

## **Contamination du bassin versant de l'Orge par les pesticides: caractérisation générale, dynamiques de transfert et apports du réseau d'assainissement de Ru de Fleury**

Fabrizio Botta<sup>1\*</sup>, Gwenaëlle Lavison-Bompard<sup>2</sup>, Guillaume Couturier<sup>2</sup>, Fabrice Alliot<sup>1</sup>,  
Emilie Bernard<sup>1</sup>, Nelly Aveline<sup>3</sup>, Philippe Moncaut<sup>3</sup>, Nils Fauchon<sup>4</sup>, Bénédicte Guery<sup>5</sup>,  
Marc Chevreuil<sup>1</sup> et Helene Blanchoud<sup>1</sup>

<sup>1</sup>EPHE – UMR Sisyphe, UPMC, 4 place Jussieu, BC 105, 75252 Paris, France

<sup>2</sup>CRECEP, 144 av Paul-Vaillant Couturier, 75014 Paris, France

<sup>3</sup>SIVOA, 163 route de Fleury 91172 Viry-Châtillon, France

<sup>4</sup>VEOLIA EAU, Quartier Valmy, 32 Place Ronde, 92982 Paris-la-Défense, France

<sup>5</sup>SEDIF, 14 rue Saint-Benoît, 75006 Paris, France

\*[fabrizio.botta@upmc.fr](mailto:fabrizio.botta@upmc.fr)

### **1 Introduction**

La contamination des eaux de surface et souterraines par les pesticides est un enjeu majeur ; les agences de l'eau étudient actuellement les possibilités de réduction de cette contamination dans le cadre de la directive européenne. Cette directive a fixé des objectifs de reconquête du bon état général pour les eaux de surface et pour les eaux souterraines avant 2015. Il est important de souligner que cette échéance est en définitive très proche, au regard notamment du temps de réponse des différents compartiments de l'environnement. Cette contamination dépend de plusieurs variables : la complexité des phénomènes de transport des pesticides dans le bassin versant, l'existence de différents mécanismes de stockage dans les différents compartiments de l'hydrosystème et la variabilité des conditions hydrologiques.

En particulier en région parisienne, la grande utilisation des pesticides inquiète les responsables des usines de production d'eau potable. Les pesticides sont principalement utilisés en milieu agricole mais dans les dernières années plusieurs études ont montré que l'impact des applications urbaines (Blanchoud et *al.*, 2004 ; Kolpin et *al.*, 2006), considérées faibles à l'échelle régionale, n'est pas négligeable au niveau local. Une étude menée sur le bassin versant de la Marne a évalué (à partir d'enquêtes et de modélisation des taux de ruissellement) que 30 à 40% des pesticides qui migrent vers la Marne seraient d'origine non agricole, alors que cette étude a été réalisée dans une zone d'agriculture intensive (Blanchoud H., 2001). La plus forte présence de surfaces imperméables en milieu urbain, ainsi que l'importance de rejets directs dans les cours d'eau sans infiltration dans le sol (voirie, massifs floraux, jardins de particuliers et terrains de football drainés) accroît le risque de ruissellement des pesticides.

Le Syndicat des Eaux de l'Île de France (SEDIF) est fortement engagé dans cette « bataille » et consacre des moyens importants à la connaissance de la qualité de ses ressources en eau. Il a donc lancé un programme d'action (Phyt'Eaux Cités) destiné non seulement à vérifier l'origine urbaine de la contamination par les pesticides, mais aussi à mobiliser les utilisateurs urbains afin de limiter l'emploi des pesticides et les comportements à risque.

Pour certaines molécules, l'origine est plus difficile à identifier car elles sont appliquées soit en milieu urbain soit en milieu agricole. Il s'agit par exemple du glyphosate, la matière active la plus utilisée dans le monde (Baylis, 2000; Woodburn, 2000). Suite à l'application du glyphosate, on retrouve souvent son principal produit de dégradation, l'acide aminométhyl phosphorique (AMPA) dont les concentrations peuvent être parfois plus importantes que sa molécule mère (Rueppel *et al.*, 1977; Forlani *et al.*, 1999). L'AMPA peut aussi avoir d'autres origines : elle est aussi un produit de dégradation de l'acide phosphorique présent dans les détergents (Skark *et al.*, 1998). La polarité élevée de ses molécules et leur solubilité dans les eaux rendent leur analyse délicate (Rubio *et al.*, 2003).

Dans le milieu urbain, le glyphosate est facilement transféré sur des surfaces imperméables (Ramwell and Hollis, 2003). Les événements pluvieux d'intensité élevée et le court délai entre la pluie et l'application favorisent le transfert de glyphosate en milieu urbain (Luijendijk *et al.*, 2003, Luijendijk *et al.*, 2005). L'ensemble de ces facteurs nous amène à focaliser notre étude sur les transferts dans les collecteurs d'eaux pluviales qui sont susceptibles d'être une source de pollution pour l'Orge. La contamination des collecteurs d'eaux pluviales et d'eaux usées n'a pas été encore très étudiée. Pour l'instant, on a pu observer que les collecteurs d'eaux pluviales pouvaient être source de pesticides mais uniquement dans des bassins versants agricoles (Muller *et al.*, 2002, Eriksson *et al.*, 2007). La plupart des études ont concerné des réseaux unitaires (Nitschke and Schussler, 1998; Gerecke *et al.*, 2002) et des contaminations des effluents des stations d'épuration (Kolpin *et al.*, 2006). Dans le bassin versant de l'Orge on est en présence d'un réseau séparatif. Cependant durant les événements pluvieux des by-pass (bien décrits par Lee et Bang, 2000) peuvent permettre un transfert de volumes d'eau entre les deux.

Ce projet, initié lors de cette nouvelle phase du PIREN-Seine, a pour principal objectif de hiérarchiser les différentes zones d'apports en pesticides, avec des enquêtes auprès des utilisateurs et un suivi annuel de la contamination de l'Orge en collaboration avec les acteurs du programme Phyt'Eaux Cités. L'objectif initial de l'année 2008 était d'identifier les principales voies de transfert de pesticides en milieu urbain, de décrire les processus qui en sont à l'origine et d'établir un bilan entre apports et sorties. La présence quasi permanente de l'AMPA dans les cours d'eau tout au long de l'année nous a amené à approfondir les questions de son origine à savoir si l'AMPA vient effectivement de la dégradation du glyphosate ou si la dégradation de détergents en milieu urbain en est une contribution majeure.

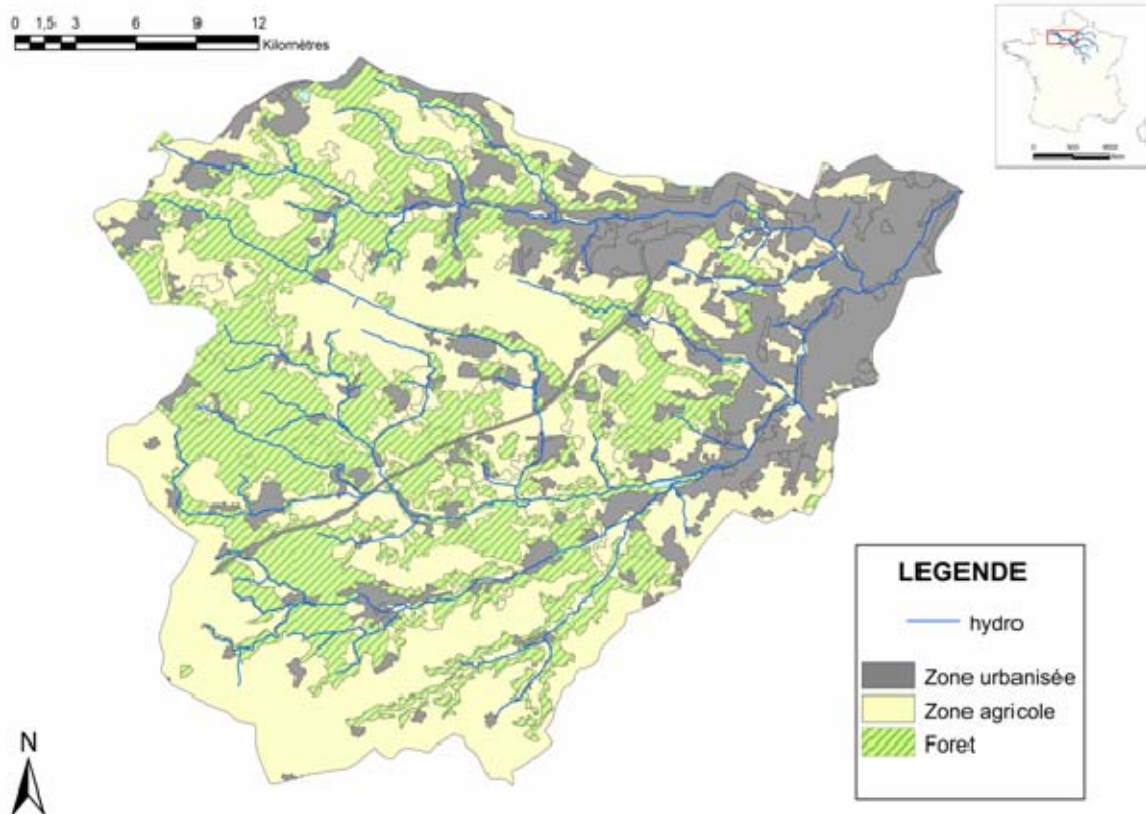
## 2 Site d'étude

### 2.1 Description du Bassin versant de l'Orge

L'Orge est un affluent en rive gauche de la Seine, d'une longueur de 50,1 km, dont le cours traverse les départements des Yvelines et de l'Essonne. Cette rivière qui prend sa source à Saint-Martin-de-Béthencourt, se jette dans la Seine à Athis-Mons. Le bassin versant (surface 951,9 km<sup>2</sup>) peut être divisé en trois parties selon l'utilisation des sols et selon la morphologie : une zone centrale agricole (grandes cultures) ; une zone forestière en tête du bassin versant ; une zone aval fortement urbanisée (370 000 habitants).

D'après la base des données CORINE LandCover, constituée en 2000, le bassin versant de l'Orge peut être divisé en trois grands types d'occupation du sol (fig.1) :

- les surfaces agricoles (45% du territoire) ;
- les forêts et autres zones semi- naturelles (31% du territoire) ;
- les zones urbanisées qui représentent (23,5% du territoire).



*Fig.1 Carte d'occupation des sols dans le bassin versant de l'Orge (source données : CORINE Land Cover, IFEN)*

En plus de l'étude de l'occupation des sols, la population, la densité de population et la pente moyenne ont aussi été étudiées pour les bassins versants de l'Orge et de l'Yvette afin de pouvoir comprendre le rapport entre l'évolution des concentrations de pesticides mesurées par Phyt'Eaux Cités et leur zone potentielle d'application.

