

Utilisation et transfert de pesticides dans le bassin versant de la Marne

Blanchoud H.⁽¹⁾, Andreassian V.⁽²⁾, Ansard P.⁽²⁾, Mouchel J.M.⁽³⁾, Fauchon N.⁽⁴⁾, Billen G.⁽⁵⁾
Chevreuil M.⁽¹⁾

⁽¹⁾ *Laboratoire Hydrologie et Environnement* EPHE- UMR 7619 4, place Jussieu t.26 5^{ème} ét.
75252 Paris Cedex 05

⁽²⁾ CEMAGREF Division QFHSA Parc de Tourvoie BP 44 92163 Antony Cedex.

⁽³⁾ *CEREVE* ENPC 6-8 Cité Descartes Champs sur Marne 77455 Marne La Vallée Cedex.

⁽⁴⁾ La Générale des Eaux 32, place Ronde 92982 Paris La Défense Cedex.

⁽⁵⁾ CNRS UMR 7619 4, place Jussieu t.26 5^{ème} ét. 75252 Paris Cedex 05

Utilisation et transfert de pesticides dans le bassin versant de la Marne.....	1
1. Introduction.....	1
2. Objectifs.....	2
3. Etat des connaissances.....	4
4. Etude des apports et du transfert des pesticides en milieu agricole.....	5
5. Etude des apports et du transfert des pesticides en milieu urbain.....	11
6. Etude des retombées atmosphériques.....	13
7. Evaluation des apports dans le bassin versant de la Marne.....	14
7.1. L'agriculture.....	14
7.2. Le milieu urbain.....	15
7.3. Les retombées atmosphériques.....	16
7.4. Bilan global.....	16
8. Contribution à la Marne.....	17
8.1. Les pesticides d'origine agricole.....	17
8.2. Les pesticides d'origine urbaine.....	21
8.3. Les retombées atmosphériques.....	22
8.4. Comparaison des quantités apportées à la Marne.....	23
9. Vers la modélisation.....	25
10. Conclusions et perspectives.....	25
11. Bibliographie.....	28

1. Introduction

Le problème de la contamination de l'environnement par les pesticides dans l'hémisphère nord est apparu à la fin des années soixante avec les emplois d'insecticides et de fongicides organochlorés (DDT, dieldrine, heptachlore...). En Europe, le constat de cette pollution a entraîné l'interdiction de la quasi totalité des emplois agricoles de cette catégorie de pesticides au cours de la décennie suivante. Parallèlement aux contrôles sanitaires, quelques laboratoires de recherche révélaient l'apparition d'autres cas de contamination des eaux de surface par d'autres pesticides, jusqu'alors considérés comme moins rémanents dans l'environnement. A partir de 1975, les triazines et notamment l'atrazine puis la simazine apparaissaient déjà comme étant des herbicides ubiquistes dans les régions agricoles où la culture de maïs était dominante. L'une des premières enquêtes concernant les usages de pesticides sur le bassin *Seine Normandie* indiquait que les herbicides et la famille triazines constituaient déjà 64 et 17 % des emplois totaux de pesticides (Coyne et Bellier, 1972). En Ile-de-

France, les contrôles assurés par les réseaux de mesures et les distributeurs d'eau potable ont ultérieurement confirmé l'existence d'un problème général de contamination par les herbicides des principales ressources en eau, notamment la Seine et ses principaux affluents Yonne, Marne et Oise. Au début des années quatre vingt dix, la contamination permanente et les pics de pollution récurrents dus aux triazines dans les eaux de la Marne ont déterminé la réalisation de plusieurs études, sur son bassin versant et deux sous bassins versants expérimentaux du Grand Morin : l'Orgeval et le Vannetin (Meybeck *et al.*, 1998). Durant la deuxième phase du *Piren Seine*, de 1993 à 1996, ces travaux ont d'abord abouti à une meilleure compréhension des processus et de la dynamique de transfert par ruissellement des pesticides vers les eaux de surface. Cette amélioration des connaissances a été obtenue à partir de l'étude du comportement des contaminants, en relation avec les pratiques et les aménagements agricoles sur des bassins versants emboîtés de différents ordres.

Lors des travaux de Garmouma (1996) la problématique des pesticides a été abordée dans sa globalité au niveau de la parcelle élémentaire, ce qui a permis d'établir un bilan précis des transferts au niveau du sol, et de définir l'importance relative de la dégradation, des transferts vers les eaux superficielles et le compartiment atmosphérique. Les changements d'échelle effectués du bassin versant élémentaire de Mélarchez jusqu'à l'exutoire du bassin versant de la Marne ont permis de déterminer l'évolution de la contamination des eaux par les herbicides et leurs produits de dégradation suivant la dimension des bassins.

Sur le bassin expérimental de Mélarchez, les travaux effectués en parallèle sur le devenir des triazines dans le sol, l'eau et l'air ont démontré l'importance de la diffusion des pesticides par le compartiment atmosphérique. Pour certains herbicides, les retombées humides peuvent présenter des concentrations équivalentes à celles des eaux superficielles et les apports atmosphériques à l'échelle d'un bassin peuvent être du même ordre que les flux exportés à l'exutoire. L'étude de la contamination des eaux météoriques en milieux agricole et urbain et des eaux de la Marne, du vignoble champenois jusqu'à sa confluence avec la Seine en zone urbaine a révélé que la question des pesticides concernait également les milieux urbains, sans toutefois permettre de préciser l'importance et l'impact des emplois non agricoles de pesticides sur la contamination des eaux de la Marne.

La mise en évidence de la généralisation de la contamination des eaux souterraines et des rivières sur le bassin versant de la Marne, plus particulièrement en région parisienne (AESN, 1997) a été l'un des éléments soulignant la nécessité de poursuivre ces travaux sur les pesticides sur ce bassin. De plus, les résultats novateurs obtenus au cours de la phase 1993/1996 du *Piren Seine* et les nouvelles questions qui se posaient aux gestionnaires amenaient à une réorientation de la problématique des pesticides et des travaux qui pouvaient être réalisés à l'échelle de la totalité du bassin versant de la Marne et de bassins versants expérimentaux ruraux ou urbains. la thèse d'Hélène Blanchoud a été définie de façon à répondre a ces interrogations.

2. Objectifs

Les études déjà entreprises sur les possibilités de transfert des pesticides décrivent généralement les processus de dispersion à partir du sol et l'état de contamination du milieu naturel, que ce soit l'atmosphère, les eaux de surface ou les eaux souterraines. Elles indiquent par ailleurs la nécessité de travaux complémentaires dans la recherche de moyens à mettre en œuvre pour la protection de la ressource en eau et des milieux aquatiques. Pourtant, le premier constat est que l'estimation des apports et des transferts à l'échelle du bassin versant est rarement détaillée, alors que cette démarche permettrait de pondérer les différentes sources possibles en fonction de leur impact réel en différents points du bassin versant.

L'ordre de grandeur des quantités de pesticides appliquées est généralement estimé à partir des doses recommandées à l'hectare et sur la connaissance des produits fréquemment utilisés. Les informations disponibles qui permettent d'évaluer l'application des pesticides sont nationales. Les différents organismes qui permettent de fournir des données précises centralisent les ventes de produits phytosanitaires sur l'ensemble du territoire. A l'échelle régionale, les informations sont beaucoup plus difficiles à obtenir. En effet, la vente d'un produit dans une région n'est pas forcément représentative de l'application dans l'année de ce produit dans cette région. Il faut donc approfondir

les recherches dans ce domaine afin d'avoir une idée plus précise des apports et ainsi évaluer le risque réel à l'échelle du bassin versant.

Une fois les apports clairement identifiés et la dispersion de ces molécules à partir du sol traité évaluée, le souci est de connaître le devenir de ces pesticides dans le milieu naturel. En effet, très peu d'études sont consacrées au comportement des pesticides dans les cours d'eau. Le suivi de la contamination d'un cours d'eau d'amont vers l'aval permet difficilement de vérifier comment se comportent les pesticides dans l'eau et surtout à l'interface eau-sédiments. La présence quasi permanente de l'atrazine dans les rivières laisse supposer que ce produit est conservatif dans l'eau et c'est ce qui est généralement admis. Pourtant, la biodégradation est un processus majeur d'élimination de l'atrazine au niveau des sols et il est probable que ce processus a également lieu au niveau des berges. Seules quelques rares études ont montré in situ le rôle de la dégradation dans la diminution des teneurs en atrazine dans les eaux de surface. La modélisation du transfert des pesticides se limite actuellement aux processus dans le compartiment sol. La dégradation, quand elle est prise en compte, est limitée à la couche superficielle du sol. La question est de savoir s'il faut vraiment négliger la dégradation ou toute autre voie d'élimination des pesticides au niveau du cours d'eau et si non, quels sont les critères à prendre en compte. Ces résultats pourront également donner des pistes pour l'utilisation des zones riveraines en vue de la réduction de la contamination du milieu naturel.

Par ailleurs, la prise en compte des apports non agricoles est très récente. Jusqu'à présent négligés, le constat de pollutions brutales et intenses par des produits peu utilisés en agriculture laisse penser que ces traitements en milieu urbain doivent être intégrés aux recherches. Une étude sur le bassin Adour – Garonne a montré que les quantités globales apportées par ces usages pouvaient être évaluées à 26 g / hab. / an (Antea, 1996). Les premiers résultats concernant les apports en milieu urbain ont déclenché l'interdiction de certains produits en usage non agricole. C'est le cas notamment de l'atrazine et de la simazine, ainsi interdites depuis 1996 pour cet usage. Le principal inconvénient de ces réglementations est que le problème n'est pas résolu mais simplement déplacé. En effet, le transfert des produits sur des surfaces imperméables laisse supposer que la procédure d'application n'est pas adaptée, aussi le remplacement des certaines matières actives par d'autres molécules n'impliquera pas obligatoirement une amélioration de la qualité des eaux de surface. Si les quelques études menées sur les apports en pesticides par les utilisateurs urbains mettent en évidence leur importance à l'échelle locale, il n'y a par contre aucune donnée existante sur leur transfert possible vers les cours d'eau. Les seules estimations réalisées sont faites à partir de la connaissance des quantités appliquées et des mesures ponctuelles en rivières (CORPEN, 1996). Le coefficient de mobilisation en milieu urbain a alors été évalué comme « important », avec une approximation comprise entre 40 et 60 %. Mais le comportement des matières actives sur différents types de surface comme les trottoirs bétonnés, les routes bitumées ou les allées sableuses n'a pas été confirmé. Ce travail abordé ici a été réalisé dans le cadre d'un étude réalisée pour le SEDIF et détaillée ailleurs (Blanchoud *et al.*, 2000 ; Blanchoud H., 2001).

Pour estimer de façon complète les apports de pesticides sur un bassin versant, il nous faut également prendre en compte les retombées atmosphériques. En effet, plusieurs études montrent la présence de certains composés dans le compartiment atmosphérique et notamment dans l'eau de pluie pouvant atteindre des concentrations de l'ordre du microgramme par litre. L'évaluation des retombées à l'échelle du bassin versant a montré que les quantités de pesticides apportées par la pluie sont de l'ordre de 1 % des quantités appliquées. Ce pourcentage est donc équivalent à l'exportation par les cours d'eau. Si on se place à l'échelle de la parcelle traitée, il est évident que les retombées atmosphériques sont négligeables. Cependant, le transport sur de longues distances montre qu'il peut y avoir une contamination non négligeable de milieux éloignés des activités anthropiques tels que les lacs alpins, où aucun emploi de pesticides n'a lieu. De même, la contamination des pluies en milieu urbain par des produits utilisés en agriculture a été constatée. La contribution des retombées atmosphériques à la contamination d'un cours d'eau sera donc dépendante de sa distribution sur différents types de surface et des modalités d'écoulement. Cette problématique rejoint alors celle de l'utilisation des pesticides en milieu urbain. Il s'agira non seulement d'évaluer les quantités de pesticides dans les retombées atmosphériques mais également de savoir comment il sera possible d'intégrer ces apports sur l'ensemble d'un bassin versant. Ce travail fait partie d'un programme de

recherche mené par le MATE dans le cadre du programme «*Evaluation et réduction des risques liés à l'utilisation des pesticides*».

Le choix du bassin versant de la Marne comme site d'étude a été motivé par plusieurs constatations :

- La Marne constitue une des majeures ressources en eau de la région parisienne. En particulier, la station de traitement d'eau potable de Neuilly sur Marne (SEDIF) qui alimente 1,6 millions d'habitants. La station de Joinville (SAGEP) constitue également un point de prélèvement d'eau de rivière d'importance majeure.
- Son bassin versant est constitué par une agriculture intensive dans sa partie amont, les principales cultures étant les céréales et le vignoble.
- La partie aval du bassin versant est située en région parisienne, avec une urbanisation importante.
- La présence de pesticides dans les eaux est fréquemment mesurée, avec en particulier des pics de pollution au printemps où sont mesurés l'atrazine, l'isoproturon ou le diuron.

L'objectif de ce travail est axé sur l'estimation des apports et l'évaluation du transfert de pesticides dans le bassin versant de la Marne. Pour cela, tous les traitements ont été pris en compte, qu'ils soient agricoles ou urbains, mais également les apports indirects comme les retombées atmosphériques. Cette approche nous permettra de caractériser la vulnérabilité du cours d'eau vis à vis de ces molécules et de cartographier les zones potentiellement sensibles.

3. Etat des connaissances

Environ 25% des pesticides employés dans le monde sont utilisés en Europe (Faasen, 1995). La France est le pays d'Europe dont le chiffre d'affaire en pesticides est le plus élevé avec 2061 millions d'euros en 1998, largement devant l'Allemagne avec 1064 millions d'euros (UIPP, 1999). Depuis 1971, l'utilisation en France est passée de 30700 tonnes à 105000 tonnes de matières actives en 1999 dont 35900 tonnes d'herbicides. Cependant, cette progression ne reflète pas l'évolution de l'utilisation de chaque matière active. En effet, de nombreuses molécules ont été retirées du marché ou les doses homologuées réduites. C'est le cas du lindane et du dinoterbe, interdits par un décret en 1998. De même, l'atrazine, homologuée à 2500 g/ha en 1958, a été limitée à 1500 g/ha en 1990 et à 1000 g/ha en 1999 et limitée au seul désherbage des cultures de maïs.

