnaires en ligne pour les communes pourrait être un véhicule simple,

rapide et de diffusion importante, pour obtenir des informations par les particuliers. Le travail d'enquête en ligne pourrait être complété par des enquêtes sur place et des enquêtes téléphoniques ;

- la grande partie des modèles de transfert des herbicides au sein d'un bassin versant vise à évaluer la contamination des eaux liée au désherbage chimique des cultures, à l'exutoire de bassins versants, au pas de temps journalier. Ce travail doit permettre de construire un modèle à partir de données climatiques et hydrologiques, de données de configuration spatiale du bassin versant et des données sur les quantités de matières actives utilisées en milieu urbain et recensées par le programme Phyt'Eaux Cités afin d'obtenir par simulation les niveaux de contamination de l'eau jour après jour, ainsi que pendant les événements pluvieux. Les importantes quantités de données exploitées sur ces trois années peuvent être un instrument fondamental pour la validation du modèle.

Cette étude a montré que les eaux pluviales constituaient la principale voie de transfert des pesticides en milieu urbain. On a également observé qu'il était important de pouvoir caractériser les conditions d'applications. Certaines mesures déjà mises en place pour certaines communes, telles que le traitement des mauvaises herbes par système laser, permettront d'identifier la cible sans surdoser les traitements. Le suivi des communes avec les audits effectués dans le cadre du programme Phyt'Eaux Cités a déjà permis d'améliorer la qualité des eaux de l'Orge entre 2007 et 2008. Pour l'instant, 55 communes dans le périmètre de l'action Phyt'Eaux Cités (plus deux communautés d'agglomération sont engagées. Fin 2009, 61 communes sur 73 ont assisté aux réunions de mobilisation, les syndicats des rivières constituant des vecteurs utiles pour l'adhésion des communes. Il s'écoule en moyenne 12 mois entre la signature de la convention et la restitution d'audit et 22 mois entre cette signature et la restitution de plan de gestion. Au moment de l'achèvement de cette thèse, 37 audits ont été finalisés, 17 sont en cours et 2 nouveaux vont être engagés avant fin 2009. Les audits ont montré des insuffisances concernant les locaux de stockage, les équipements qui ne sont pas aux normes, le manque d'utilisation d'outils pour faciliter l'application de produits phytosanitaires avec des techniques de précision, l'absence d'étalonnage en vue de l'application des produits. Les communes devront dans le futur, focaliser leurs efforts sur ces points. Actuellement, 11 plans de gestion sont finalisés et 23 autres sont en cours. Ils permettent de faire le point sur l'évolution des pratiques des communes (respect des recommandations réglementaires et des bonnes pratiques). De nombreuses collectivités se sont engagées à limiter, voire arrêter l'usage des produits. Les terrains de sport et les cimetières sont les espaces où le traitement chimique est généralement maintenu pour un meilleur résultat d'entretien. 95% des agents « formés » par l'action sont satisfaits ou très satisfaits, indiquant que la formation a permis d'inciter les communes à changer les pratiques d'utilisation des produits phytosanitaires. Une faible collaboration de la part des élus a été observée. Les communes sont satisfaites de l'opération Phyt'Eaux Cités (principalement sous l'aspect communication) et certaines ont déjà envoyé une demande officielle de pérennisation de cette opération. En perspective, le programme Phyt'Eaux Cités s'engage à des interventions auprès des différentes structures utilisatrices de produits phytosanitaires. En 2009, le travail a été ciblé sur l'organisation d'une journée de démonstration de techniques alternatives sur le territoire du SIAVHY le 6 mai 2010. L'action a également mis en place un questionnaire à diffuser par les communes, portant sur l'opinion des citoyens. Le questionnaire est fourni à la commune avec un manuel d'explication et les communes sont chargées d'interpréter les réponses des habitants. Une meilleure information des citoyens sur les modalités d'application (absence de pluie, éloignement des cours d'eau et respect des doses recommandées) pourrait également permettre de réduire le transfert de pesticides vers le réseau hydrographique. La synthèse globale des résultats permettra de mesurer l'effet de l'action Phyt'Eaux Cités auprès des citoyens. De plus, plusieurs actions sont adressées pour sensibiliser les enfants et les jardiniers amateurs, ainsi que l'animation dans les jardinerias (Truffaut et Delbard). Il y a également eu une intervention auprès du CG91. Enfin, des études complémentaires menées en parallèle pourraient permettre de valider l'impact de ces actions sur la contamination des cours d'eau (PHYT'EAUX cités, 2009)

6 Remerciements

Nous tenons à remercier le groupe Phyt'Eaux Cités pour la collaboration et pour nous avoir régulièrement

fourni les données du suivi bimensuel de la qualité des eaux.