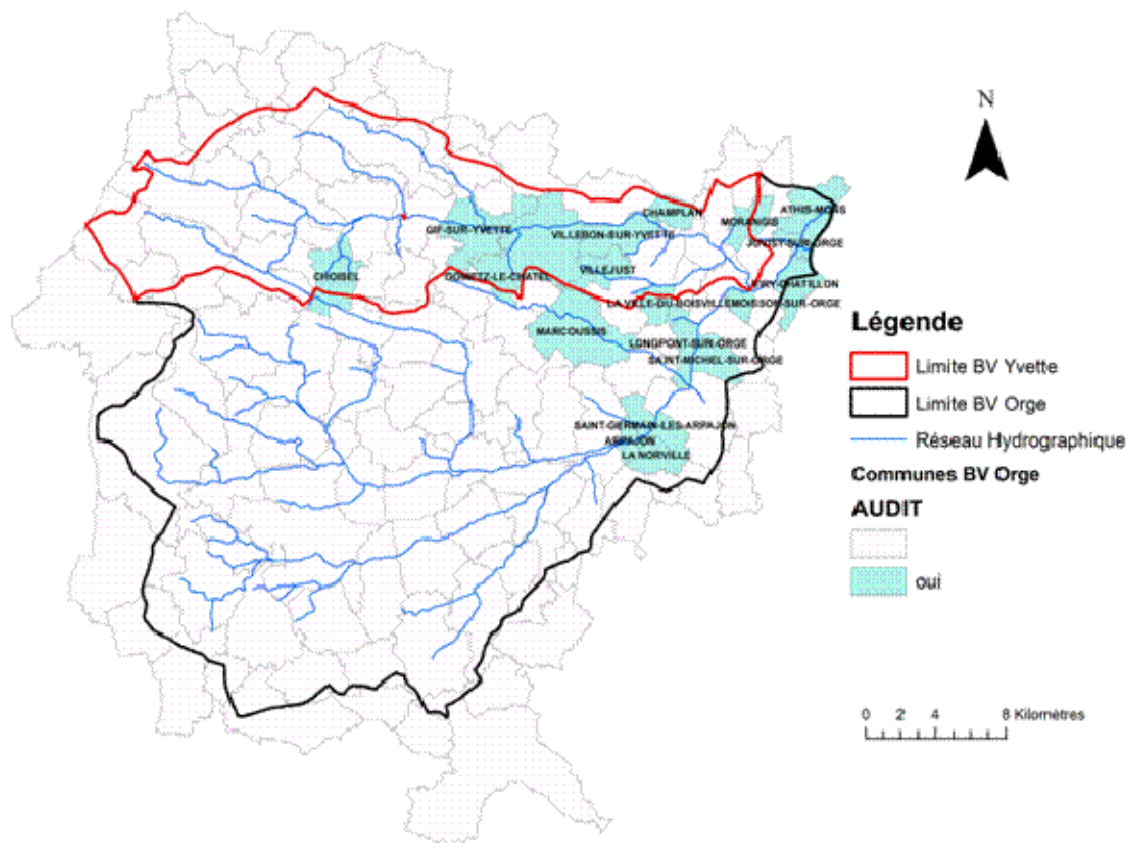
## **2.2 Application en pesticides**

A l'échelle d'un bassin versant comme celui de l'Orge, la quantité et la diversité de matières actives apportées dépendent donc des pratiques phytosanitaires (ou programmes de traitement) appliquées sur des espaces en milieu urbain ou à la parcelle pour une culture en milieu agricole. Les principaux usagers urbains sur le bassin versant de l'Orge sont donc les collectivités, SNCF, RATP, les golfs, les autoroutes, les Conseils Généraux et l'Aéroport de Paris. Pour pouvoir compléter notre travail et pouvoir estimer un bilan de transfert sur l'ensemble du bassin versant de l'Orge mais également dans le milieu urbain en particulier, plusieurs démarches ont été effectuées.

### **2.2.1 Enquête usagers Orge dans le périmètre de Phyt'Eaux Cités**

La première enquête avait débuté le 15 mars 2007 et s'est terminée le 1er Juin 2007. 75% de l'ensemble des collectivités et 82% des autres utilisateurs ont répondu à l'enquête (Hamelet D., 2007). Les traitements ont

lieu selon différents critères. Les raisons du déclenchement des traitements sont dans l'ordre : la présence de mauvaises herbes événements, un calendrier de traitement prédéfini et de la demande des riverains. Le choix du jour de traitement est effectué essentiellement en fonction de la météorologie et en partie selon la disponibilité des employés. L'efficacité et la toxicité des produits avec leur mode d'action sont à la base du choix du produit. (Hamelet D., 2007).



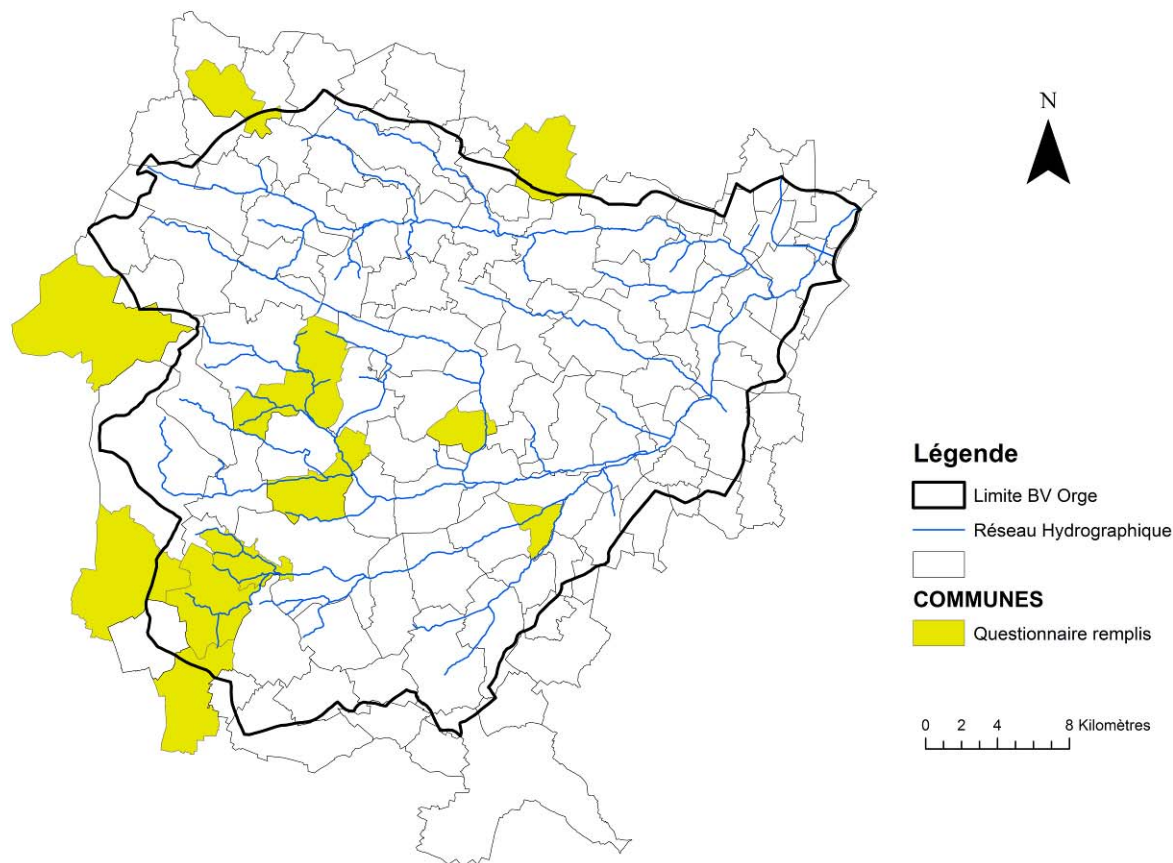
**Fig.2 Communes à l'intérieur du bassin versant de l'Orge qui ont répondu à l'audit Phyt'Eaux Cités**

A ce jour, 19 communes présentes dans le bassin versant de l'Orge ont répondu à l'audit de Phyt'Eaux Cités (fig.2). Leur répartition est homogène entre l'Orge et l'Yvette. Pour l'ensemble de ces communes, on enregistre principalement des utilisations d'herbicides, en particulier du glyphosate, de l'aminotriazole, du diuron et du flazasulfuron. Si on regarde les résultats sur l'ensemble du territoire Phyt'Eaux Cités, 41 des 73 communes ont déjà adhéré au programme. 27 audits et une vingtaine de sessions de formations ont été réalisées, 13 plans de gestion ont été lancés dont deux sont finalisés (Guery *et al.*, 2008). En 2009, 20 nouvelles communes bénéficieront à leur tour des prestations offertes dans le cadre de Phyt'Eaux Cités. L'accompagnement des 34 communes engagées en 2007 et 2008 se poursuit, avec notamment la réalisation des plans de gestion. Le suivi annuel, amorcé 6 mois après la restitution de l'audit, vise à suivre les changements de pratiques de la commune et à l'accompagner dans une démarche progressive.

### **2.2.2 Enquête auprès des communes en dehors de l'action Phyt'Eaux Cités**

Afin de pouvoir compléter les enquêtes conduites par le bureau d'ASCONIT dans le cadre de l'action Phyt'Eaux Cités, des enquêtes ont démarrées en décembre 2008 auprès des 74 communes situées hors territoire de Phyt'Eaux Cités mais dans le bassin versant de l'Orge (fig. 3). Ce type d'investigation est divisé en plusieurs étapes. En premier lieu, un contact téléphonique est établi avec la commune afin de connaître la

disponibilité à collaborer à ce projet. Une fois l'accord de collaboration acquis, un questionnaire d'enquête peut être rempli en ligne par les communes. La récupération des données sur les applications est effectuée avec Access.

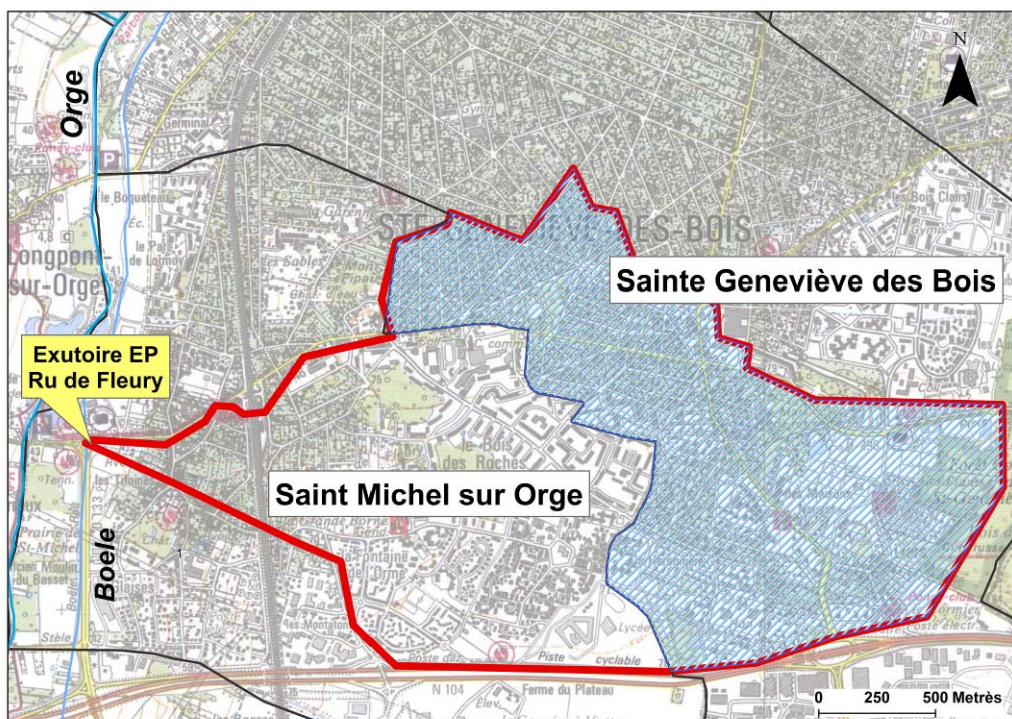


**Fig.3 Communes à l'intérieur du bassin versant de l'Orge ayant répondu au questionnaire**

A l'heure actuelle, seulement douze communes ont répondu au questionnaire, en nous fournissant les données concernant le type des surfaces traitées et les quantités des produits appliqués. Les données recensées confirment que le glyphosate est le produit le plus répandu.

### **2.2.3 Enquête usagers dans le bassin versant du Ru de Fleury**

Afin de pouvoir déterminer l'impact des apports sur le bassin versant urbain du Ru de Fleury, une enquête a été menée pour recenser l'ensemble des utilisateurs et les quantités appliquées. Pour l'instant aucune information n'a pu être collectée sur les usages par les particuliers dans le bassin versant du Ru de Fleury.



*Fig.4 Zone de traitement en produits phytosanitaires (grillé bleu) par les communes dans le bassin versant du Ru de Fleury*

La commune de Sainte Geneviève des Bois s'est particulièrement engagée dans cette étude, en nous fournissant les informations concernant les traitements dans leur périmètre, en particulier la partie drainée par le Ru de Fleury (fig.4). Le département de l'environnement nous a proposé de nous envoyer par fax un suivi détaillé jour après jour des applications (démarrées le 13 mai 2008). Nous avons donc préparé des formulaires qui ont été remplis avec précision et envoyés au jour le jour. Les informations demandées pour chaque application étaient les suivantes : heure début / heure fin traitement, nom complet du produit commercial, dose utilisée (L/kg), volume total dans la cuve, type de pulvérisateur, type de surface traitée, traçage du parcours sur une carte.

Un entretien avec l'autre commune présente sur ce bassin versant (Saint-Michel-sur-Orge), a eu lieu en février 2008. Aucun traitement phytosanitaire n'était prévu pour l'année 2008 que se soit sur la voirie ou pour les espaces verts. Cette commune a adhéré au programme Phyt'Eaux Cités et a mis en place une action « zérophytos ».