L'agriculture représente plus de 90 % de l'utilisation des pesticides. Par utilisation, on peut inclure les traitements effectués sur les céréales, les oléagineux, les cultures maraîchères, les vergers, la vigne... La jachère nécessite également un traitement avant la remise en culture. L'identification des apports et des molécules peut donc être apparentée aux utilisations nationales. Chaque culture nécessite des traitements différents. Par exemple, l'atrazine est une molécule utilisée en pré-levée sur le maïs car la plante développe des voies de détoxification (Raveton *et al.*, 1996). Le désherbage des cultures de blé et d'orge se fera préférentiellement avec l'isoproturon alors que la vigne et les vergers seront entretenus par l'utilisation de diuron et de simazine (Guibaud *et al.*, 1999).

L'utilisation urbaine a pendant longtemps été négligée dans les études environnementales car les quantités employées sont largement plus faibles qu'en agriculture. Il existe donc peu de données publiées sur ces usages. La contamination des eaux de surfaces par les pesticides d'origine urbaine a généralement été constatée par hasard, au cours de suivis de la contamination de cours d'eau. Pourtant, les usages urbains, quoi que minoritaires, sont caractérisés par l'imperméabilisation des surfaces traitées. Il est donc probable qu'une grande proportion de produits soient transférés rapidement vers les cours d'eau.

Les molécules rencontrées dans la littérature en milieu urbain sont difficilement extrapolables en France. En effet, si les pesticides agricoles sont souvent les mêmes dans de nombreux pays, il n'en est pas de même pour les usages urbains. Aux Etats Unis, les molécules les plus utilisées par les particuliers et les sociétés d'espaces verts sont le glyphosate, le dicamba, le MCPP, le 2,4 D et la pendimethaline (Braman *et al.*, 1997). La simazine est peu employée, l'atrazine est minoritaire et le

diuron et l'aminotriazole n'apparaissent pas du tout sur les listes. Par ailleurs, l'usage non agricole de l'atrazine et de la simazine en France est interdit depuis 1996.

Pour une efficacité maximale du produit, le temps de séjour sur la zone de traitement doit être le plus long possible. Le transfert des pesticides, une fois épandus sur les champs, peut se produire de différentes façons et la Figure 1 (Garmouma, 1996) résume leur comportement dans l'environnement défini dans les précédentes phases du *Piren Seine*. Le transfert à partir de la zone de traitement sera provoqué principalement par la pluie (ruissellement, infiltration et transfert vers les nappes et cours d'eau) mais également par l'élévation de température ou le vent qui favorisent la volatilisation des substances ou la dispersion au cours du traitement. Les quantités transférées dépendront donc essentiellement des conditions météorologiques qui suivront la période de traitement. L'importance de chaque processus de transfert sera également dépendante des conditions d'application (pré- ou post-semis, incorporation, traitement des feuilles ou du sol), des caractéristiques du sol (humidité, pente, teneur en matières organiques, porosité). De plus, les processus de dégradation et d'adsorption pourront avoir lieu pendant ce temps. Ces derniers sont plutôt régis par les propriétés physico-chimiques du produit considéré et du sol traité.

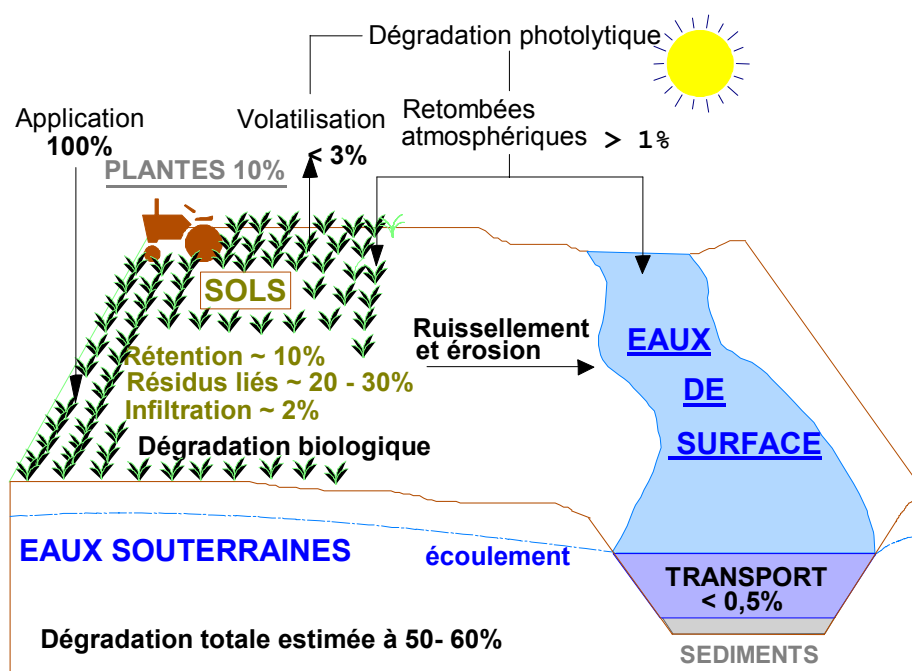


Figure 1 : Devenir de l'atrazine dans l'environnement en milieu agricole

4. Etude des apports et du transfert des pesticides en milieu agricole

Les processus de ruissellement étant largement étudiés (Huart *et al.*, 1993 ; Thurman *et al.*, 1991, Lafrance *et al.*, 1997), il est préférable, malgré la variabilité des résultats, de concentrer le travail de recherche sur le rôle des zones riveraines vis à vis de la rétention des pesticides, moins connue à ce jour. Cette étude a donc été effectuée à l'échelle d'un petit bassin versant pour plusieurs raisons :

- limiter les interlocuteurs et estimer au mieux les apports,
- définir une zone d'étude où les transferts sont plus facilement compréhensibles,
- choisir un bassin versant sans apports d'origine urbaine.

Le site de l'Orgeval, suivi depuis 1963 par le CEMAGREF, est situé en Seine et Marne, dans une zone très agricole de la Brie. La possession des données climatiques, hydrologiques et

pédologiques permet une bonne compréhension des écoulements et a motivé le choix de ce site pour notre étude. Dans le cadre du programme du *Piren Seine* et avec la collaboration du CEMAGREF, une petite partie du bassin versant de l'Orgeval a été identifiée comme offrant une configuration adaptée aux objectifs. La représentativité du bassin versant de l'Orgeval est décrite séparément.

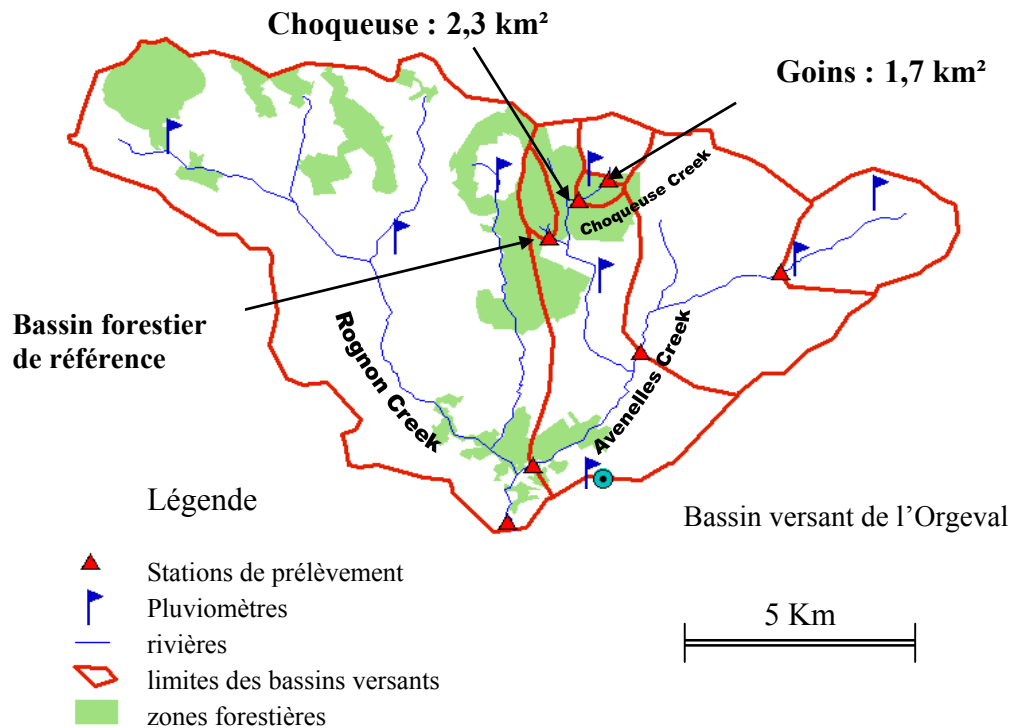


Figure 2 : le bassin versant de l'Orgeval

Le ru de Choqueuse se présente sous la forme de deux bassins emboîtés, avec une partie amont agricole dont le réseau de drainage se déverse dans le ru de Choqueuse, et une partie aval entièrement dans la forêt de Choqueuse. L'écoulement dans le ru n'est pas permanent. L'équipement mis en place par le CEMAGREF en 1998 a consisté à installer deux stations de mesures à l'amont (site de Goins) et à l'aval (site de Choqueuse) de la forêt. Le suivi de la qualité des eaux permet ainsi d'évaluer un bilan d'exportation des herbicides à partir des terres agricoles, mais également de dresser un bilan au niveau de la zone forestière. Un bassin versant entièrement forestier a également été équipé afin de vérifier s'il pouvait exister des apports dus notamment à la nappe et aux retombées atmosphériques au niveau de la forêt. Ce site de prélèvement servira de bassin de référence.

Une enquête auprès des agriculteurs situés sur le bassin versant a permis d'identifier et de quantifier les traitements effectués pendant deux années successives sur plus de la moitié de la superficie cultivée. Les informations restantes n'ont pas pu être recueillies, certains agriculteurs n'ayant pas voulu répondre. Les matières actives apportées pour les années 1997 et 1998 sont relativement stables en proportion et en produits appliqués (Tableau 1). L'homologation du lindane a été interrompue en 1998.

Tableau 1 : Apports en kg sur le bassin versant de Choqueuse. H herbicides, F fongicides, I insecticides et C substances de croissance.

Matières actives	Famille	1997	1998
Isoproturon	H	58	71
Atrazine	H	12	12.5
Tébuconazole	F	13	8.5
Lindane	I	12	-
Chlortoluron	H	10	11
Chlorméquat Cl	C	4	8

Bentazone	H	10	-
Cyprodinil	F	9	3
Fenpropidine	F	1.5	4
Cl de choline	C	3	5.5
Autres		13	15

L'isoproturon représente la majorité des apports sur le bassin versant. Cet herbicide est très employé sur les céréales d'hiver, culture majoritaire sur le bassin versant. Son emploi est généralement réalisé en hiver à 1.8 kg/ha et son transfert vers les eaux de surface, maximal en février et mars, a déjà été étudié (Garmouma, 1996). Le deuxième produit utilisé est l'atrazine, correspondant aux cultures de maïs. Les insecticides et fongicides, employés à des doses beaucoup plus faibles, sont minoritaires.

Pour des raisons analytiques et d'ubiquité dans les eaux de surface et souterraines, nous avons choisi de suivre l'évolution de l'atrazine et de ses produits de dégradation sur le bassin versant. De plus, la bonne connaissance du transfert de ce produit à l'échelle du bassin versant nous permet de confirmer la validité des résultats et les possibilités d'extrapolation. Le suivi a été réalisé de janvier à mai 1999, période maximale de transfert de l'atrazine (Gruessner & Watkins, 1995 ; Adams & Thurman, 1991) et jusqu'à l'arrêt de l'écoulement du ru. Les prélèvements ont été réglés de façon à en avoir au moins un par jour, avec une augmentation des fréquences en fonction du débit si le volume d'eau journalier devient supérieur à 1000 m³ (Bleuse, 1999). Pour permettre l'analyse des herbicides, les échantillons ont ensuite été intégrés tous les quatre prélèvements.

Les débits sont en moyenne de 8 et 11 l/s pour la période de janvier au 19 mai à l'amont et à l'aval respectivement, ce qui correspond à une dilution d'environ 1,5.

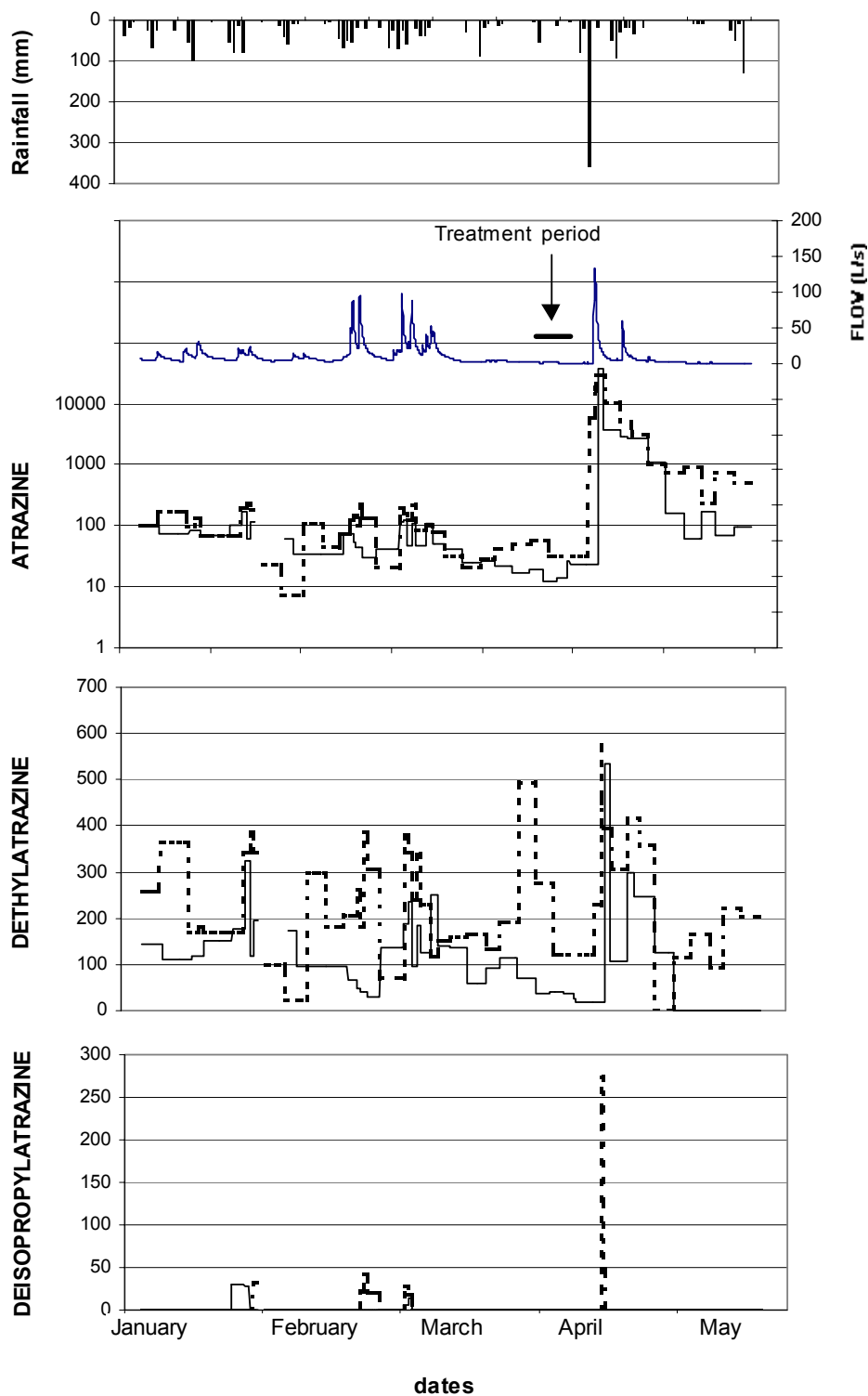


Figure 3 : Evolution de la pluviométrie (en mm), des débits à Goins (en l/s) et des concentrations en atrazine, DEA et DIA en ng/l à Goins (trait pointillé) et à Choqueuse (trait plein).