7 Bibliographie

- ANTEA (1996)** Caractérisation de l'utilisation non agricole des produits phytosanitaires dans le bassin de l'Adour – Garonne et évaluation des risques de la pollution de l'eau. *Rapport de synthèse*.
- BAYLIS A.D. (2000)** Why glyphosate is a global herbicide: Strengths, weaknesses and prospects. *Pest Manag Sci* 56. 299–308.
- BLANCHOUD H., FARRUGIA F. et MOUCHEL J.M. (2004)** Pesticide uses and transfers in urbanised catchments. *Chemosphere* 55, 905–913.
- BOULET A. (2005)** Lutte contre la pollution des eaux par les pesticides utilisés en zones non agricoles : analyse et synthèse des actions engagées et recommandations. *Mémoire diplôme d'Ingénieur Agronome de l'Institut National Agronomique de Paris - Grignon, spécialité AGER*.
- BOTTA F., LAVISON G., COUTURIER G., ALLIOT F., MOREAU-GUIGON E., FAUCHON N., GUERY B., CHEVREUIL M. et BLANCHOUD H. (2009)** Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage system. *Chemosphere* 77, 133-139.
- BOTTA F., SCHOTT C., LAVISON-BOMPARD G., COUTURIER G., ALLIOT F., BERNARD E., AVELINE N., MONCAUT P., FAUCHON N., GUERY B., CHEVREUIL M. et BLANCHOUD H. (2008a)** Contamination du bassin versant de l'Orge par les pesticides : caractérisation générale, dynamiques de transfert et apports du réseau d'assainissement de Ru de Fleury *Rapport d'activité PIREN-Seine 2008, p. 31*.
- BOTTA F., SCHOTT C., LAVISON-BOMPARD G., COUTURIER G., ALLIOT F., CHEVREUIL M. et BLANCHOUD H. (2008b)** Caractérisation de la contamination du bassin versant agricole de la Renarde par les pesticides. *Rapport d'activité PIREN-Seine 2008, p. 25.*
- FAUCHON N. et LECOMTE T. (2007)** Rapport contamination des eaux de surface par les pesticides dans le périmètre de Phyt'Eaux Cités. (*Données intégrées de Janvier à Juin 2007*) - VEOLIA EAU. 77 p.
- FAUCHON N. et LECOMTE T. (2008)** Rapport contamination des eaux de surface par les pesticides dans le périmètre de Phyt'Eaux Cités. (*Données intégrées de Juin 2007 à Juin 2008*) - VEOLIA EAU. 77 p.
- FORLANI G., MANGIACALLI A., NIELSEN E. et SUARDI C.M. (1999)** Degradation of the phosphonate herbicide glyphosate in soil: evidence for a possible involvement of unculturable microorganism. *Soil Biol Biochem* 31. 991– 7.
- GASCUEL-ODOUX et MOLENAT J. (2001)** La contamination des nappes superficielles par les herbicides : diagnostic et facteurs Herbicide contamination of shallow groundwater : diagnostic and factors. <http://www.symposcience.org/exl-doc/colloque/ART-00000303.pdf> - accès 23 septembre 2009.
- GERECKE C., SCHARER M., SINGER H., MULLER S.R., SCHWARZENBACH R.P., SAGESSER M., OCHSENBEIN U. et POPOW G. (2002)** Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: Pesticide load through waste water treatment plants – current situation and reduction potential. *Chemosphere* 48. 307–15.