Pour ce qui concerne les traitements effectués par la SNCF, un seul traitement a eu lieu sur le bassin versant du Ru de Fleury. La partie traitée de la voie ferrée se trouve sur la commune de Saint-Michel-sur-Orge. L'application a été effectuée le vendredi 21 mars 2008. Le produit commercial épandu était le Weedazool (matière active aminotriazole), dosé à 15 l/ha.

### **2.3 Etat de la contamination de l'Orge par les pesticides**

Selon le rapport DIREN paru en décembre 2006, la qualité des eaux superficielles de l'Orge est considérée comme médiocre à moyenne, avec des points de mauvaise qualité en particulier en milieu urbain, où le ruissellement est très important lié à la présence des surfaces imperméables. Le diuron (utilisé pour entretenir la voirie) était la substance la plus détectée dans l'Orge, mais nous observions aussi la présence en grande quantité du glyphosate et de l'AMPA. Nous constatons la présence de molécules comme l'atrazine (et son produit de dégradation le DEA), qui subsistent dans le milieu à de faibles concentrations même après leur interdiction. Neuf campagnes d'échantillonnage ont été réalisées en 2005 et 2006 ; 161 molécules ont été

recherchées entre janvier 2005 et mai 2006 (6 campagnes), puis 302 molécules de juillet à novembre 2006 (3 campagnes). Une première analyse des résultats nous montre une évolution de la contamination de l'Orge de l'amont (agricole) vers l'aval (urbain) : les niveaux de contamination sont nettement plus élevés en aval qu'en amont. L'accroissement est détectable surtout pour le diuron, le glyphosate et l'AMPA, mais aussi en teneurs plus faibles pour d'autres substances comme le 2,4-D, le 2,4-MCPA, l'Aminotriazole, le Bentazone, le Bromacil, le Dichlorprop, le Diflufenicanil et le Mécoprop. La même évolution est aussi observée pour le principal affluent de l'Orge, l'Yvette.

### 3 Matériel et méthodes

#### 3.1 Description de l'échantillonnage à l'échelle de l'Orge

Les mesures à l'échelle de l'Orge ont été effectuées dans le cadre du programme Phyt'Eaux Cités.

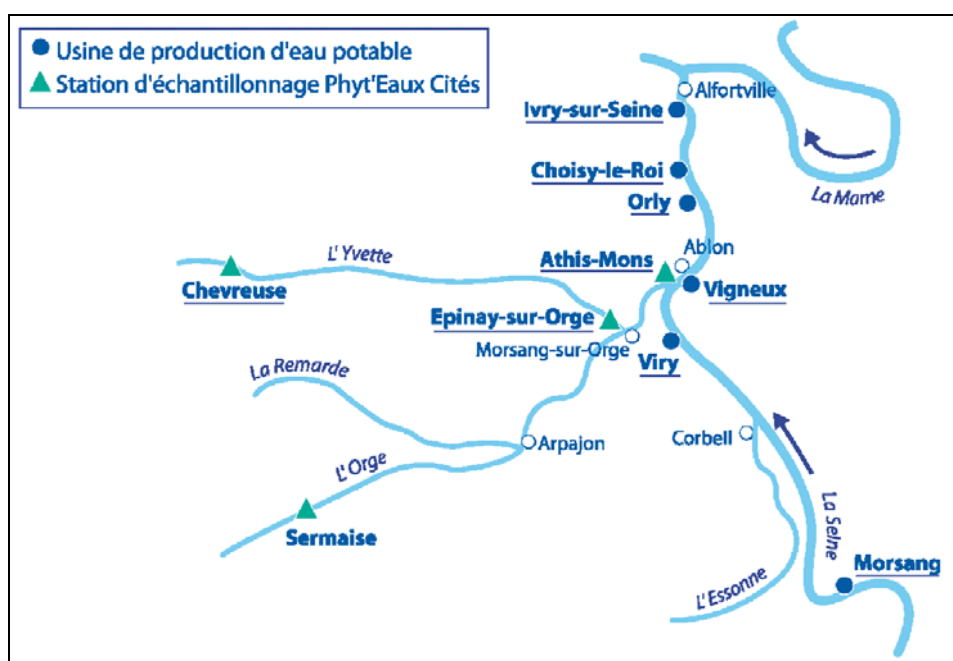


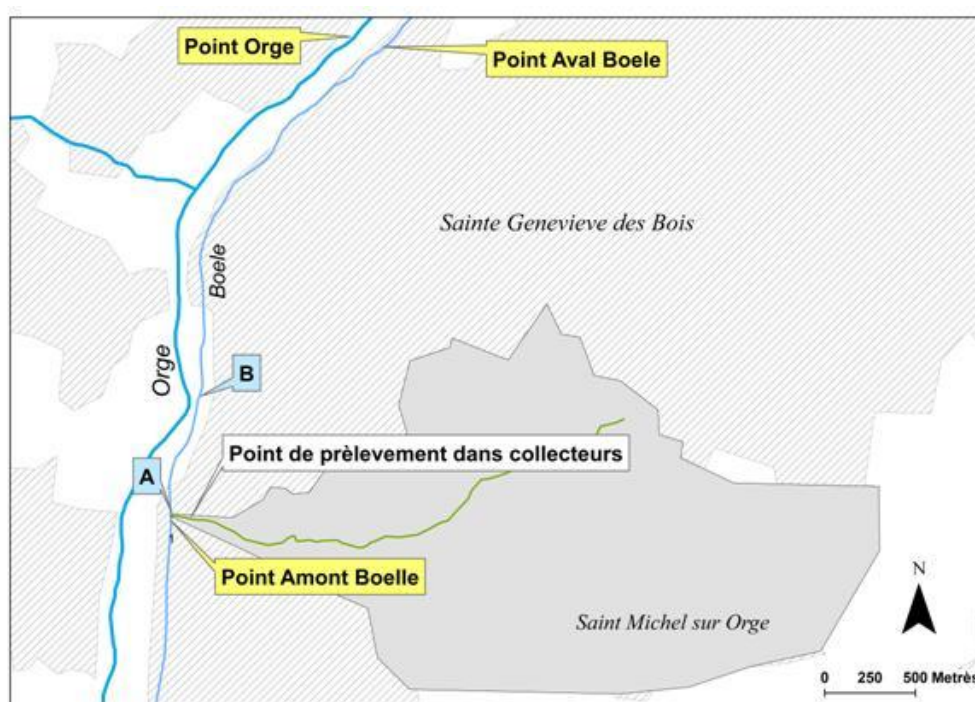
Fig. 5 : Station de prélèvement du programme Phyt'Eaux Cités

Vu les résultats et compte tenu des méthodes analytiques multirésidus mises en œuvre pour l'inventaire large (189 substances recherchées) et pour l'inventaire spécifique (42 substances), nous avons décidé de maintenir pour l'année 2008 le même protocole que celui mis en place en 2007 (Botta *et al.*, 2007 ; Fauchon et Lecomte, 2008). Les stations d'analyses ont été maintenues (fig.5). Cependant, 25 substances nouvelles ont été ajoutées à la liste, correspondant à des pesticides dont l'utilisation significative par les collectivités du bassin de l'Orge a été mise en évidence au cours des enquêtes réalisées auprès de communes durant le premier semestre 2007. Parmi ces nouvelles substances, figure le Thiocyanate d'ammonium, dont la recherche a été jugée intéressante au vu de sa présence fréquente dans les compositions phytosanitaires utilisées sur le bassin versant (cité 14 fois dans les enquêtes communales). Ce produit est recherché à titre expérimental, sur la base d'un premier échantillonnage allégé (d'avril à octobre 2008, fréquence mensuelle, aux stations de Sermaise, Athis-Mons, Chevreuse et Epinay) (Fauchon et Lecomte, 2008). L'échantillonnage pour les inventaires larges et spécifiques a été effectué par le bureau de consultants ASPECT. L'échantillonnage par temps de pluie a été réalisé par Veolia Eau, en sa qualité de régisseur du SEDIF, les analyses étant réalisées par le même laboratoire. Ces résultats ont été utiles pour le calcul des flux en pesticides pour les années 2007 et 2008.

### 3.2 Description échantillonnage sur le site urbain (Ru de Fleury)

Le site choisi est localisé dans la partie aval de l'Orge. Dans un premier temps un bras en rive droite de l'Orge (Boële) a été étudié afin de pouvoir établir quelles étaient les voies de transfert des pesticides de la zone d'application jusqu'à la rivière. Deux prélèvements ont été effectués sur cette petite rivière parce qu'une grande partie des eaux pluviales provenant de Saint-Michel-sur-Orge et de Saint Geneviève des Bois se jettent dans cette rivière. On est dans une zone très urbanisée, avec différentes sources de pollutions : collectivités, SNCF et particuliers. Les études menées précédemment (Botta *et al.*, 2008b) nous avaient montré qu'entre le point amont Boële et le point aval Boële (fig. 6), les concentrations en glyphosate et en AMPA augmentaient considérablement et la raison pouvait être liée aux applications urbaines de glyphosate dans ce secteur fortement urbanisé.

Afin d'établir si les collecteurs d'eaux pluviales pouvaient être l'une des sources de l'augmentation des concentrations en glyphosate et en AMPA dans ce tronçon de la Boële, deux rejets des collecteurs d'eaux pluviales ont été étudiés (Points A et B en fig.6). Les campagnes se sont déroulées pendant les mois de juin et juillet 2008, pendant la période de traitement et avec des conditions hydrologiques différentes.



**Fig. 6 : Site atelier urbain du Ru de Fleury avec parcours des collecteurs (en vert). Point A et B rejets des collecteurs.**

Après avoir identifié les sources de la contamination en pesticides, nous avons décidé d'étudier les mécanismes et la dynamique de transfert dans le réseau d'assainissement. Le réseau a donc été étudié afin d'estimer la quantité de pesticides pouvant atteindre les eaux de surface et la station d'épuration, ainsi que pour déterminer l'origine de l'AMPA. La zone d'étude se trouve à l'intérieur de deux communes : la partie en aval se trouve sur la commune de Saint-Michel-sur-Orge et la partie en amont sur la commune de Sainte-Geneviève-des-Bois. Le réseau d'assainissement est séparatif (ligne verte en fig.6), avec un collecteur d'eaux pluviales qui coupe en direction Est-Ouest la zone de drainage sur une longueur totale 3700 mètres. Un collecteur d'eaux usées passe parallèlement du collecteur d'eaux pluviales dans le deuxième et le troisième tronçon. Le bassin s'étend sur une surface de 4,4 km<sup>2</sup> (surface grise). Il est subdivisé en trois parties :

- Le premier tronçon (amont) est situé entièrement dans la commune de Sainte Geneviève des Bois, caractérisé par une pente faible (0,3%) et un diamètre du collecteur d'un mètre. Ce tronçon draine environ 220 ha.
- Le deuxième tronçon est caractérisé par une pente plus élevée (moyenne de 1,7%). Il reçoit les apports drainés par le premier tronçon et draine une aire de 200 ha.



- Le troisième tronçon récupère les eaux en provenance du deuxième tronçon et draine une autre surface de 20 ha ; les eaux drainées sont rejetées dans la Boële.

Le bassin de drainage de Ru de Fleury présente aussi une dizaine de bassins de rétention des eaux pluviales enterrés et à ciel ouvert. Leur fonction est d'empêcher la saturation des collecteurs et donc les inondations en contrôlant l'augmentation des débits des eaux pluviales introduites.

Pour cette étude, nous avons donc utilisé des préleveurs automatiques. Les préleveurs ont pu être installés à proximité des couvercles des collecteurs (fig. 7).



**Fig. 7 : Emplacement des préleveurs automatiques sur le site d'études ; collecteur d'eaux usées (en bas) et collecteur d'eaux pluviales (beige, en haut) ; Fig. 8 : Echantillons d'eaux usées**

Les échantillons sont obtenus dans les deux réseaux à l'aide de deux préleveurs automatiques (ISCO 3700), d'une capacité de 24 flacons en verre de 330 ml chacun (fig. 8) et d'un tuyau d'aspiration en Téflon®. L'échantillonnage a toujours été déclenché automatiquement et à un pas de temps régulier. Les prélèvements sont réalisés à intervalle de temps.