Les concentrations en atrazine (Figure 3) présentent un profil déjà observé sur des bassins versants drainés pour ce produit (Ng *et al.*, 1995 ; Garmouma *et al.*, 1997). Les concentrations en atrazine et en DEA, son principal produit de dégradation, sont stationnaires pendant la période de janvier à mars, avec un niveau de contamination inférieur à 0.1 µg/l pour l'atrazine et à 0.5 µg/l pour

la DEA. Ces concentrations correspondent au lessivage des résidus de l'année précédente, indiquant leur persistance dans le milieu naturel. Par contre, la DIA, un deuxième produit de dégradation de l'atrazine, n'est présente que dans peu d'échantillons. Sa faible présence est due au seuil de détection plus élevé mais également à une dégradation rapide de ce sous-produit (Thurman *et al.*, 1994). Les concentrations de ces trois produits sont généralement plus élevées à l'amont qu'à l'aval de la zone forestière et peuvent s'expliquer par un phénomène de dilution, les apports au niveau du bassin de référence n'ayant jamais montré de valeurs au-dessus du seuil de détection.

A partir du début du mois d'avril, les conditions climatiques ont permis le traitement par l'atrazine. Les enquêtes précédemment menées et la vérification des surfaces cultivées en maïs nous ont permis d'évaluer les apports à 12.5 kg. Le débit enregistré à la station de Goins est alors inférieur à 1 l/s. Le 14 avril, l'intensité de la pluie est telle qu'elle provoque une crue atteignant 134 l/s à Goins. Les concentrations atteignent alors 40 µg/l en atrazine, correspondant ainsi à 97 % de la quantité exportée sur l'ensemble de la période d'étude. Des concentrations similaires ont été observées sur de petits bassins versant drainés pour l'atrazine (Frank & Sirons, 1979) mais également pour la simazine (Williams *et al.*, 1991). Les concentrations en DEA et DIA sont maximales sans pour autant excéder 0,6 µg/l. Les concentrations diminuent ensuite progressivement pour l'atrazine et la DEA jusqu'à la fin de l'écoulement du ru. Cette évolution dans le temps est comparable à celle de l'alachlore et du métolachlore (Baker & Richards, 1989).

L'exportation à partir des parcelles drainées est estimée par la quantité totale transitant à Goins. Sur la période de janvier à mai, un flux correspondant à 2.1 % des quantités appliquées est mesuré. Ce coefficient important est dû à de fortes pluies survenues tout de suite après le traitement. Il est généralement observé que plus la taille du bassin versant est réduite, plus les exportations en atrazine sont brutales et intenses (Gruessner & Watkins, 1995). Au moment de la crue du 14 avril, des concentrations en atrazine dans la Marne 20 fois plus faibles de l'ordre de 2 µg/l ont été enregistrées à la station de mesure du Réseau National de Mesure de Joinville le Pont, confirmant l'importance de la taille du bassin versant sur l'atténuation des pics de contamination.

Le rôle de la zone forestière a été établi par comparaison entre les flux passés à l'amont (Goins) et à l'aval (Choqueuse) de la forêt. La différence a ensuite été rapportée en pourcentage du flux à l'amont. Ainsi, les résultats sont positifs quand l'atrazine, la DEA ou la DIA sont retenus au niveau de la forêt et négatifs quand la zone forestière contribue à la contamination du cours d'eau. Afin de vérifier si le comportement de la zone boisée est homogène en fonction des teneurs en herbicide dans l'eau, les périodes avant et après le ruissellement consécutif au traitement ont été isolées. De plus, le bilan a été réalisé par mois pour mieux identifier les processus en fonction du régime hydrologique. Les mesures de débits et de concentrations sont données avec 10 % d'erreur. Les erreurs sur les flux ont été calculées en étudiant la propagation des variances dues aux erreurs analytiques de façon à obtenir des intervalles de confiance cohérents. Quand les concentrations étaient inférieures au seuil de détection, l'erreur est calculée à partir de la moitié de la limite de détection. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Pourcentages de disparition en atrazine, DEA, DIA et sur la somme (atrazine + DEA + DIA) dans la forêt de Choqueuse (les résultats en gras sont significatifs).

		Dilution	Atrazine	DEA	DIA	Somme
avant – traitement	Janvier	1.41	0.4 ± 4.7	15.8 ± 4	- 299.3 ± 370	9.1 ± 4
	Février	1.24	44.5 ± 2.7	59.9 ± 2	100.0 ± 27	56.3 ± 2.6
	Mars	1.33	14.8 ± 4	6.4 ± 4	53.9 ± 68	9.8 ± 3.5
	1-12 Avril	4.45	- 81.1 ± 13.7	27.8 ± 5.5	0 ± 400	- 7.9 ± 14
	Jan-12 Avril	1.34	19.7 ± 2.2	26.1 ± 2	52.4 ± 94	24.5 ± 1.9
après – traitement	13 – 26 Avril	1.54	20.8 ± 6.6	28.3 ± 4.3	100 ± 15	21.3 ± 6.4
	27 Avril - 19 Mai	2.73	- 69.8 ± 16.4	- 138.0 ± 22.3	0 ± 341	- 74.5 ± 15.7
	13 Avril – 19 Mai	1.62	20.4 ± 6.6	26.3 ± 4.3	100 ± 17.7	20.8 ± 6.4
Période d'étude	1.39	20.4 ± 2.5	26.2 ± 0.7	84.4 ± 10.8	21.2 ± 5.8	

Le bilan montre que sur l'ensemble de la période d'étude, la disparition des trois substances est significative, avec 20, 26 et 84 % respectivement pour l'atrazine, la DEA et la DIA. La diminution de l'exportation est donc vérifiée et est plus efficace pour les produits de dégradation. Cette rétention est valable avant et après la période de traitement, sauf pour la DIA, où le faible pourcentage de détection (12%) induit une forte erreur sur les flux. La rétention semble être essentiellement dépendante de la dilution. En effet, quand le coefficient de dilution est supérieur à 2 (du 1^{er} au 12 avril et du 27 avril au 19 mai), la forêt n'intervient plus comme une zone tampon mais comme une source d'atrazine. Plusieurs cas de figure peuvent être envisagés pour expliquer ce phénomène : la nappe contribue temporairement à la pollution du cours d'eau, les produits seraient alors dispersés vers la nappe en bordure de rivière sauf quand la contribution hydrique de la forêt est importante, ou alors les produits sont temporairement retenus dans les berges et sont ensuite en partie restitués. Afin de vérifier ces hypothèses, le niveau piézométrique de la nappe a été suivi à 2, 5 et 10 m de la berge (Figure 4).

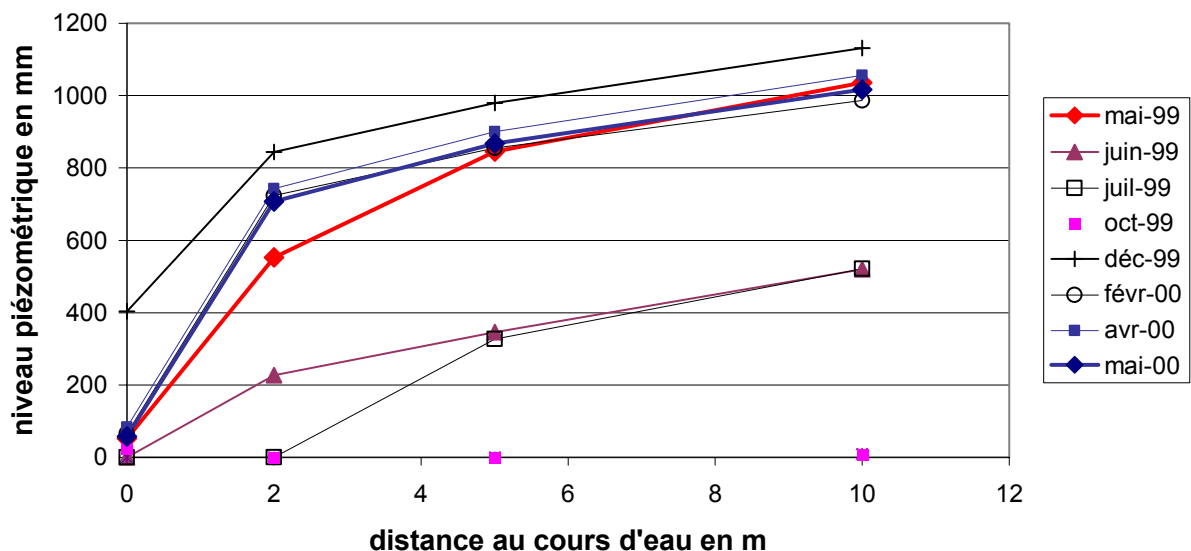


Figure 4 : Variations du niveau piézométrique de la nappe en fonction de la distance au cours d'eau.

Quelle que soit la période de l'année, le niveau de la nappe est toujours supérieur à celui du cours d'eau. Les variations saisonnières sont marquées par un abaissement progressif du niveau provoquant l'assèchement du ru de Choqueuse en été et une recharge rapide pendant les pluies hivernales. Ces profils montrent qu'il y a toujours une alimentation du cours d'eau par la nappe et que ces relations ne permettent pas d'expliquer la disparition de l'atrazine et ces produits de dégradation dans le ru. Seul un stockage temporaire au moment des crues peut être envisagé, ce phénomène expliquant alors le déstockage des contaminants lors de la décrue (fortes valeurs de dilution). Par ailleurs, les valeurs de DAR (rapport DEA / Atrazine) ont été comparées. En effet, ce rapport est plus important dans la nappe que dans les eaux de surface et indique la provenance de l'eau (Thurman *et al.*, 1992). Sur le bassin versant de Choqueuse, les valeurs du DAR sont significativement plus élevées à l'amont qu'à l'aval (article 1) et les concentrations en DEA sont inférieures au seuil de détection après le 30 avril à Choqueuse alors qu'elles sont de l'ordre de 0.2 µg/l à Goins. Il ne semble donc pas que la nappe soit une source de contamination. De plus, la disparition préférentielle de DEA par rapport à l'atrazine tendrait à démontrer que ce processus n'est pas du à des pertes vers la

nappe. Les rares observations de transfert d'atrazine d'un cours d'eau vers la nappe sont accompagnées d'une perte du débit (Squillace *et al.*, 1997). Il semble donc qu'il y ait un stockage temporaire dans les berges, suivi d'un relargage progressif d'une partie de ce stock vers le cours d'eau.

Si on considère que la disparition des molécules est due à leur dégradation, les processus mis en jeu seraient alors la biodégradation ou la phytoremédiation. En effet, l'hydrolyse de l'atrazine dans l'eau est négligeable (Widmer *et al.*, 1993) et l'importante couverture végétale au printemps réduit les processus de photolyse. De plus, les Koc montrent que l'adsorption est négligeable. Il y aurait donc un processus de biodégradation à l'interface eau – berge avec une dégradation préférentielle de la DEA. Par ailleurs, la DEA a un K_{ow} plus élevé que celui de l'atrazine, permettant son assimilation par les plantes et la présence de matières organiques et d'exudats racinaires dans le sol forestier favoriserait la flore microbienne (Burken & Schnoor, 1996).

Le transfert de l'atrazine et ses produits de dégradation n'est donc pas conservatif dans les cours d'eau de cette catégorie. Le coefficient d'exportation est évalué à $2.1 \% \pm 0.03$ des quantités appliquées à Goins alors qu'il n'est plus que de 1.66 ± 0.05 à Choqueuse. La rétention de la DEA est préférentielle dans la zone forestière et est sûrement sous-estimée, car l'atrazine dégradée le long du cours d'eau peut produire de la DEA et de la DIA (Feakin *et al.*, 1994).

Afin d'extrapoler ces résultats au bassin versant de la Marne, le critère le plus représentatif serait la surface de contact entre l'eau et le lit du ru au niveau des forêts riveraines, mais également l'étendue des zones d'inondation au moment des crues. Cependant, cette estimation dépend de la profondeur du cours d'eau et des conditions hydrologiques. Il paraît donc difficile d'utiliser ce critère trop variable dans l'année et difficile à appréhender. Le critère le plus facilement exploitable semble donc être le linéaire de cours d'eau. En effet, il permet d'intégrer la notion d'interface sans prendre en compte la profondeur du cours d'eau. Par ailleurs, l'Agence de l'Eau Seine Normandie établit un recensement des forêts riveraines sur l'ensemble du réseau hydrographique du bassin de la Seine. Il sera donc possible d'extrapoler les résultats obtenus dans la forêt de Choqueuse. Le cours d'eau parcourant 1,2 km dans la forêt, la quantité retenue serait alors de $50,7 \pm 14,8$ mg d'atrazine et de ses produits de dégradation par mètre linéaire.