- HANKE I., BISCHOFBERGER S., WITTMER I., SINGER H. et STAMM C. (2009)** Sources and input pathways of glyphosate into surface waters. *Conference proceedings of pesticides behaviour in soils, water and air, 14-16 september 2009, York (UK), P20.*
- HAMELET D. (2007)** Rapport d'enquête sur les pratiques phytosanitaires des applicateurs non-agricoles du périmètre d'action de Phyt'Eaux Cités. *ASCONIT Consultants. 95 p.*
- JAYNES D.B., Hatfield J.L. Meek D.W., (1999)** Water Quality in Walnut Creek Watershed : Herbicides and Nitrate in Surface Waters. *J. Environ. Qual. 28 : 45- 59.*
- KOLPIN D.W., THURMAN E.M., LEE E.A., MEYER M.T., FURLONG E.T. et 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. 191-197.*
- LE GODEC N., ANGOUJARD G. et BLANCHET P. (2000)** Etude de transfert en milieu urbain du glyphosate, de l'aminotriazole et du flazasulfuron dans les eaux de ruissellement : acquisition de données sur deux substances actives et comparaison avec les données de l'étude CORPEP 99/11. *Fédération Régionale des groupement de Défense contre les Ennemis des Cultures (FEREDEEC), Bretagne, France, 22 p.*
- LUIJENDIJK C.D., BELTMAN W.H.J. et WOLTERS M.F. (2003)** Measures to reduce glyphosate runoff from hard surface: 1. effects on a bufferzone around the drain. *Wageningen PLANT Reseach International. (Note Plant Research International 269) - p. 26.*
- LUIJENDIJK C.D., BELTMAN W.H.J., SMIDT R.A., PAS L.J.T. et VAN DER KEMPENAAR C. (2005)** Measures to reduce glyphosate runoff from hard surfaces. 2: effect of time interval between application and first precipitation rain. *Wageningen PLANT Reseach International. (Note Plant Research International 353) - p. 24.*
- MOORMAN T.B., JAYNES D.B., CAMBARDELLA C.A., HATFIELD J.L., PFEIFFER R.L., MORROW A.J., (1999)** Water quality in Walnut Creek Watershed : Herbicides in Soils, Subsurface Drainage, and Groundwater. *J. Environ. Qual., 28, 35-45.*
- MULLER K., BACH M., HARTMANN H., SPITTELER M. et FREDE G. (2002)** Point- and nonpoint- source pesticide contamination in the Zwester Ohm catchment. Germany. *Journal of Environmental Quality 31. 309-318.*
- NICOLAS L. (2009)** Rapport du stage de fin d'etudes INRA, UR SAD ASTER, Mirecourt, France, 47 p.
- PHYT'EAUX CITES (2009)** Un programme d'aide aux Collectivités pour limiter l'emploi des produits phytosanitaires sur les bassins de la Seine, l'Orge et l'Yvette de 2007 à 2010, Bilan annuel 2009, Novembre 2009. 52 p.
- RUEPPEL M.L., BRIGHTWELL B.B., SCHAFFER J. et MARVEL J.T. (1977)** Metabolism and degradation of glyphosate in soil and water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry 25. 517-528.*
- SKARK C., ZULLEI-SEIBERT N., SCHOTTER U. et SCHLETT C. (1998)** The occurrence of glyphosate in surface water. *Int. J. Environ. Anal. Chem. 70. 93-104.*
- SKARK C., ZULLEI-SEIBERT N., WILLME U., GATZEMANN U. and SCHLETT C. (2004)** Contribution of non-agricultural pesticides to pesticide load in surface water. *Pest Manag Sci 60, 525-530.*
- SPANOGHE P., CLAEVS J., PINOY L. et STEURBAT W. (2005)** Rainfastness and adsorption of herbicides on hard surfaces. *Pest Management Science 61, 8, pag. 793-798.*

TAMTAM F. (2008) Sources et devenir des antibiotiques dans le bassin versant de la Seine. *Thèse: Géosciences et Ressources naturelles. Université Paris VI. 197 p.*

WOODBURN A.T. (2000) Glyphosate: production, pricing and use worldwide. *Pest Management Science* **56**. 309-312.