Il faut signaler que certains échantillons d'eaux usées ont posés des problèmes analytiques liés à la présence d'interférents. Les campagnes ont toutes été conduites entre avril et juillet 2008 (tab. 1). Les mesures de débit ont été effectuées à l'aide d'un débitmètre installé dans le réseau par la société SEMERU. Les mesures ont été effectuées avec un pas de temps de 2 minutes.

**Tab.1 Récapitulatif des campagnes de prélèvement effectuées sur le Ru de Fleury**

<b>Date</b>	<b>EU</b>	<b>EP</b>	<b>Pluie</b>	<b>Pas de temps</b>	<b>Période d'application</b>
<b>15-04-08</b>	Non	oui	Non	1 heures	Non
<b>23-04-08</b>	Non	oui	Non	30 minutes	Non
<b>14-05-08</b>	oui	oui	40 mm	1 heure	Oui
<b>12-06-08</b>	oui	oui	1,6 mm	1 heure	Oui
<b>19-06-08</b>	oui	oui	4,4 mm	1 heure	Oui
<b>24-06-08</b>	oui	oui	Non	30 minutes	Oui
<b>02-07-08</b>	oui	oui	3,8 mm	2 heures	Oui

Les données suivantes ont été mesurées lors de chaque campagne:

- Glyphosate / AMPA
- Phénylurées
- Teneur en ammonium
- Débits dans le collecteur d'eaux usées et dans le collecteur d'eaux pluviales
- Pluie (Météo France)

### 3.3 Méthodes analytiques

#### 3.1.1 Campagnes Orge

La liste des substances recherchées dans le cadre du programme Phyt'Eaux Cités a été établie en s'appuyant sur plusieurs données (Fauchon et Lecomte, 2007):

- les données disponibles relatives aux matières actives utilisées sur la base d'enquêtes du SIVOA et du groupe Phyt'Eaux Propres
- les résultats analytiques montrant la présence de certains contaminants à des stations urbaines
- le croisement de listes existantes de pesticides suivis par différents organismes

Dans le tableau 2 on a un résumé des méthodes utilisées dans le laboratoire Chemisches (Offenburg, Allemagne) qui a été chargé des analyses.

**Tab.2 Méthodes analytiques utilisées par le laboratoire Chemisches, Allemagne**

Molécules	Certif.	Extraction	Appareillage
110 substances Triazines - Alachlore, etc..	EN ISO 10695	extraction solide-liquide	(GC-MS)
4 substances Glyphosate, AMPA	(DIN 38407-22)	extraction solide-liquide	(HPLC) + dérivation postcolonne
Aminotriazole	Méthode int.	extraction solide-liquide	(GC-MS)
38 substances – phénylurées, 2,4-D, etc.	(EN ISO 15913)	extraction solide-liquide	(GC-MS)
5 substances - Diquat, Paraquat	(EPA 549.1)	extraction solide-liquide	(LC-MS-MS)
30 substances – sulfonilurées, Aldicarb, etc.	(EN ISO 11369)	extraction solide-liquide	(LC-MS-MS)

Les limites de quantification sont les suivantes :

- 0,01 µg/L (49 substances) : Atrazine et DEA, etc.
- 0,05 µg/L (12 substances): Aminotriazole, Bromuconazole, Carbofuran-3-hydroxy, Chlorprophame, Dichlorobenzamide, Isoxaben, Metalaxyl, Nicosulfuron, Oxyfluorène, Picoxistrobine, Prosulfuron, Pyraclostrobine.

- 0,1 µg/L (26 substances) : Acephate, AMPA, Asulame, Betacyfluthrine, Chlormequat, Chlorthiamide, Chlorure de Choline, Cimetacarb-éthyl, Clodinafop-propargyl, Dichlorophène, Diquat, Flazasulfuron, Floramsulfuron, Florasulam, Fluquinconazole, Glufosinate, Glyphosate, Iodosulfuron, Isoxaflutol, Mepiquat-Chlorure, Mesosulfuronmethyl, Mésotrione, Metosulam, Paraquat, Sulfosate, Tridemorphe.
- La limite de quantification pour le Thiocyanate d'ammonium est établie à 1 mg/L

### 3.1.2 Campagnes Ru de Fleury – Dosage glyphosate / AMPA

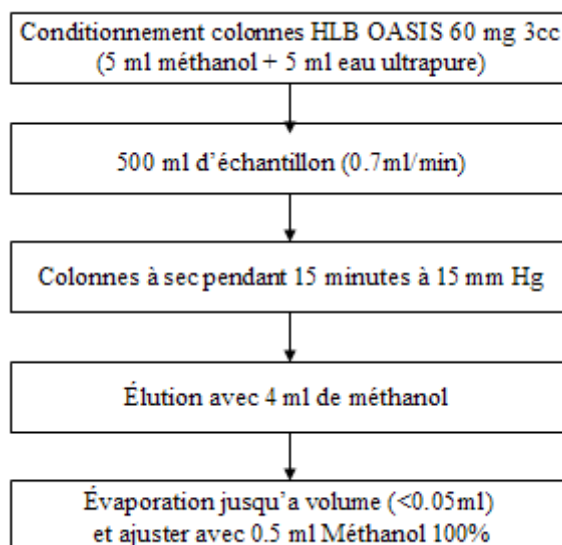
La méthode d'analyse pour le dosage du glyphosate, de son produit de dégradation l'AMPA et pour le glufosinate a été mise au point dans le laboratoire de chimie organique du CRECEP de Paris selon la norme NF ISO 21458. Ce laboratoire a été chargé de toutes les analyses concernant ces trois molécules. Les échantillons (50 mL) ont été filtrés sur des filtres en fibre vitreuse Schleicher & Schnell (Keene, NH) avec une porosité de 0,45 µm et un diamètre de 44 mm, afin d'éliminer les particules en suspension avant la dérivation pré-colonne. La dérivation a été réalisée avec du 9-fluorenylmethylchloroformate suivi par une extraction liquide-liquide avec du dichlorométhane et de l'isopropanol (rapport 75/25, v/v) pour pouvoir éliminer l'excès de réactif de dérivation.

L'appareil de chromatographie en phase liquide utilisé est un chromatographe Waters® (Norwalk, CO, USA) avec détecteur en fluorescence. La colonne utilisée est une colonne de silice greffée octodécyle de type Kromasil® C18 (250x4,6 mm ; 5µm) La séparation est réalisée par un gradient de phase mobile entre une phase mobile A qui est une solution tampon de phosphate de potassium acide (pH=4) et une phase mobile B constituée d'acetonitrile. Le four est réglé à une température de 35°C et le débit à 1 mL/min. Le volume d'injection est de 100 µL. La détection des composées est effectuée avec un détecteur à fluorescence (émission à 260 nm et excitation à 310 nm). La limite de détection est de 0,05 µg/L.

### 3.1.3 Campagnes Ru de Fleury - Dosage phenylurées

La méthode d'analyse pour le dosage des phenylurées été mise au point dans le laboratoire d'Hydrologie et Environnement de l'EPHE. Les molécules recherchées ont été le diuron, le linuron, le chlortoluron et l'isoproturon. Les échantillons (500 mL) ont d'abord été filtrés sur des filtres Whatman® GF/F en fibre de verre (diamètre 25 mm- porosité 0.47 µm) préalablement calcinés à 400°C pendant 4 heures.

La phase d'extraction a été la suivante :



Le mélange à analyser est injecté (25 µL) dans un système chromatographique (Waters® Alliance 2695). La colonne utilisée est une colonne de silice greffée octodécyle Vydac® C18 (150 X 4.6 mm ; 5µm) La phase mobile, dont le débit est de 1 mL/min, est un gradient de compositions. La phase mobile A est composée d'eau ultra pure et la phase mobile B est constitué de méthanol. Le gradient commence à 90 % A pour atteindre 20 % A au bout de 40 minutes.

Grâce à un détecteur UV avec une barrette de diode (Waters® 996 photo Diode Array,) nos molécules sont identifiées par comparaison des spectres avec des spectres de référence, et ensuite quantifiées. La limite de détection est de 0.05 µg/L.

## 4 Résultats et discussions

### 4.1 Résultats à l'échelle du bassin versant de l'Orge

#### 4.1.1 Contamination du bassin versant de l'Orge

Les différences de contamination des cours d'eaux entre l'amont (agricole et rural) et l'aval (très urbanisé) mises en évidence pour l'année 2007 (Botta *et al.*, 2008a) ont été confirmées pour l'année 2008 sur l'ensemble de la période d'étude. Deux conditions météorologiques ont été étudiées : temps sec et temps de pluie.

Pendant les campagnes Phyt'Eaux Cités conduites par temps sec, les deux molécules plus souvent détectées sont le glyphosate et son métabolite l'AMPA (acide aminométhylphosphonique). Le glyphosate est présent en continu d'avril à octobre à Sermaise (0,91 µg/L maximum en mai 2008), d'avril à janvier à Athis-Mons (13 µg/L maximum en mai 2008), d'avril à décembre à Chevreuse, et de mars à janvier à Epinay (3,2 µg/L maximum en juin 2008). La présence d'AMPA est constante à Athis-Mons (2,6 µg/L maximum en mai 2008). Les concentrations en AMPA par temps sec sont toujours plus élevées par rapport aux concentrations en glyphosate. Le diuron et ses produits de dégradation (Demethyldiuron et Didemethyldiuron) sont détectés en continu sur les quatre stations du bassin comme au premier semestre 2007 (Fauchon et Lecomte, 2008), avec des pics à Epinay sur Orge (2,1 µg/L en mai 2008) et Athis-Mons (2,6 µg/L en juin 2008). L'aminotriazole est présent presque en continu pendant toute l'année aux stations aval de l'Orge à Athis-Mons (0,55 µg/L en avril 2008) et de l'Yvette à Epinay (1,4 µg/L en avril 2008), ainsi qu'aux stations amont à partir du mois de mars/avril jusqu'en octobre. L'isoproturon et le chlortoluron, utilisés sur les céréales d'hiver exclusivement, apparaissent seulement pendant leur période d'application, en particulier entre décembre et avril dans la station amont de l'Orge (Sermaise), avec des concentrations supérieures à 1 µg/L. Aux stations aval de l'Orge et de l'Yvette elles sont détectées jusqu'en juin, à des concentrations plus faibles.

Les campagnes conduites par temps de pluie ont montré la présence par 27 substances pendant les différents épisodes pluvieux (Fauchon et Lecomte, 2008). Les substances dont les concentrations évoluent systématiquement durant les épisodes pluvieux sont, logiquement, les contaminants majeurs cités précédemment. Une grande différence de contamination est enregistrée entre les stations amont et les stations aval (Orge et Yvette): des concentrations de 3 à 10 fois plus élevées sont enregistrées entre Sermaise et Athis-Mons d'une part, et Chevreuse et Epinay d'autre part. Par contre le diuron présente un comportement différent, avec des concentrations importantes aussi en amont.

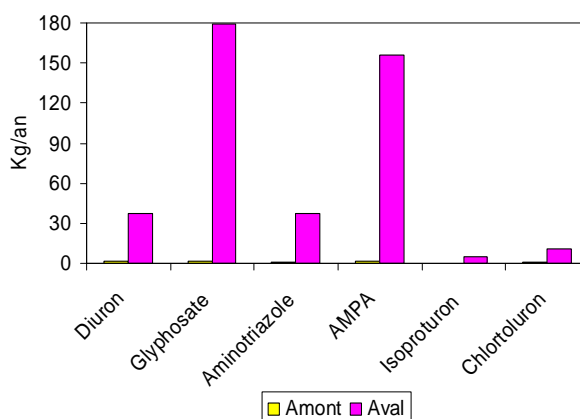
#### 4.1.2 Estimation des flux annuels en pesticides pour l'année 2007

Pour établir les flux annuels en pesticides sur l'ensemble du bassin versant de l'Orge et de l'Yvette, nous avons utilisé les données bimensuelles des concentrations en pesticides fournies par le programme Phyt'Eaux Cités. Pour l'évaluation des débits, les stations de référence ont été celles de HYDROBANQUE (<http://www.hydro.eaufrance.fr/>).