5. Etude des apports et du transfert des pesticides en milieu urbain

Afin de déterminer l'impact des apports urbains à l'échelle du bassin versant de la Marne, nous avons d'abord recensé l'ensemble des utilisateurs potentiels. Pour cela, les quelques travaux réalisés dans ce domaine (CORPEN, 1996 ; Antea, 1996) ont servi de base de travail. Il apparaissait dans ces études que les plus gros utilisateurs en milieu non agricole étaient les communes, les DDE, les Conseils Généraux, les sociétés d'autoroute, la SNCF, les sociétés d'entretien d'espaces verts, tous les organismes privés (châteaux, hôpitaux...) et les particuliers.

La zone d'étude a été définie sur la partie urbanisée de la Marne, allant de Meaux à Neuilly sur Marne. 197 organismes potentiellement utilisateurs de pesticides ont été identifiés sur la zone d'étude. Ces organismes sont les communes (102), les subdivisions de DDE (10), la SNCF, la SANEF, les campings (7), les centres hospitaliers (27), les golfs (2), les aérodromes (3), le Conseil Général, les châteaux (5), les parcs de loisirs (4), les centres commerciaux (15), les centres de vacances (1), les OPHLM (5) le SNS (2) et EDF.

La meilleure approche était l'envoi de questionnaires pour les organismes. Une approche différente a été définie pour les interlocuteurs identifiés géographiquement, comme les zones industrielles et les particuliers. Certains critères comme le linéaire de route, ont pu être utilisés grâce aux bases de données de l'IAURIF (Institut d'Aménagement et d'Urbanisme de la Région Ile de France). L'accent a été mis sur les possibilités de transfert des produits vers la Marne. Les questionnaires ont été élaborés dans ce sens.

Tous les organismes contactés n'ayant pas répondu au questionnaire, les résultats ont été extrapolés sur l'ensemble de la zone d'étude selon les critères les plus représentatifs des traitements effectués (Blanchoud H., 2001) et la quantité totale de pesticides d'origine urbaine est présentée dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Estimation des apports urbains sur la zone d'étude

Type d'usage ou d'usager	Quantité épanchée (kg)	Diuron	Aminotriazole	Glyphosate
Particuliers	7490	1124	749	1873
Communes	4226	1374	801	736
Voies ferrées	1246	680	355	0
Routes principales	242	39	49	91
Espaces verts privés	2170	566	239	359
Golfs	400	9	5	0
Total :	15774	3792	2198	3059

Il est important de connaître quel peut être le ruissellement des pesticides sur les différents types de sol en milieu urbain. En effet, à l'échelle d'un petit bassin versant urbanisé, l'exportation de plus de 6 % des quantités appliquées en diuron par rapport aux autres herbicides montre que le traitement des surfaces imperméables est le facteur principal de contamination des cours d'eau (Blanchoud H., 2001). Nous avons donc réalisé des expérimentations sur les principales surfaces traitées. Dans le questionnaire destiné aux organismes, le type de surface traité a été demandé. Les résultats montrent que les principaux produits utilisés en milieu urbain sont le diuron, l'aminotriazole et le glyphosate.

Des expériences de ruissellement ont été menées sur des surfaces d'environ 0.25 m². Les surfaces testées sont une plaque de goudron, une dalle en ciment, du sable, du sol nu et du sol enherbé. Dans les deux derniers cas, l'eau d'infiltration et de ruissellement ont été récupérés simultanément. Les traitements ont été réalisés à partir des spécialités commerciales les plus utilisées par les organismes et aux doses préconisées. En fonction de la météorologie, des pluies réelles ou simulées ont permis la récupération de l'eau de ruissellement. Les deux premières pluies ont été analysées, représentant 35 à 45 mm. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Quantité ruisselée en pourcentage de la quantité appliquée pour les trois molécules et les différentes surfaces testées.

	Diuron	Aminotriazole	Glyphosate
Bitume	80%	> 100%	50%
Dalles ciment + gravier	> 100%	40%	30%
Sable	> 100%	> 100%	20%

Malgré les erreurs sur les mesures constatées par les pourcentages d'exportation supérieurs à 100%, le premier constat est la différence entre les sols et les surfaces imperméables. En effet, dans le cas du diuron et de l'aminotriazole, on peut estimer que le ruissellement sur le bitume, les dalles en béton et le sable (considérés comme imperméables), le coefficient d'exportation est de 100%. Par contre, le glyphosate montre une exportation moyenne de 40 % sur ces types de surface. Par contre, le ruissellement sur le sol nu, la pelouse et le terreau est très inférieur, avec une exportation moyenne de 2.5 % pour les trois produits (Tableau 5).

Tableau 5 : Pourcentages de ruissellement totaux mesurés sur les surfaces perméables et partiellement organiques

Diuron	Aminotriazole	Glyphosate
--------	---------------	------------

Pelouse	4.6%	1.9%	2.5%
Sol nu	2.2%	0.5%	0.4%
Terreau	0.2%	8.6%	0.7%
Moyenne	2.3%	3.7%	1.2%

Il y a donc une très forte incidence du type de surface traitée sur les possibilités de transfert des herbicides vers les cours d'eau. Il est donc indispensable d'en tenir compte pour estimer l'impact de ces apports à l'échelle d'un bassin versant. Nous pourrions utiliser pour cela les informations fournies par les différents usagers relatives aux types de surfaces sur lesquelles sont appliquées les produits. Sur les surfaces imperméables ou minérales (goudron, bitume, béton, sable...) nous pourrions appliquer les coefficients de 100% établis par les expérimentations au diuron et à l'aminotriazole d'une part, et 40% au glyphosate d'autre part. Un coefficient de 50% pour toutes les autres molécules serait acceptable. Sur les autres types de surfaces, nous appliquons indifféremment un coefficient de 2.5 % pour toutes les matières actives.

6. Etude des retombées atmosphériques

Le suivi des retombées atmosphériques a été effectué de façon à pouvoir suivre les variations spatiales et temporelles de la contamination en herbicides (Blanchoud *et al.*, 2002) dans le but d'estimer les valeurs maximales de pesticides dans les eaux de pluie d'une part et évaluer sur quelle distance cette contamination peut être observée d'autre part. En effet, le transport sur de longues distances a été mis en évidence par de nombreux auteurs et parmi ceux ci, certains constatent que malgré le retrait d'homologation de certains produits, leurs apports atmosphériques continuent de contaminer les eaux de surface. Par ailleurs, l'estimation de l'impact des retombées atmosphériques sur un bassin versant n'est possible qu'en connaissant la limite d'extrapolation du flux mesuré en un point. Or, malgré les comparaisons effectuées entre les retombées en zone agricole et en zone urbaine (Chevreuil *et al.*, 1996 ; Coupe *et al.*, 2000), il est difficile d'évaluer le gradient de diminution du flux au fur et à mesure que l'on s'éloigne des zones de traitement intense.

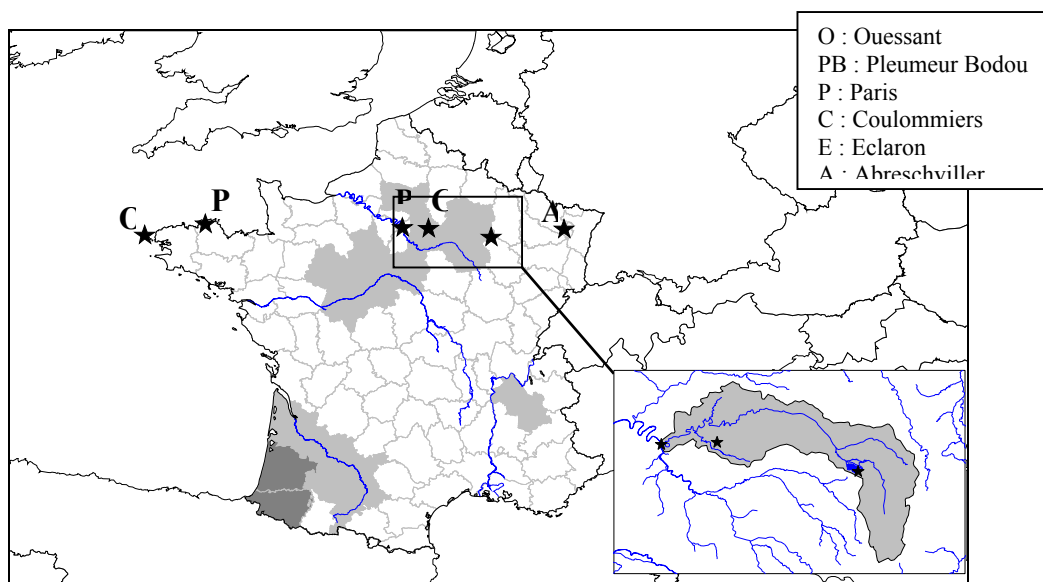


Figure 5 : Présentation des sites d'échantillonnage et des cultures de maïs par département en 1980 : gris foncé= Plus de 500 tonnes de maïs et gris clair= de 200 à 500 tonnes.

Les apports atmosphériques sont totalisés pour chaque station (Tableau 6). Du fait d'une pluviométrie similaire sur la quasi totalité des stations, le flux de retombées ont la même répartition que celle des concentrations. Seule, la station d'Abreschviller enregistre une pluviométrie plus importante, mais la contamination reste la plus faible par rapport aux autres sites. Pour les herbicides

analysés, il semble donc que la contamination de sites par les retombées atmosphériques soit principalement à l'échelle régionale voire locale. L'atrazine représente la source de contamination principale sur toutes les stations. Par ailleurs, certains produits comme la terbuthylazine, l'alachlor et le métolachlor ne semblent pas être utilisés de façon uniforme sur le bassin versant de la Marne (Paris, Coulommiers et Eclaron). Dans le cas de l'alachlore, la terbuthylazine et la simazine, les retombées sont plus élevées à Coulommiers. Par contre, pour l'atrazine et ses produits de dégradation ainsi que pour le métolachlore, les apports sont maximaux à Eclaron. L'alachlore et le métolachlore sont utilisés sur les cultures de maïs, comme l'atrazine, mais les retombées atmosphériques ont une répartition différente. Ces chloroacétanilines ont une constante de Henry relativement élevées qui favoriseraient leur maintien dans la phase vapeur aux dépens de leur lessivage. Ces molécules qui resteraient en plus forte proportion dans la phase gazeuse seraient alors plus exposées à la dégradation photolytique, ce qui réduirait leur transport à longue distance.

Tableau 6 : Retombées totales en $\mu\text{g}/\text{m}^2$ pendant la période d'étude.

Pesticides en $\mu\text{g}/\text{m}^2$	Pleumeur Bodou	Paris	Coulommiers	Eclaron	Abreschviller
Atrazine	16,9	11	16	37,1	14,1
DEA	4,8	3,8	4,5	9	4,4
DIA	1,6	0,6	1,5	2,9	1,6
simazine	3,4	1,2	3,3	1,5	0,4
Terbuthylazine	0,2	1,9	5,3	2,2	1,0
Alachlore	16,5	4,5	15,1	11,2	2,3
Metolachlore	5,8	2,4	0,9	3,3	ND
Total des pesticides	49.2	25.4	46.6	67.2	23.8
Pluviométrie en mm	408.2	466.6	384.8	420.9	668.5

7. Evaluation des apports dans le bassin versant de la Marne

7.1. L'agriculture

L'ensemble des apports agricoles sur le bassin versant de la Marne a été appréhendé de façon à pouvoir connaître les quantités transférées vers la Marne. La base de cette évaluation repose sur des enquêtes auprès de différents organismes, afin de rassembler les données existantes sur les traitements phytosanitaires. En effet, certaines informations ont déjà pu être recueillies par le SRPV (Service Régional de la Protection des Végétaux), la Générale des Eaux ou d'autres organismes, en vue de la protection des cours d'eau. Par ailleurs, le recensement de tous les agriculteurs sur le bassin versant de la Marne semblait difficile à établir.

Les résultats de cette enquête diffèrent selon les interlocuteurs. En effet, dans le cas des réponses provenant d'une coopérative agricole, les apports de produits phytosanitaires sont précis et identifiés, mais la limite de la zone géographique concernée est mal connue. Par contre, les informations du SRPV synthétisent l'ensemble des apports par hectare, mais l'identification des matières actives n'est pas répertoriée. La difficulté réside donc dans la méthode d'extrapolation à l'échelle du bassin versant. Les seules données précises obtenues sont celles concernant le bassin versant du Grand Morin. En effet, la Générale des Eaux a réalisé en 1993 une étude auprès d'un échantillon représentatif d'agriculteurs afin de recenser tous les apports de pesticides (Compagnie Générale des Eaux, 1994). L'ensemble des matières actives y est répertorié ainsi que les quantités utilisées. Le bassin versant du Grand Morin a donc été isolé et ces données ont été conservées *in extenso*. Les résultats de notre enquête pourront également être comparés à ces données de façon à valider notre approche. La totalité des 112 matières actives appliquées en un an est de 235 tonnes sur le bassin versant du Grand Morin (1200 km²). Excepté le soufre, le methabenzthiazuron (H), le chlorothalonil (F), le néburon (H), le fenpropimorphe (F), l'isoproturon (H), le prosulfocarbe (H), l'aclofenifen (H), la pendiméthaline (H), le prochloraze (F), l'atrazine (H) et le folpel (F) représentent la moitié des usages.

Le recensement des matières actives par la coopérative agricole de Champagne Céréales qui a été effectué sur 5 secteurs différents, comptabilise 130 tonnes de 162 matières actives sur le blé,

l'avoine, l'orge, le maïs, le tournesol, le colza, le pois, les fèves et les pommes de terre. Les principales matières actives sont le mancozebe (F), l'isoproturon (H), le tébutame (H), le cyprodinil (F), le mécoprop (H), le manèbe (F) et l'atrazine (H). Elles représentent plus de 60 % des quantités totales appliquées. Les matières actives sont différentes de celles rencontrées sur le bassin versant du Grand Morin. Cela peut être dû aux différences de cultures entre la Marne et la Seine et Marne, à l'influence de chaque coopérative agricole sur un produit plutôt qu'un autre, sur les nécessités en fonction des conditions climatiques ou alors à l'évolution du marché pendant les 4 ans qui séparent les deux enquêtes. Afin d'extrapoler ces résultats au bassin versant de la Marne, la répartition des cultures sur le bassin versant de la Marne a été étudiée pour chaque Petite Région Agricole (données INRA) présentée dans la Figure 6. Pour chaque petite région agricole (PRA), le pourcentage de cultures est donné. La classification des PRA montre que le bassin versant du Grand Morin, situé dans la Brie, est différent de la région Champagne. Il est notamment caractérisé par des cultures de pois et de fèves qui sont très peu représentées dans le Barrois ou le Perthois. Ceci peut justifier les différences de produits phytosanitaires employés.

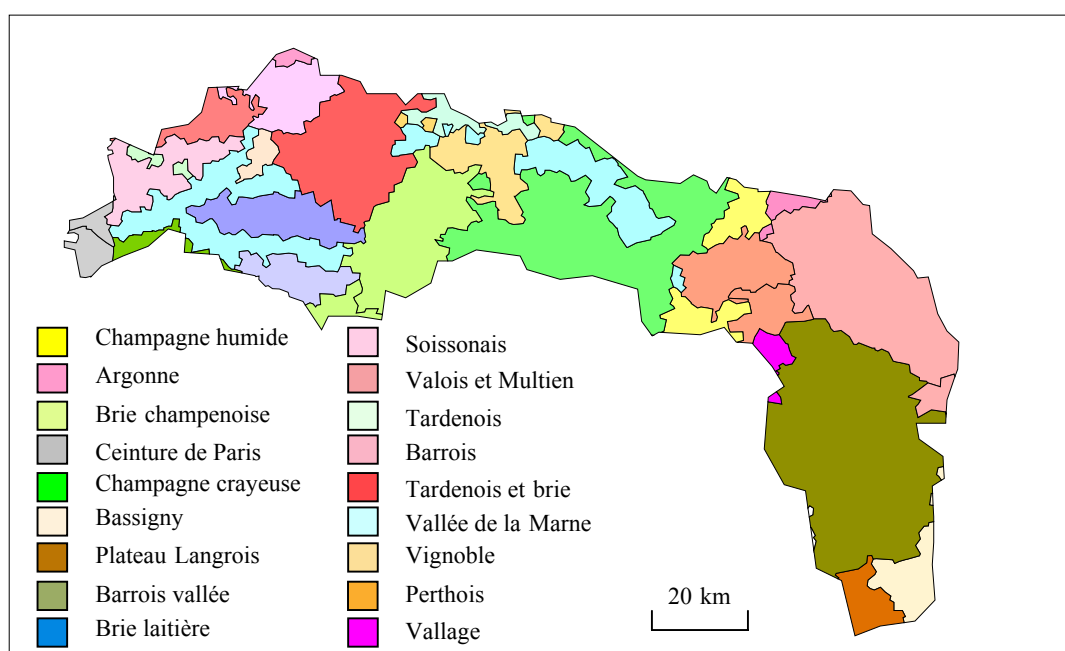


Figure 6 : Répartition des Petites Régions Agricoles (PRA) dans le bassin versant de la Marne.

Les données sur les traitements effectués en agriculture sont extrapolées à l'ensemble du bassin versant de la Marne en fonction des surfaces agricoles obtenues au niveau des PRA. Les informations recueillies sur 5 PRA nous permettent d'avoir un échantillon représentatif de l'agriculture. Afin de connaître les superficies traitées par les ventes de produits phytosanitaires recensées, le tonnage des récoltes équivalentes aux traitements a été recueilli. Les surfaces ont ainsi été calculées à partir des rendements agricoles de 1999 pour les départements concernés. L'ensemble des données ne représente en fait que 1.5 % de la surface cultivée en céréales du bassin versant. Ainsi, nous pouvons recalculer les apports ; ils s'élèvent à 5212 tonnes. Ce chiffre peut paraître faible pour une région d'agriculture intensive comparativement aux 105000 tonnes utilisées en France pour la même année, mais il faut rappeler que ne sont pris en compte que les traitements sur les céréales. La vigne et les vergers peuvent également être des sources importantes de pesticides, et notamment de diuron, de simazine et de terbuthylazine.

7.2. Le milieu urbain

L'étude réalisée dans la partie urbanisée de la Marne est difficilement extrapolable à l'ensemble du bassin versant de la Marne. En effet, la base de l'extrapolation repose sur le MOS, qui n'est disponible que pour la région parisienne. Cependant, nous avons pu remarquer que la population est un critère qui semble être représentatif des apports par les communes. La population permet

d'appréhender la superficie des zones imperméables par le biais d'axes de circulation routières et ferroviaires et de surfaces annexes (terrains de sport, allées de boules, cimetières). Il faudra cependant considérer que cette extrapolation est très approximative.

La population du bassin versant de la Marne a été calculée dans le cadre du *Piren Seine* (Meybeck *et al.*, 1998) à partir du recensement général de la population de 1990. Les résultats sont regroupés pour différents sous bassins dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Superficie, population et densité de population des principaux sous bassins de la Marne.

	Superficie en km ²	Population totale en millions d'habitants	Densité en hab. / km ²
Haute vallée de la Marne	1650	0.078	47.3
Ourcq	1060	0.041	38.7
Saulx + Ormain	1950	0.076	39.0
Petit et Grand Morin	1800	0.230	128.0
Marne / Blaise	1650	0.102	61.8
Marne crayeuse	1500	0.098	65.3
Marne vignoble	1750	0.144	82.3
Marne aval	1280	1.250	976
Total Marne à St Maurice	12640	2.019	160.0

Notre étude s'est déroulée en 1999 et nous avons donc pris en compte le dernier recensement de population. Sur la zone de Meaux à Neuilly sur Marne, la population a augmenté de 10 % entre 1990 et 1999. On peut alors considérer 3 cas de figure :

- L'augmentation de la population entre les deux recensements est effective pour tout le bassin versant,
- Cette augmentation est due à un exode rural et n'est à prendre en compte que dans la partie Marne aval, la population dans la partie amont ayant alors diminué de 10 %,
- Cette augmentation ne se produit que dans notre site d'étude, par un déplacement de la population vers la grande couronne parisienne et la population est stable ailleurs.

La réalité est sûrement la résultante des trois hypothèses. Si on considère les résultats des deux études en milieu urbain, les apports sont évalués à 16.2 g / hab. / an pour les organismes et à 13.3 g / hab. / an pour les particuliers. Selon les 3 hypothèses, on aurait alors un apport moyen de 62.5 tonnes pour une population estimée à 2.118.600 habitants.

7.3. Les retombées atmosphériques

L'évaluation des retombées atmosphériques sur un petit bassin versant peut être effectuée en mesurant les retombées totales en un point représentatif. Il n'en est pas de même pour les estimations sur un bassin versant de 12500 km². L'hétérogénéité de la pluviométrie, des types de culture et des traitements phytosanitaires qui y correspondent, ne permettent pas de faire une extrapolation à partir d'un seul site de prélèvement. La difficulté est donc de connaître le nombre de stations de mesures adéquat et de choisir des sites représentatifs. Nous avons retenu trois sites caractérisés par des environnements différents et répartis sur l'ensemble du bassin versant : dans la partie urbanisée (Paris), dans la Brie (Coulommiers) et dans le Barrois (Eclaron). Les mesures ont été effectuées pendant la période maximale d'application. Les résultats ont montré une charge totale croissante d'Ouest en Est, mais une répartition inégale pour chaque matière active. Seuls l'atrazine et ses deux produits de dégradation présentent une augmentation linéaire en fonction de la distance.

Les retombées totales en atrazine, DEA et DIA ont été évaluées respectivement à 404, 106 et 26 kg pour le bassin versant de la Marne. Ces apports, quoique partiels, sont pris en compte dans le bilan.

7.4. Bilan global

Le bilan général des apports montre que l'agriculture est largement dominante, avec 5212 tonnes de pesticides contre 62.5 tonnes en milieu urbain et 0.5 tonnes provenant des retombées

atmosphériques (atrazine et ses 2 métabolites). Les apports des principales molécules sont résumés dans le Tableau 8.

De nombreuses matières actives utilisées en agriculture ne sont pas répertoriées dans le Tableau 8, alors que leur tonnage est supérieur à celui du diuron, de l'aminotriazole et du glyphosate. Ces 3 derniers produits sont indiqués car ils représentent les utilisations urbaines, mais ils sont également utilisés en agriculture, notamment le glyphosate qui est utilisé pour le désherbage des cultures avant mise en culture ou après récolte et sur les jachères (ACTA, 1999). Les traitements viticoles n'ayant pas été obtenus, la quasi-totalité des apports en diuron indiquée dans le tableau est appliquée en milieu urbain.

Tableau 8 : Apports agricoles, urbains et retombées atmosphériques de quelques molécules sur le bassin versant de la Marne.

Matière active	Tonnage
Mancozebe	620.1
Isoproturon	434.9
Tebutame	349.7
Cyprodinil	218.7
Mecoprop	154.3
Dimethenamid	134.4
Manebe	126.3
Atrazine	118.3
Glyphosate	38.2
Diuron	13.7
Aminotriazole	7.9

8. Contribution à la Marne

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le transfert des pesticides vers la Marne sera différent en fonction des types de surface traitée.

8.1. Les pesticides d'origine agricole

En agriculture, malgré des pollutions accidentelles dues au rinçage et à l'entretien des cuves dans les cours de ferme, le traitement est réalisé en majeure partie sur sol cultivé. Le risque de contamination des eaux de surface dépend donc des propriétés physico – chimiques des produits tels que la durée de demi-vie (τ) définissant la persistance des matières actives dans le sol et le coefficient d'adsorption sur la matière organique (K_{oc}) définissant l'adsorption de la molécule. La teneur moyenne de matière organique dans le sol étant inconnue dans le bassin versant de la Marne, il doit être évalué par une méthode indirecte. De nombreuses études à l'échelle d'un bassin versant de la Marne montrent que l'exportation de l'atrazine dépasse rarement 1 %, la valeur moyenne se situant plutôt à 0.5 % (Garmouma, 1996). Il est donc plus raisonnable de considérer cette dernière estimation pour ajuster au mieux le bilan final. Ce rapport inclut également la quantité d'atrazine transitant par les nappes et qui est responsable du bruit de fond.

Le coefficient d'exportation est le rapport du flux ruisselé sur le flux d'apport. Si on considère que la volatilisation est négligeable, le transfert hydrique peut être simplifié selon la Figure 7, et ainsi estimer la valeur des paramètres du sol indispensable au calcul du coefficient d'exportation des matières actives vers les eaux de surface.

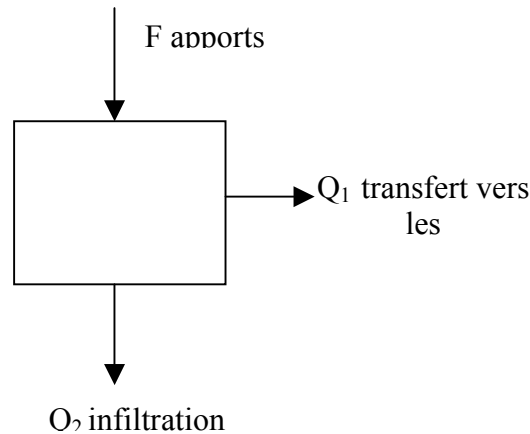


Figure 7 : Schéma de transfert hydrique pris en compte pour le calcul du coefficient d'exportation des matières actives.

Au prix de fortes simplifications, on est en mesure de tenir compte des propriétés de base des molécules dans un modèle simple d'exportation.

$$F = (Q_1 \times C) + (Q_2 \times C) + \left(\frac{\text{Ln}2}{\tau} \times C \times K_{oc} \times S_{oc} \right)$$

Le flux F de pesticides entrant est considéré comme équivalent à la somme du flux sortant vers les cours d'eau ($Q_1 C$) et vers les nappes ($Q_2 C$), et du stock de pesticides dans le sol. Ce stock est dépendant de la durée de demi-vie (τ), du stock de carbone organique dans le sol (S_{oc}) et des capacités d'adsorption du pesticide sur le carbone (K_{oc}).

Ainsi, le coefficient d'exportation peut être défini selon l'équation suivante :

$$\frac{Q_1 C}{F} = \frac{1}{\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} + \mu \times \frac{S_{oc}}{Q_1} \times \text{Ln}(2)}$$

Avec μ le paramètre définissant les caractéristiques du produit, c'est à dire le rapport suivant :

$$\mu = \frac{K_{oc}}{\tau}$$

Dans le cas de l'atrazine, nous savons que les termes de perte (dégradation, volatilisation...) globalement combinés dans τ sont supérieurs aux quantités exportées. On peut donc écrire :

$$\frac{Q_1 C}{F} = 0.5\% = \frac{1}{\mu_{atraz} + \frac{S_{oc}}{Q_1} \times \text{Ln}2}$$

Soit :

$$\frac{S_{oc}}{Q_1} \text{Ln}2 = \frac{200}{\mu_{atraz}}$$

Ainsi, pour toute autre molécule, les exportations peuvent être définies par :

$$\frac{Q_1 C}{F} = \frac{1}{\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} + 200 \times \frac{\mu}{\mu_{atraz}}}$$

Dans ce modèle très simplifié, Q_2 est considéré comme un terme de perte de débit à partir du sol vers une nappe qui ne contribue pas à l'exportation vers les rivières parce que le temps de séjour est trop long. Ceci pourrait découler soit d'une lente dégradation, soit d'un retard dans l'exportation des produits. Nous ne savons pas évaluer Q_2 et nous faisons l'hypothèse maximisante pour les flux dans les rivières que Q_2 est nul.

Afin de calculer μ , les caractéristiques physico-chimiques des pesticides répertoriées dans le Pesticide Manual (Tomlin, 1997) ont été relevées. Ces informations manquant pour quelques molécules, les données ont été complétées par l'estimation des valeurs de demi vie et d'adsorption pour l'élaboration du rang SIRIS par un comité d'experts (comité de liaison, 1995) où chaque caractéristique est indiquée selon une classe de risque pour le ruissellement (favorable, moyenne favorable et défavorable). Pour chaque matière active, le coefficient d'adsorption sur la matière organique et la durée de demi vie sont définis par la valeur moyenne de la fourchette (Pesticide Manual) ou de la classe (SIRIS). Quand aucune information n'a été obtenue sur un produit, le coefficient moyen d'exportation de l'atrazine (i.e. 0.5%) a été retenu.