- Pour l'Orge Amont : concentration des pesticides mesurée à Sermaise, débit mesuré à la station de Saint Cheron

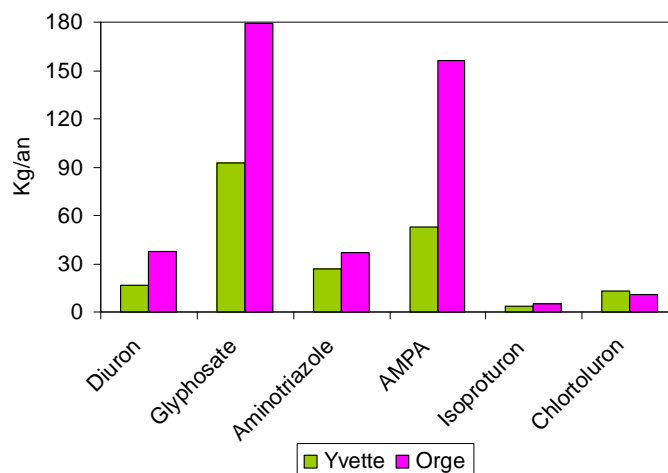
- Pour l'Orge Aval : concentration des pesticides mesurée à Athis-Mons, débit mesuré à la station de Morsang sur Orge et recalculé par rapport à la surface du bassin versant drainé
- Pour l'Yvette : concentration des pesticides mesurée à Epinay sur Yvette, débit mesuré à la station de Villebon sur Yvette et recalculé par rapport à la surface du bassin versant drainé

Les flux ont été estimés en multipliant le volume d'eau écoulé sur des périodes de 15 jours (une semaine avant et une semaine après le prélèvement) par la concentration en pesticides relevée le jour du prélèvement. Les débits ont été rapportés à la surface du bassin versant puisque les stations de mesure de suivi de la contamination des eaux ne correspondaient pas aux stations de débit.



**Fig.9 Flux annuels estimés à la station Amont (Sermaise) et à l'exutoire du bassin versant (Athis-Mons) pour l'année 2007**

Si on regarde sur la figure 9 les flux annuels aux stations en amont et en aval de l'Orge, le glyphosate est sûrement la molécule avec le flux majeur, suivi par son produit de dégradation l'AMPA, le diuron et l'aminotriazole. Si on se focalise sur le glyphosate, le point marquant est la différence existante entre le flux amont, dans la partie agricole, et le flux à l'exutoire du bassin versant, avec des valeurs 100 fois plus importante. Il en est de même pour l'AMPA. Pour le diuron et l'aminotriazole le flux annuel à la station aval est 30 fois plus important que celui estimé dans la station amont, tandis que les flux en isoproturon et en chlortoluron sont 10 fois plus importants.



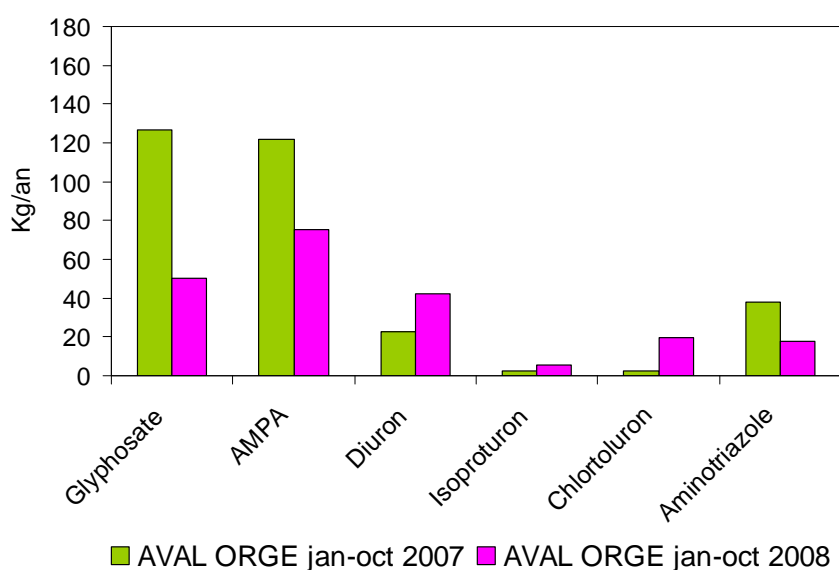
**Fig.10 Flux annuels estimés à l'exutoire de l'Yvette (Epinay-sur-Orge) et à l'exutoire de l'Orge (Athis-Mons) pour l'année 2007**

Sur la figure 10 on peut observer une comparaison de flux entre l'Orge et l'Yvette. Le flux en glyphosate estimé dans l'Yvette est de 93 kg/an et celui de l'AMPA 52,8 kg/an. Les valeurs des autres flux estimés sont : 26,4 kg/an pour l'aminotriazole, 16,3 kg/an pour le diuron, le chlorotoluron 13 kg/an et 3,4 kg/an pour l'isoproturon. Les flux en pesticides en provenance de l'Yvette représentent, pour l'année 2007, 50% du flux total de glyphosate sur l'Orge, 30% de celui en AMPA et 70% de celui en chlorotoluron. Le graphique précédent est très important pour comprendre l'importance de l'Yvette dans la contamination générale de l'Orge. D'abord il faut se rappeler la forte vocation urbaine de l'Yvette comparé à l'ensemble de l'Orge. La surface de l'Yvette (279,018 km<sup>2</sup>) est très inférieure à la surface totale de l'Orge (936,553 km<sup>2</sup>), la surface des zones urbanisées est beaucoup plus importante, avec un écart de dix pourcents (23,50% de l'Orge contre 32,46% de l'Yvette) et avec une densité de population d'un tiers plus importante. Ces données justifient des apports en pesticides essentiellement d'origine urbaine. Les résultats obtenus nous montrent l'impact des apports urbains à l'échelle du bassin versant de l'Orge, en particulier pour le glyphosate et l'AMPA. L'impact de l'Yvette sur la contamination générale de l'Orge est très important. La contamination en chlorotoluron provient donc essentiellement de l'Yvette.

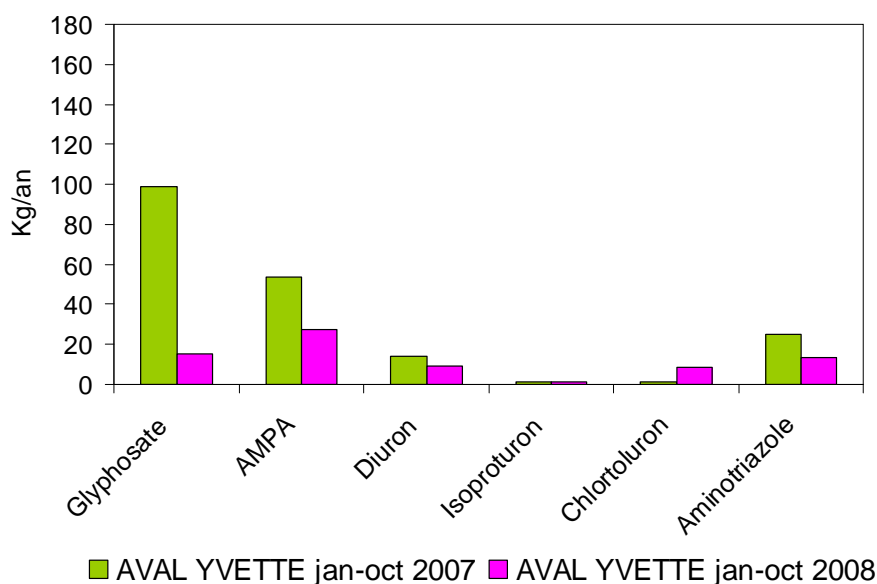
#### 4.1.3 Comparaison des flux en pesticides 2007-2008

Une comparaison entre les flux estimés pour les années 2007-2008 a été effectuée afin de pouvoir établir quels sont les facteurs qui déterminent les transferts des pesticides vers la rivière.

La comparaison effectuée pour l'Orge (fig. 11) et pour l'Yvette (fig.12) donne des résultats qui peuvent être interprétés différemment : une diminution ou une augmentation des flux est le résultat d'une variation en termes d'applications en pesticides ou d'une variation des conditions hydrologiques sur les deux années.



**Fig. 11 : Comparaison des flux estimés pour la période janvier – octobre en 2007 et en 2008 à l'exutoire du bassin versant de l'Orge (Athis-Mons)**



**Fig. 12 : Comparaison des flux estimés pour la période janvier – octobre en 2007 et en 2008 à l'exutoire du bassin versant de l'Yvette (Epinay sur Orge)**

Si on regarde le tableau 3, on observe que les flux de glyphosate ont diminué fortement dans les deux principales rivières. A l'exutoire de l'Orge le flux en glyphosate passe de 126,68 kg en 2007 à 50,51 kg en 2008 soit une diminution de 60%. Sur l'Yvette, une chute encore plus remarquable du flux est enregistrée (-85%). Une réduction des quantités exportées est enregistrée aussi pour son produit de dégradation, l'AMPA, avec des valeurs compris entre 38% et 48% de diminution. Le flux a diminué plus sur l'Yvette par rapport à l'Orge.

Une évolution similaire a été observée pour l'aminotriazole, avec des baisses importantes des flux sur les deux rivières. Pour les phenylurées, par contre, des augmentations élevées ont été mesurées pour l'année 2007, avec des chiffres toujours plus élevées à l'exutoire de l'Orge.

Cette variation des flux par rapport à l'année 2007 peut avoir différentes explications : évolutions hydrauliques différentes ou des changements dans les pratiques de désherbage et dans le choix des molécules.

Si on compare les volumes d'eau écoulés pendant les deux années, on constate une augmentation du 5% en volume d'eau dans l'Orge par rapport à l'année 2007. Cette augmentation est due principalement aux précipitations des mois de mars et avril 2008 qui ont été supérieures aux normales saisonnières. Par contre, pendant le printemps et surtout en juin 2008, la baisse des débits des petits cours d'eau s'est généralisée et s'est accentuée. Si on regarde l'évolution des débits au cours des deux années, on enregistre des pics de débits plus fréquents lors des premiers quatre mois de l'année 2008 par rapport à la même période en 2007.

L'augmentation importante des flux en phenylurées et la diminution du flux en glyphosate peuvent être en partie liée à ce changement hydrologique. En 2008, les événements de ruissellement plus importants ont eu lieu pendant la période d'application des phenylurées, et ce fait a été confirmé par des concentrations plus élevées dans l'Orge et dans l'Yvette.

**Tab.3 Comparaison des flux annuels estimés à la station à l'exutoire de l'Orge (Athis Mons) et à l'exutoire du bassin versant de l'Yvette (Epinay sur Orge)**

Exutoire Orge			
<i>Molécules</i>	<i>jan-oct. 2007</i>	<i>jan-oct. 2008</i>	<i>Diff. %</i>
<b>Glyphosate</b>	126,68 kg	50,51 kg	-60%
<b>AMPA</b>	121,9 kg	75,4 kg	-38%
<b>Diuron</b>	22,38 kg	42,11 kg	+88%
<b>Isoproturon</b>	2,15 kg	5,34 kg	+148%
<b>Chlortoluron</b>	2,65 kg	19,35 kg	+630%
<b>Aminotriazole</b>	38,26 kg	17,82 kg	-53%
Exutoire Yvette			
<i>Molécules</i>	<i>jan-oct. 2007</i>	<i>jan-oct. 2008</i>	<i>Diff. %</i>
<b>Glyphosate</b>	98,95 kg	15,31 kg	-85%
<b>AMPA</b>	53,4 kg	32,54 kg	-48%
<b>Diuron</b>	13,83 kg	8,86 kg	-35%
<b>Isoproturon</b>	1,1 kg	1,4 kg	+27%
<b>Chlortoluron</b>	1,43 kg	8,24 kg	+476%
<b>Aminotriazole</b>	25,2 kg	13,58 kg	-46%

Par contre, pendant les mois d'application du glyphosate, les mois de mai et juin 2007 étaient marqués par des cumuls pluviométriques excédentaires avec souvent un caractère orageux, et donc de transfert plus important par ruissellement. L'autre facteur qui a sûrement joué un rôle important dans cette variation des flux est le type de produit et la modalité d'application. D'un côté les premiers effets du plan de sensibilisation amené par l'action Phyt'Eaux Cités auprès des utilisateurs se font sentir. De « meilleures » pratiques phytosanitaires peuvent expliquer une amélioration de la qualité des cours d'eau. Si on analyse les différentes molécules, d'autres hypothèses peuvent être envisagées. Pendant l'année 2008, un important plan ministériel prévoyait l'interdiction d'appliquer le diuron à partir du 31 décembre 2008. Il se peut donc que plusieurs collectivités telles que les sociétés des transports en commun aient décidé de vider leur stocks, en appliquant préférentiellement des produits contenant du diuron plutôt que du glyphosate.