*Tableau 9 : Estimation des pourcentages d'exportation et des quantités ruisselées des 20 matières actives susceptibles de contaminer la Marne. Les matières actives avec * sont celles fréquemment rencontrées dans les rivières d'Ile de France (DIREN, 1999).*

Matière active	Action	total des apports en tonnes	% d'exportation estimé	Quantités transférées en kg
TEBUCONAZOLE	Fongicide	13	24,77%	3144
TEBUTAME	Herbicide	355	0,50%	1774
MECOPROP*	Herbicide	158	0,70%	1105
METAZACHLORE*	Herbicide	44	1,71%	752
CARBOFURAN	Insecticide	33	2,25%	742
DIMETHOMORPHE	Fongicide	13	0,50%	672
ATRAZINE*	Herbicide	119	0,50%	594
CARBENDAZIME*	Fongicide	82	0,62%	505
AZOXYSTROBINE	Fongicide	88	0,50%	439
MECOPROP_P	Herbicide	77	0,50%	386
HEXAZINONE	Herbicide	18	2,10%	385
DICAMBA	Herbicide	5	7,32%	375
CLOPYRALID	Herbicide	4	8,25%	296
METHABENZTHIAZURON*	Herbicide	26	0,82%	214
ISOPROTURON*	Herbicide	436	0,04%	167
2_4_DB	Herbicide	31	0,50%	156
ETHOFUMESATE*	Herbicide	11	1,34%	143
LENACILE	Herbicide	16	0,78%	121
2_4_MCPA*	Herbicide	57	0,16%	89
SULCOTRIONE	Herbicide	15	0,50%	77

Le Tableau 9 fait apparaître les principales matières actives qui contamineraient la Marne par ordre décroissant. Au total, sur les 5212 tonnes de pesticides appliquées en agriculture sur le bassin versant, il y aurait alors 13.5 tonnes susceptibles de transiter dans la Marne, dont près de 1100 kg de mécoprop, 600 kg d'atrazine et 170 kg d'isoproturon. Afin de vérifier plus précisément la validité des résultats, il est possible de comparer les quantités transférées avec les pourcentages de détection des molécules recherchées dans le cadre du Réseau National de Bassin (DIREN, 1999). En effet, sur les grandes rivières telles que la Marne, l'Oise et la Seine, 20 molécules prioritaires sont recherchées. Par ailleurs, 25 molécules optionnelles supplémentaires sont recherchées sur les petites rivières. La comparaison se fera avec les résultats obtenus sur les petites rivières car (i) le nombre de molécules recherchées est plus important et (ii) les concentrations sont plus discriminantes car susceptibles d'être supérieures à la limite de détection.

Sur les 20 pesticides présentés dans le Tableau 9, 8 d'entre eux sont régulièrement rencontrés dans les rivières d'Ile de France, la plupart des autres molécules telles que le tébutame, le tébuconazole ou l'azoxystrobine ne sont pas recherchées. De façon à comparer les flux estimés dans la Marne avec les pourcentages de détection dans les petites rivières d'Ile de France, chaque molécule recherchée a été répartie en classes arbitraires (Tableau 10).

Tableau 10 : Relation entre le pourcentage de détection des molécules dans les petites rivières d'Ile de France et le flux annuel estimé vers la Marne

% détection	Non détecté	0-5%	5-15%	>15%
Flux estimé				
Non répertorié	Cyanazine Desmétryne secbuméton	Alachlor Pendiméthaline Terbuméton		Terbuthylazine
0-5kg	Chlorothalonil Chlorpyrifos ét. Parathion mét. Triallate Vinchlozoline	Aldicarbe Diméthoate Fenpropimorphe Iprodione		Lindane
5-50kg	Métribuzine Oxydéméton mét	Métamitrone	Chlortoluron Endosulfan Flusilazole Ioxynil Linuron Métolachlor Trifluraline	2,4 D Bentazone Diuron Simazine
50-150 kg			Chloridazone Ethofumésate	2,4 MCPA Isoproturon
> 150 kg	Carbofuran		Méthabenzthiazuron	Atrazine Carbendazime Mécoprop Métazachlore

Cette comparaison ne peut être qu'arbitraire mais permet de constater que la répartition des molécules s'effectue selon une diagonale, c'est à dire que plus le flux estimé d'une molécule vers la Marne est fort, plus son pourcentage de détection est élevé. Les molécules qui s'éloignent le plus de cette diagonale sont celles dont les emplois ne sont pas répertoriés au cours de l'enquête (vigne, vergers) tels que la terbuthylazine, le diuron et la simazine, ou utilisés en milieu urbain (diuron, 2,4 D), ou actuellement interdit (le lindane). La comparaison des résultats pour le carbofuran montre

également les limites de la méthode et les erreurs possibles sur l'évaluation soit des quantités appliquées (erreurs par extrapolation), soit du calcul des coefficients de transfert (erreurs sur les valeurs de demi-vie, de K_{oc}).

Il semble donc que les résultats soient globalement cohérents et que les résultats d'enquête et la méthode d'évaluation des coefficients d'exportation soient corrects. Cependant, les résultats ne pouvant pas être validés pour toutes les molécules, il semble raisonnable de n'utiliser ces résultats que dans leur ensemble.

La pollution peut être atténuée par les possibilités de rétention des forêts riveraines. Billen et Garnier (2000) ont proposé d'évaluer la rétention des nitrates au niveau des forêts riveraines par un coefficient ajusté en fonction des différences entre les teneurs en nitrates simulées et observées. Ce coefficient est de 0.45 pour la Marne, ce qui correspond à 55 % de rétention de nitrates au niveau des zones tampons. Le comportement des pesticides dans l'environnement est très différent de celui des nitrates. Notamment, la dénitrification a lieu en milieu anaérobie alors que certains pesticides comme l'atrazine et le mécoprop sont préférentiellement dégradés en milieu aérobie, à une profondeur de quelques centimètres (Ravanel *et al.*, 1996 ; Fomsgaard, 1995). Ce coefficient peut néanmoins permettre d'indiquer la présence de zones tampons, riches en matières organiques, et de hiérarchiser les cours d'eau entre eux en fonction de leur capacité à améliorer la qualité de l'eau de surface. Dans le site atelier de la forêt de Choqueuse, un coefficient de rétention de 20.4 % a été mesuré pour l'atrazine, ce qui montre que la rétention, voire la dégradation est importante au niveau des cours d'eau. Si on considère un coefficient de 0.8 établi pour l'atrazine à Choqueuse aux autres pesticides, on aurait des quantités réellement transférées vers la confluence de la Marne avec la Seine de 11 tonnes de pesticides, dont 880 kg de mécoprop, 475 kg d'atrazine et 130 kg d'isoproturon. Cependant, il faut garder à l'esprit que ce coefficient n'est qu'une approximation de ce qui peut se produire au niveau des zones riveraines. Les résultats obtenus dans le cas de l'atrazine dans le ru de Choqueuse n'est pas représentatif des processus de rétention des autres produits dans la Marne. Des recherches plus approfondies dans ce domaine permettraient d'obtenir des coefficients mieux adaptés au comportement de chaque molécule.

8.2. Les pesticides d'origine urbaine

En milieu urbain, l'estimation est plus compliquée puisqu'elle dépend des types de surface traitées. Nous avons estimé à partir d'essais sur placettes que la mobilisation par ruissellement ou infiltration du diuron et de l'aminotriazole pouvait être évalué à 100 % sur les surfaces imperméables et/ou minérales alors que celui du glyphosate est évalué à 40 %, et estimé à 50 % pour les autres produits. Le regroupement de surfaces inorganiques mais perméables comme le sable ou le gravier a été choisi car le ruissellement sur ce type de surfaces est plus probable en milieu urbain. Dans le cas des voies ferrées, les graviers qui stabilisent les voies sont généralement drainés. Par contre, pour tous les traitements effectués sur des surfaces organiques perméables, le transfert est estimé à 2.5 % pour toutes les molécules.

Les types de sol ont été divisés en trois catégories : les sols imperméables et inorganiques, les sols inorganiques mais perméables et les sols à composante organique. Les quantités mobilisables sont données par les coefficients ci-dessus, les surfaces imperméables donnant lieu à ruissellement et les surfaces perméables pouvant donner lieu à ruissellement ou infiltration. Les apports urbains sur le bassin versant de la Marne sont de 62.5 tonnes, dont 32.8 tonnes utilisés par les organismes et 29.7 tonnes par les particuliers. Le bilan pour les quantités appliquées par les différents organismes est présenté en Tableau 11.

Tableau 11 : Bilan des quantités de matières actives mobilisables au niveau des surfaces traitées en fonction des applications par les organismes sur le bassin versant de la Marne.

	Toutes molécules	Diuron	Aminotriazole	Glyphosate
Appliquée (kg)	32800	10300	5609	4723
Ruisselée (kg)	5970	3155	1690	490
ruiss/infiltrée inorg (kg)	11250	5890	3200	290
ruiss/infiltrée sol (kg)	230	24	12	35

Mobilisée (kg)	17450	9070	4900	810
----------------	-------	------	------	-----

D'après les informations recueillies sur les surfaces traitées par chaque organisme dans le questionnaire, il est possible de calculer la quantité mobilisable. Les usages de produits par les particuliers sont assez peu connus. Une étude récente réalisée pour le compte du Conseil Général du Val-de-Marne a permis d'estimer que 5% des produits sont appliqués sur des surfaces imperméables, 5% sur des surfaces perméables inorganiques et 90% sur des sols dont la composante organique n'est pas négligeable, et qui sont donc susceptibles de retenir une grande partie des molécules actives (Vandenbosch, 2000). Les quantités appliquées en milieu urbain et les quantités mobilisables sont indiquées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Bilan des quantités de matières actives mobilisables au niveau des surfaces traitées en fonction des applications par les particuliers sur le bassin versant de la Marne.

	Toutes molécules	diuron	aminotriazole	Glyphosate
Quantité appliquée (kg)	29700	4455	2970	7425
Ruisselée (kg)	890	222	148	148
Infiltrée sur sol inorganique (kg)	890	222	148	148
Infiltrée sur sol organique (kg)	668	100	67	167
Mobilisée (kg)	2450	540	360	910

Si les estimations des quantités mobilisées sont importantes (21.1 tonnes pour les organismes et les particuliers), les quantités ruisselées sont estimées respectivement à 6 et 0.9 tonnes pour les organismes et les particuliers respectivement. De façon à pouvoir comparer la contribution des apports agricoles et urbains à la Marne, seules les quantités ruisselées sur surfaces imperméables sont prises en compte. Nous considérons alors que la totalité du ruissellement rejoint la Marne et peut être comparable à l'exportation sur le bassin versant. Il y aurait alors environ 3.4 tonnes de diuron qui seraient exportés vers la Marne.

La rétention des pesticides d'origine urbaine ne peut pas être évaluée au niveau du cours d'eau, comme en agriculture. En effet, la majorité des apports est située à l'aval du bassin versant et l'acheminement des produits s'effectue via le réseau d'assainissement ou le réseau d'eau pluvial. Si des mesures en stations d'épuration ont montré la présence importante de diuron (Nitscke & Schussler, 1998), il n'y a pas d'indication sur les rendements d'élimination de pesticides pendant le traitement des eaux usées.

8.3. Les retombées atmosphériques

Afin d'évaluer les retombées atmosphériques sur l'ensemble du bassin versant de la Marne, la direction dominante du vent d'Ouest en Est a été retenue comme le facteur de dispersion des pesticides dans l'atmosphère. Dans ce cas, seuls l'atrazine et ses produits de dégradation montrent une progression de Paris à Eclaron, due à la répartition plus homogène des cultures de maïs. Ces trois produits correspondent à environ la moitié de la contamination de chaque station. En considérant la distance entre les stations, on remarque que l'atrazine, la DEA et la DIA croissent linéairement d'ouest en est.

L'impact des retombées atmosphériques sur la Marne est fonction du type de surface sur laquelle la pluie contaminée arrive. De façon à évaluer le coefficient de ruissellement, l'imperméabilisation des surfaces a été évalué à partir du MOS en région parisienne (IAURIF, 1994). Chaque critère de MOS est défini par une échelle d'imperméabilisation croissante de 0 à 1. Les surfaces imperméables en dehors de la région parisienne ont été évaluées sur les principales agglomérations en fonction de la densité de population. De même, les superficies d'eau de surface ont été comptabilisées, et notamment le lac du Der, situé en zone de retombées maximales. Si le seuil d'imperméabilisation de 0.6 est retenu, l'imperméabilisation du bassin versant de la Marne est estimé

à 1.6 %. La contribution à la Marne est alors évaluée selon le même principe qu'en milieu urbain, avec 50 % de ruissellement sur les surfaces imperméables et 2.5 % sur les autres surfaces. La contribution à la pollution de la Marne serait alors de 12.2 kg d'atrazine, 3.2 kg de DEA et 0.8 kg de DIA. Plus de 80 % de ces apports s'effectuant à l'amont du bassin versant, ils peuvent être dégradés dans les zones tampons. Il n'y aurait donc plus que 5.5, 1.4 et 0.4 kg d'atrazine, de DEA et de DIA à la confluence avec la Seine.

8.4. Comparaison des quantités apportées à la Marne

Au vu de ces résultats, on peut considérer que les possibilités de pollution de la Marne par les pesticides proviennent de l'agriculture mais également du milieu urbain (Figure 8). Les retombées atmosphériques, même si elles peuvent être primordiales dans les zones non traitées (Buser, 1990), sont négligeables dans une région très agricole. L'agriculture semble rester la principale source de pollution de la Marne si on considère l'ensemble des pesticides (13.5 tonnes contre 7 tonnes). Les traitements effectués sur la vigne, les vergers et la betterave ne sont pas comptabilisés dans les apports agricoles qui sont donc sous estimés dans le bilan. Par contre, le transfert du diuron en zone urbaine peut induire une contamination importante, avec un apport en Marne estimé à 3 tonnes par an. Les exports vers la Marne en diuron ainsi calculés seraient alors supérieurs à ceux en atrazine (475 kg seulement).