#### **4.1.4 Bilan de transfert pour l'année 2007**

A l'échelle du bassin versant de l'Orge, un bilan de transfert a été effectué avec les données sur les applications en milieu urbain et les estimations des flux (tab. 4). Ces données correspondent à des données brutes et ne sont donc que partielles. Aucune tentative d'extrapolation des données manquantes n'a été faite sur l'Orge pour l'instant.



**Tab.4 Quantités appliquées en 2007 sur le BV Orge et pourcentage des pesticides exportés**

	<b>GLYPHOSATE</b>	<b>DIURON</b>	<b>AMINOTRIAZOLE</b>
<b>Communes</b>	1268,77 kg	173,11 kg	179,15 kg
<b>SNCF</b>	273,59 kg	25,56 kg	72,24 kg
<b>RATP</b>	63 kg	0 kg	0 kg
<b>Autoroute</b>	15 kg	21 kg	0 kg
<b>Aéroport de Paris</b>	4 kg	0 kg	0 kg
<b>Conseil généraux</b>	33,4 kg	15,02 kg	0 kg
<b>Total Application</b>	1657,76 kg	234,69 kg	251,39 kg
<b>Flux annuel 2007</b>	179,5 kg	37,57 kg	37,23 kg
<b>Pourcentage exportés</b>	<b>11%</b>	<b>16%</b>	<b>15%</b>

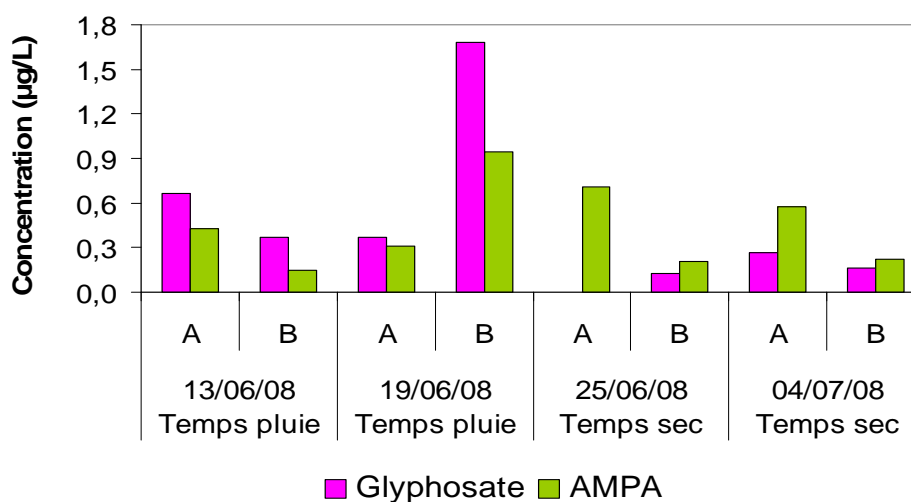
Le glyphosate a été la molécule plus appliquée sur le bassin versant de l'Orge, avec un total de 1657,76 kg recensé. Le pourcentage de glyphosate exporté atteint donc 11%. Pour ce qui concerne l'aminotriazole et le diuron, les applications ont été beaucoup moins élevées. Par contre le pourcentage de quantités exportées pour ces molécules est légèrement plus grand par rapport au glyphosate (valeurs de l'ordre de 15-16%).

#### 4.2 Résultats à l'échelle du bassin versant urbain

Les résultats sur la partie urbaine ont été collectés à partir du printemps 2008, en parallèle avec le début des applications sur la voirie et dans les espaces verts dans la partie aval de l'Orge.

##### 4.2.1 Identification des sources de contamination en milieu urbain

Deux rejets des collecteurs d'eaux pluviales ont été suivis pendant quatre campagnes (fig.13).



**Fig.13 Concentrations en glyphosate et AMPA à l'exutoire des collecteurs d'eaux pluviales A et B se jetant dans la Boële**

Pour les deux premiers prélèvements (13/06/08 et 19/06/08), effectués après des événements pluvieux, le glyphosate et l'AMPA ont été détectés dans tous les échantillons. Les concentrations en glyphosate varient entre 0,36 µg/L et 1,6 µg/L. L'AMPA aussi est aussi détecté mais à des concentrations inférieures au glyphosate (valeurs inférieures à 0,43 µg/L deux fois sur trois, pic maximum à 0,9 µg/L). Par contre, les résultats sont différents pour les échantillons collectés pendant les prélèvements de temps sec. Dans ce cas, l'AMPA présente toujours des concentrations plus élevées par rapport au glyphosate. On peut observer presque les mêmes concentrations dans les deux collecteurs en dates 25/06/08 ou du 04/07/08. Par contre le glyphosate est détecté dans trois échantillons sur quatre, à des valeurs beaucoup plus faibles que par temps de pluie (valeurs entre 0,12 µg/L et 0,26 µg/L). Cette étude nous permet donc de confirmer que les collecteurs d'eaux pluviales présents dans cette partie du bassin versant de l'Orge sont la source principale de la contamination en glyphosate et AMPA. La valeur constante d'AMPA enregistrée par temps sec et les concentrations plus faibles par temps de pluie, liée à la dilution effectuée par les eaux pluviales, nous indiquent que l'AMPA n'est pas seulement originaire de la dégradation du glyphosate. La fluctuation des concentrations en AMPA est en concordance avec les concentrations en NH<sub>4</sub>, notamment marqueur des eaux usées. Ce résultat montre la même origine domestique de l'AMPA et de l'ammonium dans les collecteurs d'eaux pluviales par temps sec.

#### 4.2.2 Etude préliminaire des collecteurs dans le bassin versant du Ru de Fleury

Une étude a été menée pour chercher à comprendre le mode de fonctionnement du réseau séparatif (Fig. 14). Bien que l'on soit en présence d'un réseau séparatif récent, on constate des connexions qui n'auraient pas lieu d'exister entre les deux types d'ouvrage. Les opérateurs du syndicat de la vallée de l'Orge nous avait prévenu de la présence de certains by-pass entre les collecteurs d'eaux pluviales (Ru de Fleury) et le collecteur d'eaux usées qui est parallèle. Afin de pouvoir quantifier les volumes d'eau échangés (et de pesticides ??) entre les deux collecteurs, on a effectué un bilan des données débitmétriques sur le collecteur.

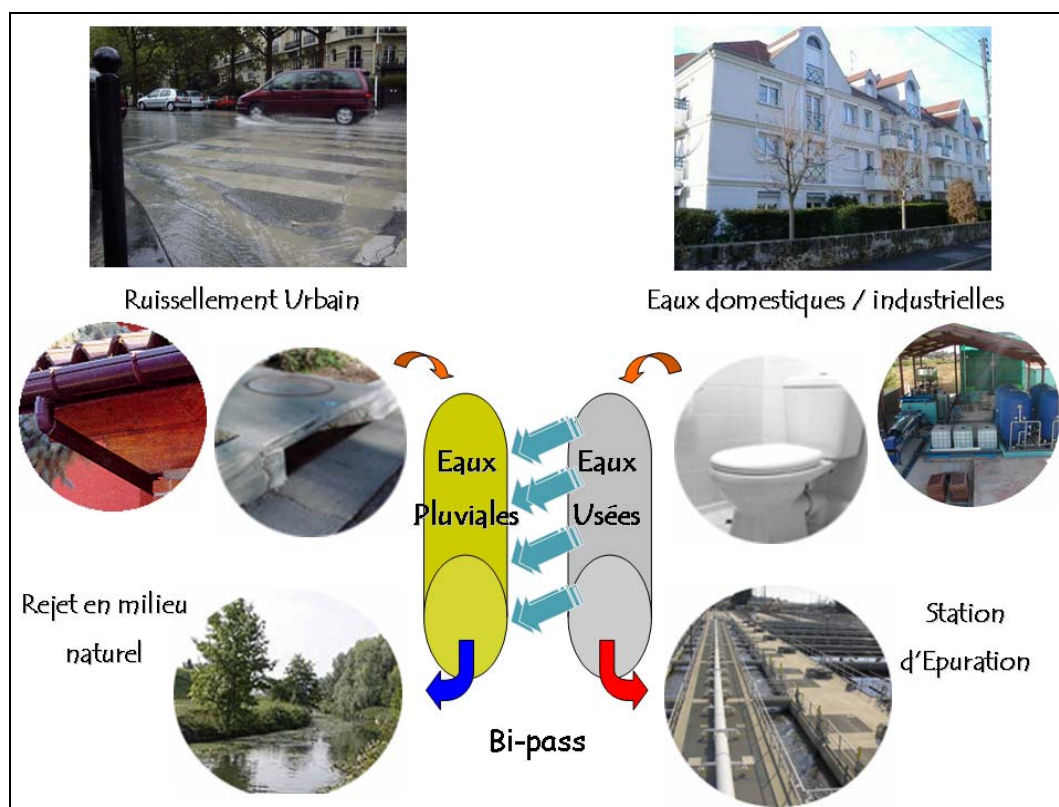
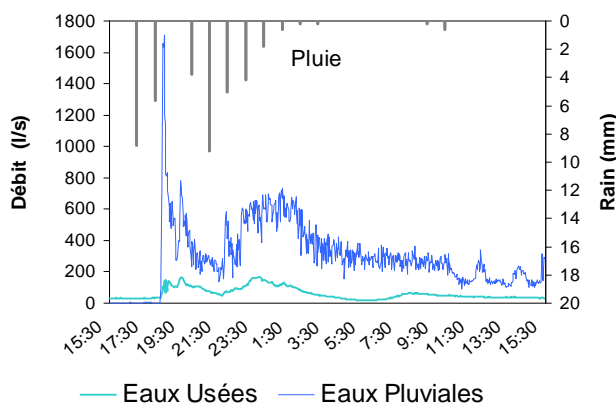


Fig.14 : Schéma explicatif du fonctionnement des échanges d'eau entre les collecteurs

Pendant les périodes de temps sec, le collecteur d'eaux pluviales du Ru de Fleury enregistre un débit de l'ordre 10 L/s. Afin de pouvoir comprendre si ce débit était seulement lié au débit de l'ancien Ru de Fleury ou s'il y avait des mauvais raccordements, des mesures en ammonium ont été effectuées. Les concentrations élevées en ammonium nous ont confirmé la présence d'anciennes antennes d'eaux usées directement branchées sur ce collecteur. Les concentrations mesurées pour l'ammonium varient entre 0,5 mg/L et 6,0 mg/L pendant la journée. Une augmentation des valeurs en ammonium est identifiée le soir et le matin, en concordance avec l'augmentation des rejets domestiques.

Parallèlement au collecteur d'eaux pluviales on a aussi un collecteur d'eaux usées. Celui-ci a un diamètre inférieur au collecteur des eaux pluviales et présente des débits de base compris 30 L/s et 60 L/s. Comme déjà remarqué dans le collecteur d'eaux pluviales, le débit varie en fonction des usages domestiques. Cette évolution du débit dans un collecteur d'eaux usées par rapport aux utilisations domestiques a été déjà montré par Ashley (1993), avec des diminutions des concentrations en ammonium et du débit la nuit et pendant la journée. Une variation en terme de dynamique mais pas en terme de volume d'eau écoulé a été enregistrée entre les jours de la semaine et le week-end.

Pendant la campagne du 14/05/2008 une étude a été menée afin de pouvoir confirmer les échanges entre les deux collecteurs (fig.15). Pendant un événement pluvieux, un pic de débit est enregistré (1750 L/s) dans le collecteur d'eaux pluviales. Au même moment, on observe une augmentation du débit dans le collecteur d'eaux usées (200 L/s).

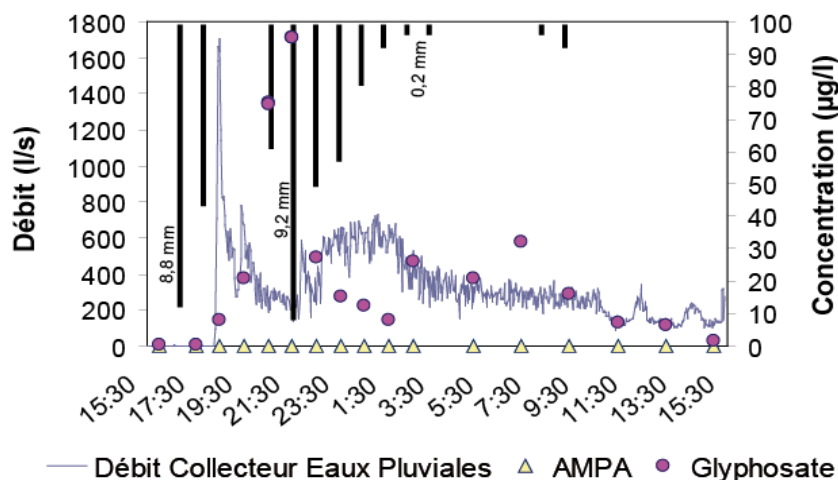


**Fig.15 Evolution des débits dans les collecteurs d'eaux pluviales et usées pendant une pluie (14/05/08)**

Une deuxième augmentation du débit dans les deux collecteurs est enregistrée entre 22h et 5h. Par contre, la dernière augmentation du débit enregistrée à 8h n'était pas liée à la pluie mais à l'augmentation usuelle à ce moment de la journée. La diminution des concentrations en ammonium confirme la présence de by-pass. Cette étude préliminaire du réseau nous donne donc deux informations importantes pour ensuite étudier les processus de transfert des pesticides dans le bassin versant du Ru de Fleury: par temps sec on aura un rejet des eaux usées en continu dans le collecteur d'eaux pluviales, par contre par temps de pluie on aura un rejet des eaux pluviales dans les eaux usées.

#### **4.2.3 Dynamique de transfert des pesticides dans le collecteur d'eaux pluviales**

Si on regarde les trois événements pluvieux majeurs survenu lors de nos campagnes, on peut avoir une première estimation de la dynamique des transferts du glyphosate et de l'AMPA dans le collecteur d'eaux pluviales. La première campagne de prélèvement a eu lieu le 14/05/2008 lors de deux événements pluvieux.

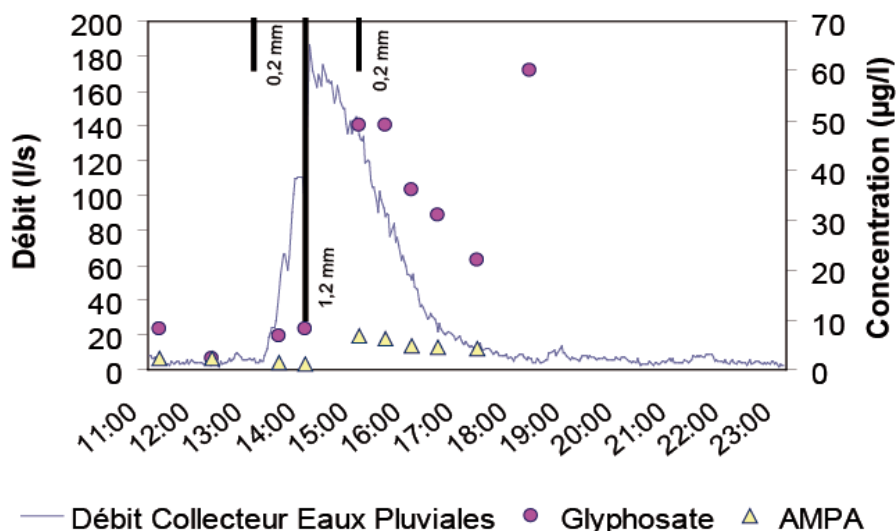


**Fig. 16 Transfert des pesticides dans les eaux pluviales (14/05/2008 - 40mm pluie)**

Tout d'abord, les quantités exportées lors du premier événement sont beaucoup plus élevées que celles des événements suivants (fig.16). L'événement pluvieux du 14 mai 2008 a été le plus élevé lors de cette étude, avec un cumul de 40 mm. Les concentrations ont atteint des valeurs 70-95 µg/L après un premier pic de débit du collecteur des eaux pluviales. Les concentrations en AMPA n'ont pas variées de la même façon que les concentrations en glyphosate. Des concentrations plus faibles (entre 0,8 µg/L et 3,5 µg/L) et moins liées aux variations du débit ont été observées. Suite à la deuxième pluie, le débit augmente à nouveau, mais cette fois plus régulièrement sans pics très élevés. Cette augmentation du débit, importante en terme de volume d'eau écoulé, n'est pas très significative pour ce qui concerne les niveaux des concentrations. Les concentrations de glyphosate restent de l'ordre de 10-30 µg/L. Par contre, le débit aura une incidence majeure sur les flux exportés.

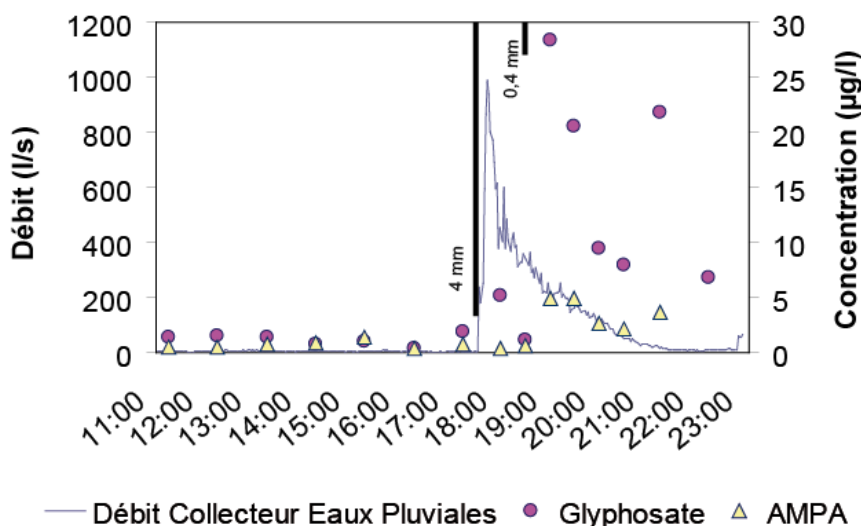
Cette différence des concentrations entre les deux événements pluvieux nous montre que la partie majeure du glyphosate est lessivée pendant la première pluie, qui tombe sur des surfaces assez sèches. En fin de campagne, à partir de 7h30 et jusqu'à la fin du prélèvement l'évolution des concentrations en glyphosate suit l'évolution décroissante du débit. Pour l'AMPA, il est intéressant de voir que l'échantillon qui présente la concentration la plus élevée pendant cette campagne est celui de 22h30 (3,54 µg/L).

La deuxième campagne de prélèvement (12/06/2008) s'est déroulée pendant un événement pluvieux faible (fig.17)



**Fig. 17 Transfert des pesticides dans le collecteur d'eaux pluviales 12/06/2008 (1,6 mm pluie)**

Pour l'événement pluvieux du 12/06/08, la quantité des précipitations a été assez faible par rapport à la pluie survenue lors de la campagne précédente. Les concentrations en glyphosate augmentent fortement après le pic de débit jusqu'à 49 µg/L. A partir de 16h, les concentrations diminuent régulièrement en fonction de la baisse du débit. Par contre le pic maximum de concentration en glyphosate (60 µg/L) est enregistré quatre heures après le pic du débit. L'AMPA ne montre jamais de pics très élevés. Par contre, en termes d'évolution des concentrations dans le temps, les deux molécules montrent un profil similaire (exclu pour les deux derniers échantillons).



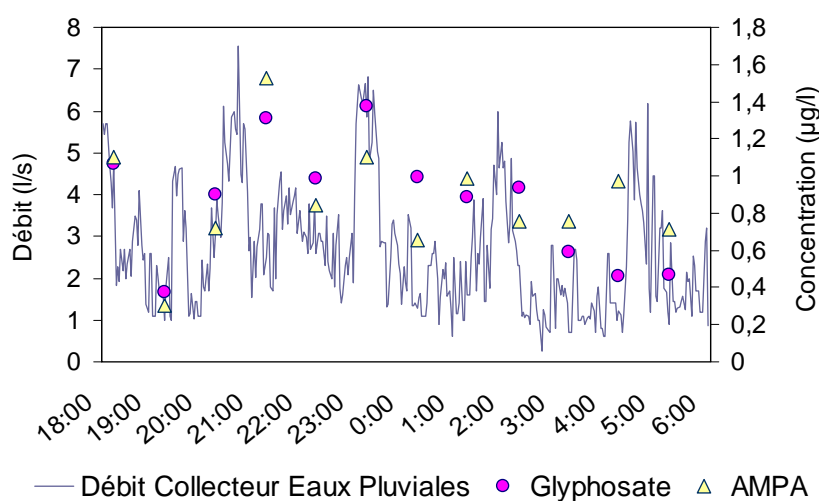
**Fig. 18 Transfert des pesticides dans le collecteur d'eaux pluviales 19/06/2008 (4,4 mm pluie)**

Dans la figure 18 on observe l'évolution des concentrations du glyphosate et de l'AMPA pour l'événement pluvieux du 19/06/08. Dans les premiers échantillons, la concentration en glyphosate est supérieure à celle de

l'AMPA. Après 14h, à partir de l'augmentation du débit due au déclenchement de la pluie, des concentrations plus élevées en AMPA ont été enregistrées. A partir de l'augmentation du débit suite au déclenchement de la pluie. Les concentrations majeures en AMPA présentes dans les échantillons collectés entre 14h30 et 16h30, dans des conditions d'écoulement normal du Ru de Fleury, confirment l'hypothèse d'une origine domestique des détergents. Les valeurs d'ammonium dans les mêmes échantillons sont élevées (9 mg/L) et chutent avec l'augmentation du débit (0,5 mg/L).

Donc pour le glyphosate, les concentrations dans les eaux pluviales sont maximales suite au premier pic d'écoulement dans le collecteur. L'observation de ces résultats montre qu'une forte pluie joue un rôle plus important en terme de quantités exportées par rapport aux concentrations. Si on compare la pluie du 14/05/08 et celle du 12/06/08 on observe une différence énorme en termes de hauteur de pluie tombée, mais pas très élevée en termes de concentrations en glyphosate. Si on compare les volumes d'eau écoulés, on constate qu'un facteur de dilution important peut être à l'origine de cette différence. L'enregistrement d'un pic de concentration en glyphosate dans des échantillons collectés deux ou trois heures après l'augmentation du débit n'a pas encore pour l'instant été expliqué. Une hypothèse pourrait être que l'eau qui draine les surfaces dans la partie amont du bassin versant nécessite un certain temps pour arriver à l'exutoire. En conséquence, lors de l'événement pluvieux du 12/06/08, les débits sont plus faibles par rapport aux débits enregistrés pendant la campagne précédente. Les vitesses de la lame d'eau sont aussi moins élevées. Cela pourrait donc expliquer pourquoi dans la campagne du 12/06/08 le deuxième pic de concentration en glyphosate est enregistré plus tard par rapport à celui enregistré pendant la campagne du 19/06/09.

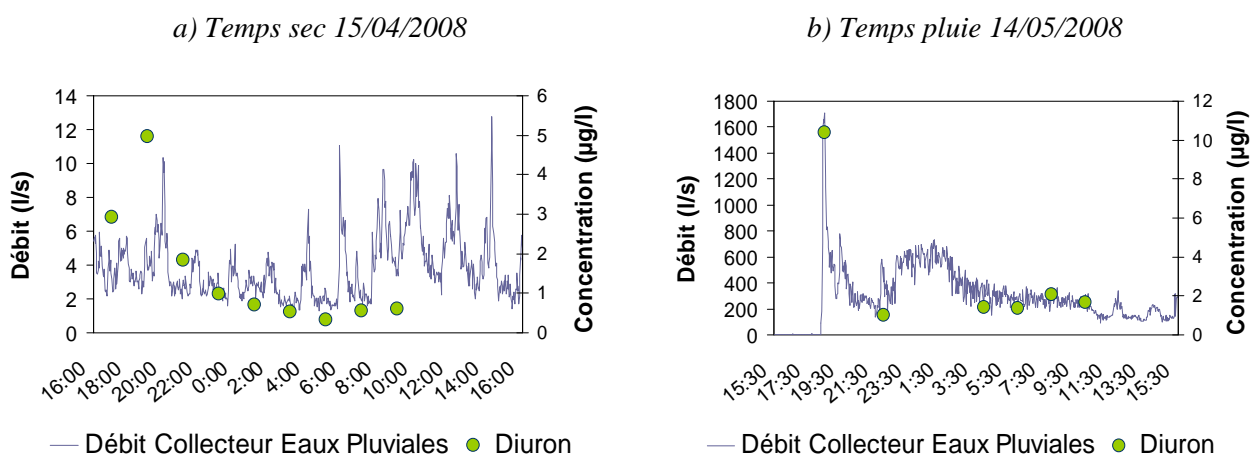
L'évolution des concentrations en glyphosate et en AMPA a été étudiée aussi pendant un temps sec pendant la période de traitement. Pendant la campagne du 24/06/08 un total de douze échantillons ont été analysés. Le glyphosate et l'AMPA ont été détectés dans chaque échantillon (fig.19).