Ainsi, plus de 30 % de la contamination annuelle en pesticides de la Marne proviendrait des utilisations en milieu urbain. Cependant, il faut rappeler que les estimations du transfert des pesticides d'origine urbaine sont établies à partir du coefficient de ruissellement sur les surfaces imperméables, et non du coefficient d'exportation à l'échelle du bassin versant. La comparaison directe des apports relatifs agricoles et urbains à la Marne est donc biaisée, conduisant à une surestimation des pesticides d'origine urbaine. Une étude des flux globaux réalisée sur les bassins versants du Morbras et du Réveillon (Farrugia F., 1999) montre qu'environ 6 % des apports de diuron sont exportés vers les cours d'eau. Ces résultats peuvent être difficilement utilisés car le suivi de la contamination en diuron des deux rivières n'a pas été effectué pendant la période maximale d'exportation. Cependant, si on considère ce résultat établi à plus grande échelle, il n'y aurait alors plus que 4 tonnes de pesticides d'origine urbaine dans la Marne chaque année. Ces deux cas de figure permettent d'avoir une incertitude maximale de la quantité annuelle de pesticides d'origine urbaine dans la Marne, la valeur maximale (7 tonnes) étant obtenue par les quantités utilisées uniquement sur les surfaces imperméables en tenant compte du coefficient de ruissellement et la valeur minimale (4 tonnes) étant obtenue par les quantités totales utilisées en tenant compte du coefficient de transfert mesuré. Il y aurait donc environ 40 % d'erreur sur l'estimation des quantités de pesticides d'origine urbaine dans la Marne.

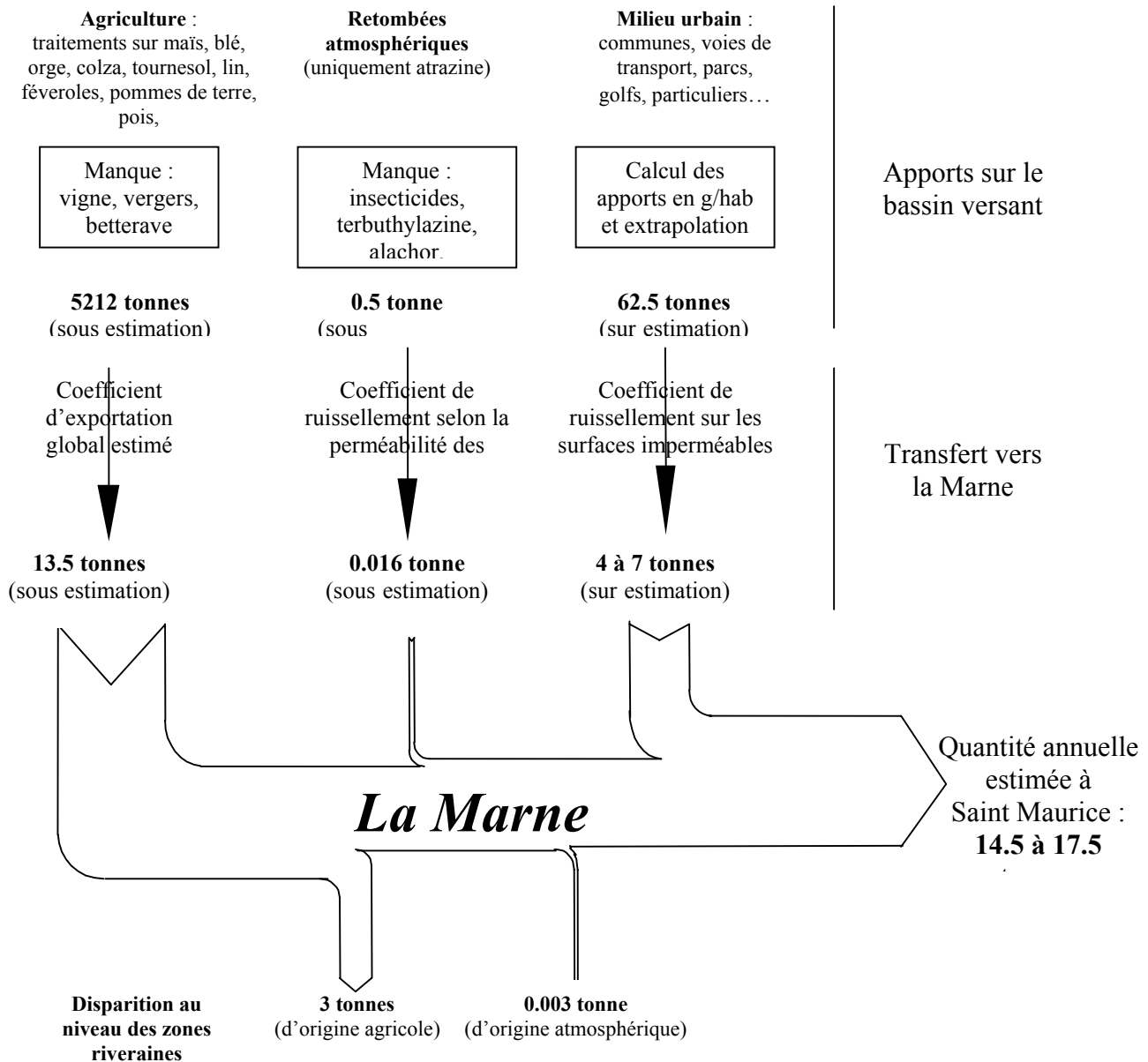


Figure 8 : Schéma des apports et du transfert annuels des pesticides sur le bassin versant de la Marne.

Si on considère un débit moyen de $120 \text{ m}^3/\text{s}$, il y aurait, d'après ces calculs, une concentration moyenne de $5 \text{ }\mu\text{g/l}$ de pesticides totaux dans la Marne. La DIREN Ile de France effectue un suivi de la contamination en pesticides des rivières d'Ile de France. Sur la Marne à Charenton, 20 substances sont recherchées tous les quinze jours. Le bilan de la contamination effectué en 1997 et 1998 montre que les concentrations maximales sont d'environ 0.3 , 0.5 et $1.4 \text{ }\mu\text{g/l}$ en isoproturon, atrazine et diuron respectivement (DIREN, 1999).

La contamination maximale a lieu en avril 1997 et est de $3 \text{ }\mu\text{g/l}$ pour l'ensemble des substances détectées. Ces résultats montrent que les flux calculés à partir des expérimentations sont surestimés. Cependant, si on considère l'atrazine, il y aurait une concentration moyenne annuelle de $0.125 \text{ }\mu\text{g/l}$ dans la Marne. La différence de concentration totale en pesticides s'explique donc en partie par le faible nombre de pesticides dosés par le réseau de surveillance. De plus, le calcul des

coefficients d'exportation des pesticides d'origine agricole est basé sur le rapport K_{oc} / τ . Pour une faible valeur de ce rapport, les molécules seront donc susceptibles de rejoindre rapidement les eaux de surface (K_{oc} faible) ou seront rémanentes et ubiquistes dans l'environnement (τ élevé) mais avec des concentrations proches de la limite de détection dans les eaux de surface. Ce bilan ne peut donc pas rendre directement compte du risque de pollution d'origine agricole des eaux de surface.

Le transfert rapide des pesticides à partir des surfaces imperméables en milieu urbain induit une contamination localisée et brutale pendant les périodes de traitement. L'étude plus approfondie de la période de traitement permettrait de mesurer l'impact réel des traitements pesticides sur la qualité des cours d'eau. Au moment des premières pluies après traitement, la majeure partie des produits est susceptible de rejoindre la Marne, provoquant ainsi des pics de pollution. Des mesures ponctuelles effectuées sur le Réveillon ont révélé des concentrations en diuron atteignant 20 $\mu\text{g/l}$, confirmant le transfert rapide des substances utilisées en milieu urbain.

Les retombées atmosphériques en atrazine sur le bassin versant de la Marne peuvent être considérées comme négligeables. Cependant, l'impact local d'autres molécules comme l'alachlor ou la terbuthylazine a pu être mis en évidence. Des études complémentaires permettraient de définir sur quelle superficie ces retombées peuvent être intégrées. De plus, la présence de pesticides dans les eaux de pluie traduit la contamination de l'atmosphère. Ces retombées sont donc à prendre en considération pour la compréhension des processus de contamination de l'atmosphère.

9. Vers la modélisation

Si ce premier bilan à l'échelle du bassin versant de la Marne permet de donner une approximation des quantités susceptibles d'être transférées vers le cours d'eau, il ne permet pas d'évaluer le risque de pollution. En effet, les pics de contamination ont lieu ponctuellement en fonction des conditions météorologiques alors que les résultats présentés ici ne tiennent compte que du coefficient de ruissellement moyen de l'atrazine. Il est donc important de tenter d'adapter ces résultats à un modèle de rivière.

A partir des résultats obtenus sur le bassin versant de l'Orgeval, le modèle Riverstralher a été modifié à un pas de temps journalier afin de tenir compte de la rapidité de réaction d'un petit bassin versant. Les premiers essais sont effectués avec les connaissances sur le transfert de l'atrazine. De même que précédemment, les paramètres physico-chimiques pris en compte sont l'adsorption du pesticide dans les sols (K_{oc}) et la durée de demi-vie (τ). Le principe est de considérer la quantité, la période et la dose d'application de l'atrazine et de faire ruisseler ou infiltrer cette quantité en fonction des caractéristiques météorologiques. Plus la durée entre la période d'application et la première pluie est longue, plus le produit aura le temps de se dégrader dans le sol et la quantité disponible pour l'exportation sera moindre. Nous considérons que le produit est toujours présent en quantité inférieure à la solubilité et que la désorption est immédiate. Une fois dissous dans l'eau, le produit est exporté vers le cours d'eau et dilué par les apports du reste du bassin versant.

La plus grande difficulté réside dans la simulation du premier pic de contamination suivant le traitement. En effet, la majeure partie de la quantité exportée annuellement est mesurée tout de suite après le traitement. Il faut donc que la simulation soit la plus juste à cette époque. Actuellement, les paramètres sont en cours de calage et les résultats ne peuvent pas encore être présentés. Il semble que d'autres paramètres soient nécessaires, tels que la non linéarité des équilibres d'adsorption – désorption.

10. Conclusions et perspectives

La contamination des eaux et de l'atmosphère par les pesticides est un sujet préoccupant, toujours d'actualité. La présence quasi permanente de certaines molécules et la mise sur le marché de nouvelles matières actives entretiennent cette préoccupation. Pourtant, même pour les molécules les plus connues comme l'atrazine, l'importance relative des divers processus de transfert n'est pas clairement établie. Ce travail avait pour but d'évaluer le risque potentiel de pollution de la Marne suivant les sources. Les résultats obtenus à partir de l'analyse des données et d'expérimentations sur site et sur pilote ont permis d'obtenir un premier classement des risques de contamination de la Marne

suivant les molécules et les secteurs géographiques parfaitement différenciés. Pour cela, les apports agricoles et urbains ont été évalués. Ce travail a consisté à concevoir et appliquer des méthodologies d'enquêtes auprès d'organismes tels que les communes, les DDE, la SNCF, les organismes privés et les particuliers, mais aussi les SRPV, coopérative agricole, ou directement auprès des agriculteurs. Cette procédure nécessite le choix de critères qui permettent l'extrapolation des données manquantes afin d'avoir une unité géographique identique pour chaque type d'apport. Le support en milieu agricole est la répartition des cultures en petites régions agricoles, alors qu'en milieu urbain, le mode d'occupation du sol a permis de travailler à une échelle plus fine dans la partie urbanisée de la Marne. La population a ensuite servi de base à une estimation plus large sur l'ensemble du bassin versant de la Marne. Les retombées atmosphériques ont également été prises en compte par le suivi de 3 stations de prélèvements.

Les principaux acquis sont les suivants :

- Les apports agricoles sont largement dominants, représentant près de 90 % des quantités totales appliquées dans le bassin versant. Les 5212 tonnes apportées représentent un total de 162 matières actives dont 10 correspondent à 66 % des emplois. Certains traitements n'ont pas été pris en compte comme ceux effectués sur la vigne et les vergers. Il serait important de les considérer car le désherbage est généralement réalisé par traitement au diuron. Une enquête du SRPV sur les traitements réalisés sur la vigne devrait débuter en 2001,
- Les apports urbains, évalués à 62.5 tonnes, sont près de 10 fois plus faibles comparés à ceux de l'agriculture, expliquant pourquoi ils ont généralement été négligés jusqu'à présent. Sur 76 matières actives, seulement 3 représentent près de 60 % des emplois : le diuron, l'aminotriazole et le glyphosate,
- Sur la base des bilans en atrazine, l'impact de ses retombées atmosphériques est négligeable au niveau d'un cours d'eau dont le bassin versant est principalement occupé par l'agriculture intensive. Par contre, ces mesures permettent d'appréhender la contamination du compartiment atmosphérique et d'évaluer indirectement les risques sanitaires dus à la contamination de l'air ambiant.

La connaissance des quantités mobilisables et des flux aboutissant à la ressource en eau sont des éléments indispensables à la compréhension de la pollution de cours d'eau comme la Marne. Le processus de transfert a donc été estimé pour chaque origine, à une plus petite échelle que le bassin versant de la Marne afin de mieux maîtriser les divers facteurs.

Ainsi, le suivi de l'atrazine sur un petit bassin versant agricole a permis de mettre en évidence des éléments essentiels à la connaissance du mode de transfert :

- La rapidité des transferts en atrazine par les drains dès la première pluie après traitement, avec des concentrations atteignant 40 µg/l, et une exportation d'environ 2 % des quantités appliquées. Sur un grand bassin versant, le coefficient d'exportation moyen étant de 0.5 %, ce coefficient a été retenu pour l'élaboration du bilan global de transfert,
- L'atrazine n'est pas conservative dans un petit cours d'eau forestier, avec notamment environ 20 % de rétention ou de dégradation sur un trajet de 1.2 km, ce qui correspond à une diminution de 50.7 mg / m linéaire de janvier à mai 1999. Cette disparition est plus importante pour les produits de dégradation, laissant supposer que la biodégradation ou plutôt la phytoremédiation serait plus rapide pour les métabolites que pour l'atrazine. Ce coefficient d'abattement est utilisé pour le calcul des exportations des matières actives,
- Les coefficients d'exportation des pesticides d'origine agricole vers la Marne ont été calculés en tenant compte des paramètres globaux d'adsorption (K_{oc}) et de dégradation (durée de demi-vie). Les caractéristiques du bassin versant sont prises en compte par la connaissance du transfert de l'atrazine.
- Les quantités totales de pesticides d'origine agricole sont estimées à 13.5 tonnes dans la Marne. Globalement, les résultats semblent être cohérents avec les pourcentages de détection des pesticides dans les cours d'eau d'Ile de France. Contrairement à la méthode SIRIS, cette méthode est une approche quantitative du transfert des pesticides ; elle nécessiterait d'être approfondie et validée. L'agriculture reste la principale source d'apport de pesticides dans la Marne.

Nous avons pu mettre en évidence que la disparition de l'atrazine au niveau des forêts riveraines, considérée comme négligeable jusqu'à présent, est en fait une voie possible de réduction de la pollution des cours d'eau. Cette fonction s'ajoute à la longue liste des intérêts (faunistiques, hydrologiques, qualité des eaux) de préserver ces zones riveraines. Leur efficacité est dépendante des actions majeures de prévention du ruissellement telles que l'utilisation de bandes enherbées et la sensibilisation des agriculteurs vis à vis de la pollution des cours d'eau par les produits phytosanitaires, déjà mise en place dans de nombreux départements, par des opérations émanant des organismes publics ou des traiteurs d'eau. Il serait important de valider ce processus de rétention à une échelle d'un plus grand bassin versant tel que le Grand Morin de façon à pouvoir définir une typologie des zones boisées (forêts, peupleraies...) selon leur rôle vis à vis des pesticides.

Les surfaces traitées en milieu urbain sont des chaussées bitumées, des allées gravillonnées et des sols organiques. Le transfert induit par le ruissellement sur les chaussées imperméables est l'élément déterminant dans l'évaluation des exports vers la Marne. Il faut retenir les points suivants :

- A l'échelle de la placette, le ruissellement sur les surfaces imperméables ou inorganiques est compris entre 40 et 100 %, le glyphosate étant moins exporté que le diuron et l'aminotriazole. Le coefficient d'exportation sur les sols perméables organiques est en moyenne de 2.5 %.
- Les apports en pesticides d'origine urbaine dans la Marne sont estimés entre 4 et 7 tonnes par an, ce qui correspondrait à environ 30 % des exportations totales de pesticides dans la Marne.

D'après les résultats obtenus lors de cette dernière phase du *Piren Seine*, il est primordial de continuer les travaux réalisés sur la modélisation du transfert des pesticides à l'échelle du bassin versant de la Marne. Le choix du bassin versant de la Marne reste le site atelier privilégié pour plusieurs raisons :

- Le premier travail d'enquête a été concentré sur ce secteur,
- sa taille est idéale pour les enquêtes,
- l'agriculture y est intensive.

La poursuite des recherches devra s'effectuer simultanément dans plusieurs directions. Il faudra combler les lacunes au niveau des enquêtes. En effet, si les travaux effectués précédemment ont montré de nouvelles sources de pesticides comme par exemple les usages urbains, certains secteurs d'activités n'ont pas été recensés. Notamment, le maraîchage, les vergers et la vigne n'ont pas été pris en compte jusqu'à présent. Il s'agira également de définir les facteurs de variabilité interannuels simples à mettre en œuvre.

La finalisation des travaux passe nécessairement par la modélisation, malgré les problèmes évidents de mise en place. En effet, environ 500 matières actives sont autorisées en France, et leur comportement est tout à fait différent d'une famille de produits à l'autre. De plus, le dosage de ces micropolluants nécessite des techniques analytiques de pointe très coûteuses. Il paraît donc irréalisable de prendre en compte simultanément toutes les molécules. Cependant, les connaissances acquises sur certaines molécules peuvent nous permettre d'appréhender le comportement des autres et les nouvelles réglementations visant à limiter voire interdire les molécules les plus ubiquistes dans le milieu naturel telles que l'atrazine et la simazine montrent qu'il faut être capable de s'adapter très rapidement.

Contrairement aux nitrates, ces molécules de synthèse ont l'avantage de ne pas se former dans le milieu naturel. Une fois quantifiées sur un bassin versant, soit elles sont transférées, soit elles sont stockées, soit elles se dégradent. A partir des propriétés physico-chimiques de chaque molécule, il s'agira donc de définir un comportement typique et généralisable.

L'objectif à terme sera donc de connaître d'une part quelles sont les molécules qui seront susceptibles de poser des problèmes de potabilisation de l'eau de la Marne et d'autre part d'être réactualisée en fonction des nouvelles réglementations et des mises sur le marché de nouveaux produits. Il sera pour cela indispensable d'approfondir les connaissances sur les processus de transfert

de ces molécules en fonction des types de culture. Les travaux pourront entre autre être orientés de la même manière que dans les phases précédentes du *Piren Seine*, c'est à dire l'étude à l'échelle de petits bassins versants sur quelques molécules. Il sera intéressant de choisir 2 sites d'études comme le bassin versant de l'Orgeval déjà bien connu et où la modélisation a été commencée, et un bassin versant viticole, où la problématique de transfert est différente et peu connue.

Les connaissances des équipes du *Piren Seine* en matière de modélisation ne sont plus à démontrer. A partir des acquis sur le transfert sol-eau, il faudra développer un module spécifique pour les pesticides avec un calage réalisé à partir des résultats obtenus au niveau des sites atelier. Ces travaux ne sont à l'heure actuelle qu'à l'état embryonnaire, mais le bilan annuel réalisé dans cette phase du programme montre qu'il est indispensable de s'orienter dans cette voie avec la collaboration de nombreuses autres équipes.

11. Bibliographie

- Adams C.D. & Thurman E.M. Formation and transport of deethylatrazine in the soil and vadose zone. *Environ. Qual.*, 1991, **20**, 540-547.
- AESN (1997). La qualité des milieux aquatiques en Seine-Normandie : Synthèse 1996. Janvier 1997, 105 p.
- Antea : Caractérisation de l'utilisation non agricole des produits phytosanitaires dans le bassin Adour - Garonne et évaluation des risques de pollution de l'eau. *Rapport de synthèse* 1996,
- Billen G. & Garnier J. Nitrogen transfers through the Seine drainage network : a budget based on the application of the "Riverstrahler" model. *Hydrobiologia*, 2000, **410**, 139-150.
- Blanchoud H. : Apports et transfert de pesticides en milieux agricole et urbain dans le bassin versant de la Marne : vers une évaluation globale. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2001, 98p.
- Blanchoud H., Mauclair C. & Mouchel J.M. : Evaluation des risques de pollution par les produits phytosanitaires utilisés en milieu urbain à l'amont de la prise d'eau de Neuilly sur Marne, Rapport de synthèse, 2001, 45p.
- Blanchoud H., Garban B., Ollivon D. & Chevreuil M. : Herbicides and nitrogen in precipitation : progression from West to East and contribution to the Marne river (France). *Chemosphere*, 2002, In press.
- Bleuse N. Influence de la forêt sur l'écoulement et la qualité des eaux de deux petits bassins versants ruraux., 1999, Mémoire de maîtrise de géographie physique, Université Paris I, 134 p.
- Braman S.K., Oetting R.D. & Florkowski W. Assessment of pesticide use by commercial landscape maintenance and lawn care firms in Georgia. *J. Entomol. Sci.*, 1997, **32**, n°4, 403-411.
- Burken J.G., Student Member, ASCE, & Schnoor J.L., Member, ASCE. Phytoremediation. Plant uptake of atrazine and role of root exudates. *J. of Environmental Engineering*, 1996, **122**, n°11, 958-963.
- Buser H.R.. Atrazine and other s-triazine herbicides in lakes and in rain in Switzerland. *Environ. Sci.Technol.*, 1990, **24**, n°7, 1049-1058.
- Chevreuil M., Garmouma M., Teil M.J. & Chesterikoff A. Occurrence of organochlorines (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and the fallout from urban and rural stations of the Paris area. *The Science of the Total Environment*, 1996, **182**, 25-37.
- Comité de liaison eau – produits phytosanitaires. Classements des substances actives phytosanitaires en vue de la surveillance de la qualité des eaux à l'échelle nationale. *Rapport de synthèse* du Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement et du Ministère de la Santé, version n°2, 1995, 51p.
- Compagnie Générale des Eaux – Anjou Recherche. Etude des pratiques agricoles sur le bassin versant du Grand Morin, Rapport d'étude, 1994, 38 p.
- CORPEN Qualité des eaux et produits phytosanitaires ; propositions pour une démarche de diagnostic. *Ministère de l'Environnement*, 1996, Paris, France.

- Coupe R.H., Manning M.A., Foreman W.T., Goolsby D.A. & Majewski M.S. Occurrence of pesticides in rain and air in urban and agricultural areas of Mississippi, April – September 1995. *The Science of the Total Environment*, 2000, **248**, 227-240.
- Coyne & Bellier. Impact des produits utilisés en agriculture sur la pollution des cours d'eau, Rapport AFBSN, juin 1972.
- DIREN Ile de France. Rivières d'Ile de France, Produits phytosanitaires (bilan 1997-1998). *Rapport de synthèse*, 1999, 38 p.
- Faasen R. Agricultural pesticide use ... a threat to the European environment ? *European Water Pollution Control*, 1995, **5**, n°2, 34-40.
- Feakin S.J., Blackburn E., et Burns R.G. Biodegradation of s-triazine herbicides at low concentrations in surface waters. *Water Research*, 1994, **28**, 11, 2289-2296.
- Farrugia F. Influence des zones agricoles et urbaines sur la qualité des eaux du Morbras et du Réveillon. DEA Sciences et Techniques de l'Environnement, ENPC, 1999.
- Fomsgaard I.S. Degradation of pesticides in subsurface soils, unsaturated zone - a review of methods and results *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1995, **58**, 231-245.
- Frank R. et Sirons G.J. Atrazine : its use in corn production and its loss to stream waters in Southern Ontario, 1975-1977. *The Science of the Total Environment*, 1979, **12**, 223-239.
- Garmouma M. Transfert d'herbicides (triazines et phénylurées) et de produits de dégradation dans le bassin versant de la Marne. *Thèse de doctorat de l'Université de Paris VI*, 1996, 217 p.
- Garmouma M., Blanchard M., Chesterikoff A., Ansart P. & Chevreuil M. Seasonal transport of herbicides (triazines and phenylureas) in a small stream draining an agricultural basin : Mèlarchez (France). *Wat. Res.*, 1997, **31**, n°6, 1489-1503.
- Gruessner B. & Watzin M.C. Patterns of herbicide contamination in selected Vermont streams detected by enzyme immunoassay and gas chromatography / mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**, 11, 2806-2813.
- Guibaud G., Baudu M. & Ayele J. Etude du transfert par ruissellement et par drainage de pesticides utilisés sur un verger de pommiers. *J. Européen d'Hydrologie*, 1999, **29**, n°2, 171-187.
- Huart B., Pailler F.M., Trique B. & Ricordel I. Protocole d'étude de la diffusion d'un herbicide dans l'écosystème. *Ann. Fals. Esp. Chim.*, 1993, **86**, n° 916, 75-86.
- IAURIF. Le mode d'occupation des sols de l'Ile de France, contenu et mode d'emploi. *Institut d'Aménagement et d'Urbanisme de la Région Ile de France* 1994, 64 p.
- Lafrance P., Banton O. et Gagne P. Exportation saisonnière d'herbicides vers les cours d'eau mesurée sur 6 champs agricoles sous quelques pratiques culturales du maïs (Basses terres du St Laurent). *Revue des Sciences de l'Eau*, 1997, **10** (4), 439-459.
- Meybeck M., de Marsily G. et Fustec E. La Seine en son bassin, fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé. *Elsevier Eds.*, 1998, 749 p.
- Ng H.Y.F., Gaynor J.D., Tan C.S. & Drury C.F. Dissipation and loss of atrazine and metolachlor in surface and subsurface drain water : a case study. *Wat. Res.*, 1995, **29**, n°10, 2309-2317.
- Nitscke L. & Schussler, W. Surface water pollution by herbicides from effluents of waste water treatment plants. *Chemosphere*, 1998, **36**, 35-41.
- Ravel, P., Tasli S. et Tissut M. Bases théoriques des traitements herbicides de pré levée – Vers la réduction de la charge polluante. *Actes du XXVIème congrès du Groupe Français des Pesticides : Processus de transfert des produits phytosanitaires et modélisation dans les bassins versants*, Nancy 22-23 mai 1996, 98-108.
- Raveton M., Ravel P. et Tissut M. Organisation in vivo des diverses voies de métabolisation de l'atrazine chez le maïs. *Actes du XXVIème congrès du Groupe Français des Pesticides : Processus de transfert des produits phytosanitaires et modélisation dans les bassins versants*, Nancy 22-23 mai 1996, 87-97.
- Squillace P.J., Burkart M.R. & Simpkins W.W. Infiltration of atrazine and metabolites from a stream to an alluvial aquifer. *J. of the American Water Resources Association*, 1997, **1**, 89-92.

- Thurman E.M., Goolsby D.A., Meyer M.T. & Kolpin D.W. Herbicides in surface waters of the Midwestern United States : The effect of spring flush. *Environ. Sci. Technol.*, 1991, **25**, 1794-1796.
- Thurman E.M., Goolsby D.A., Meyer M.T., Mills M.S., Pomes M.L. & Kolpin D.W. A reconnaissance study of herbicides and their metabolites in surface water of the Midwestern United States using immunoassay and GC/MS. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**, n°12, 2440-2447.
- Thurman E.M., Meyer M.T., Mills M.S., Zimmerman L.R., Perry C.A. & Goolsby D.A. Formation and transport of deethylatrazine and deisopropylatrazine in surface water. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**, n°13, 2267-2277.
- Tomlin, C. D. S. *The Pesticide Manual*, 11^{ème} Ed, British Crop Protection Council, **1997**, 1606 p.
- UIPP (Union des Industries de la Protection des Plantes). *annual report 1999*.
- Vandenbosch C. Etude des flux de phyto-sanitaires dans un bassin versant urbain, Rapport de DEA Sciences et Techniques de l'Environnement, ENPC – ENGREF – Université Paris XII, 2000, 42 p.
- Widmer S.K., Olson J.M. & Koskinen W.C. Kinetics of atrazine hydrolysis in water. *J. Environ. Sci. Health.*, 1993, **B28**, n°1, 19-28.
- Williams R.J., Bird S.C. & Clare R.W. Simazine concentrations in a stream draining an agricultural catchment. *J.IWEM*, 1991, 5, 80-85.