**Fig.19 Dynamique de transfert du glyphosate et de l'AMPA dans le collecteur d'eaux pluviales par temps sec pendant la période d'épandage (campagnes du 24/06/2008)**

La moitié des échantillons présente des concentrations plus élevées en glyphosate par rapport à l'AMPA. Le glyphosate, à partir de minuit, diminue régulièrement en passant de 1,3 µg/L à 0,45 µg/L. Par contre l'AMPA montre une évolution beaucoup moins irrégulière, avec encore les deux pics majeurs de concentrations le soir (22h) et le matin (5h). L'évolution de glyphosate semble donc liée plutôt à un rejet ponctuel, par contre l'AMPA correspond au bruit de fond observé.

En ce qui concerne l'analyse des phenylurées, les analyses ont concerné le diuron, car il était le seul pesticide de cette famille censé être appliqué en milieu urbain. Il a été détecté pendant deux campagnes, celle du 15/04/2008 et celle du 14/05/2008.



**Fig. 20** *Dynamique de transfert du diuron dans le collecteur d'eaux pluviales par temps sec (a) et par temps de pluie (b).*

Dans la première campagne (fig.20a), l'évolution des concentrations ne semble pas être liée à l'évolution du débit mais plutôt à une application dans la zone de la source du Ru de Fleury. La concentration maximale atteint 4,70 µg/L, pour ensuite diminuer régulièrement jusqu'à des concentrations inférieures à la limite de détection. Il est important de voir que pendant la deuxième augmentation du débit, le diuron n'est plus détecté que dans 4 échantillons. Un effet de dilution peut être à l'origine de ce comportement. Le diuron retrouvé dans les eaux pluviales pourrait correspondre au diuron utilisé en mélange avec de l'aminotriazole par des particuliers en tant qu'herbicide défanant-débroussaillant pour le traitement des allées de parc, jardin et trottoir.

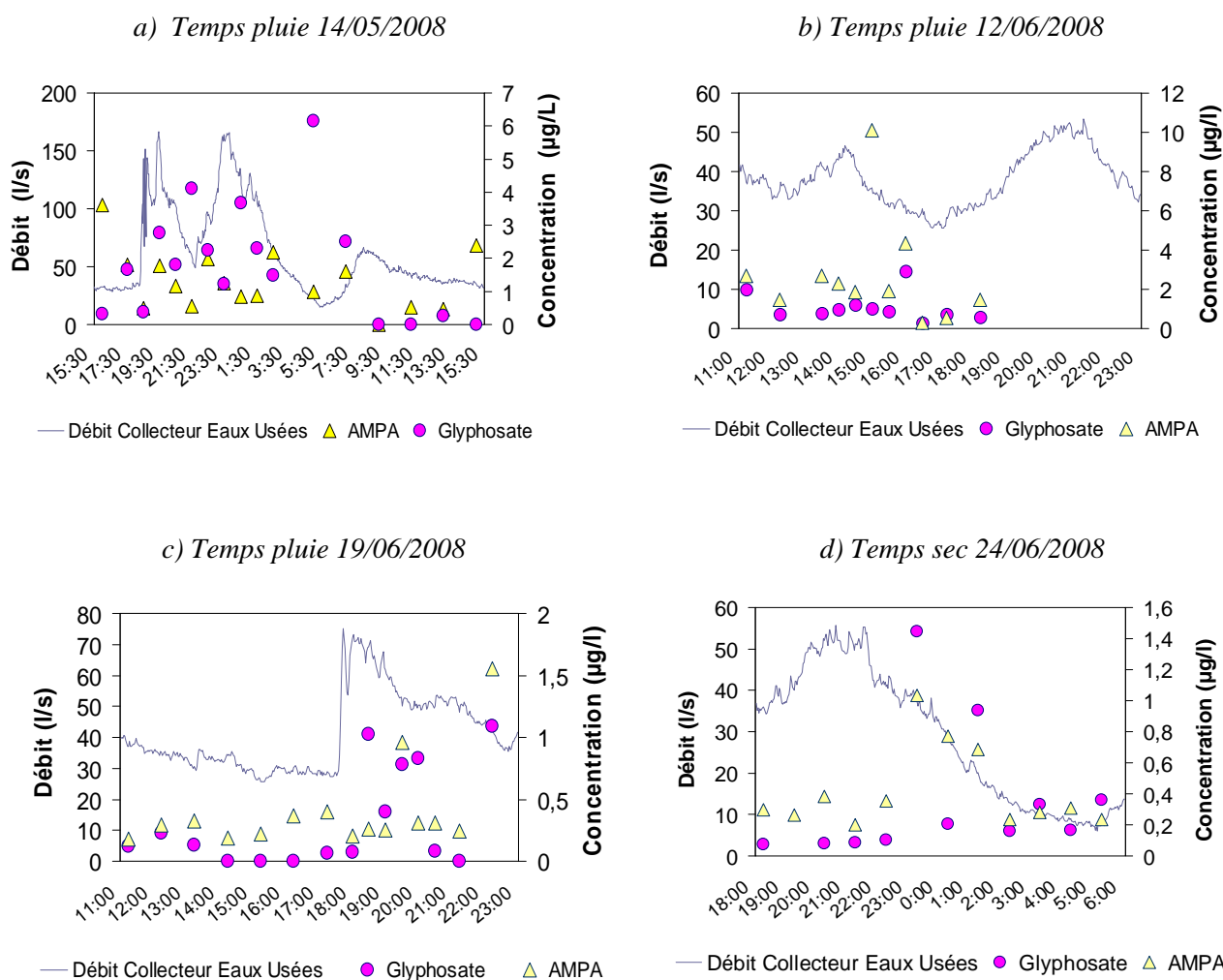
La deuxième campagne (fig.20b) a été effectuée lors de l'événement pluvieux du 14/05/08. Le diuron a été détecté dans 6 échantillons sur 12. La concentration du diuron semble être en étroite relation avec l'évolution du débit. Le pic majeur de concentration (10,3 µg/L) a été enregistré au même temps que le pic du débit. Dans les autres échantillons où le diuron a été détecté, la décroissance des concentrations est linéaire avec la décroissance du débit.

#### 4.2.5 *Dynamique de transfert dans le collecteur d'eaux usées*

Les campagnes ont été également conduites dans le collecteur d'eaux usées, essentiellement pour trois raisons :

- établir quelle pouvait être la contamination des eaux usées en pesticides
- identifier quelles pouvait être les différentes origines de l'AMPA
- confirmer l'hypothèse que les pesticides pouvaient être transférés aussi par les stations d'épuration

Voici les résultats pour trois campagnes conduites en conditions de temps de pluie et d'une campagne conduite par temps sec. Pour chaque campagne l'ammonium a également été suivi en tant que traceur des eaux usées.



**Fig.21** Dynamique de transfert des pesticides dans le collecteur d'eaux usées en différentes conditions hydrologiques.

Dans la figure 21a on peut voir que dans le cas d'une pluie considérable (dans ce cas 40mm), des débordements importants d'eaux pluviales surviennent dans les eaux usées. Dans ce cas, le débit augmente deux fois jusqu'à 150 L/s et suite à ces augmentations on enregistre des pics de concentration en glyphosate (de l'ordre de 4-6  $\mu\text{g/L}$ ). L'AMPA, par contre, avant et après la pluie, est mesuré à des concentrations plus importantes par rapport au glyphosate. Les concentrations chutent suite à l'augmentation du débit, pour ensuite augmenter à nouveau à la fin de l'événement pluvieux, quand dans le collecteur on revient à un débit normal.

Pendant la campagne du 12/06/08 (fig.21b), l'événement pluvieux n'a pas été si important pour provoquer le passage d'eaux pluviales dans le collecteur d'eaux usées. Dans ces conditions, l'AMPA est toujours détecté à des concentrations plus élevées. La concentration maximale est atteinte vers 15h, suite aux utilisations domestiques à midi.

La figure 21c montre le résultat de la campagne par temps de pluie du 19/06/2008, qui cause une augmentation du débit vers 18h. Suite au pic de débit, le glyphosate est enregistré à des concentrations majeures. Si on exclut la période dans laquelle il y a un apport d'eaux pluviales, l'AMPA présente toujours des concentrations plus élevées par rapport au glyphosate et une augmentation est encore enregistrée le soir, en lien avec des utilisations des détergents domestiques.

Pendant la campagne par temps sec (fig.21d), l'AMPA présente 8 fois sur 12 des concentrations plus élevées



que le glyphosate. Il est important de voir l'évolution de l'AMPA, qui augmente régulièrement entre 6h et 24h, pour ensuite décroître régulièrement jusqu'à 5 heures de matin. Par contre pour le glyphosate, on a un pic qui atteint 1,4 µg/L à 24h puis qui diminue et augmente irrégulièrement jusqu'à 5h du matin.

Le premier résultat important a été la détection constante de l'AMPA dans tous les échantillons récoltés et pendant toutes les campagnes à des concentrations plus élevées que la limite de détection (par temps sec et par temps de pluie pendant la période d'application). Le glyphosate a été détecté pendant toute la période d'application, par contre les phenylurées n'ont pas pu être détectés à cause du nombre élevé d'interférents dans ce type de matrice.

Si on considère les périodes avec un débit régulier dans le collecteur d'eaux usées et qu'on exclue les périodes avec des débits « anormales » (passage des volumes d'eaux pluviales vers les eaux usées), l'AMPA est toujours présent à des concentrations plus importantes que le glyphosate. Les pics majeurs de concentration ont été enregistrés pendant l'après midi (15h) et souvent le soir, après 21-22h. Le matin aussi on a des augmentations. Ces résultats peuvent être expliqués par des origines autres que seulement la dégradation du glyphosate, mais aussi par la dégradation des détergents. En conclusion, on peut affirmer que le glyphosate et l'AMPA présents dans le collecteur d'eaux usées peuvent ne pas avoir la même origine. Cette considération est liée au fait que l'AMPA est constamment détectée même si le glyphosate ne l'est pas. De plus, des augmentations de la concentration en AMPA sont enregistrées dans toutes les campagnes en concordance avec des activités domestiques (matin, début après-midi et soirée).

Les mesures en ammonium confirment ces résultats et supportent nos hypothèses. D'un côté, les diminutions en ammonium enregistrées dans le collecteur d'eaux usées apparaissent en concomitance avec le déversement des eaux pluviales. De plus, l'évolution des concentrations en ammonium dans les eaux usées est assez proche du comportement de l'AMPA, confirmant la même origine.

#### ***4.2.6 Répartition des flux en glyphosate et AMPA dans les deux collecteurs***

Une estimation des flux a été effectuée sur la période d'échantillonnage pour chaque campagne. Ces calculs nous ont fournis des valeurs concernant les quantités exportées vers le cours d'eau pendant chaque événement pluvieux. On a donc pu estimer quelle était la répartition entre glyphosate et AMPA dans les deux collecteurs.

Pour ce qui concerne le collecteur d'eaux pluviales, les flux en glyphosate hors traitement étaient nulles ou pas très élevés. Dans ce cas, les flux en AMPA étaient largement supérieurs. Par contre, si on considère les flux estimés pendant les événements pluvieux, les flux en glyphosate représentent plus de 80-90% des flux totaux par rapport à l'AMPA. La pluie a donc un impact extrêmement important sur les quantités de glyphosate exportées vers la Boële dans le collecteur d'eaux usées. Les flux en AMPA dans le collecteur d'eaux pluviales sont très faibles pendant les événements pluvieux. Par contre par temps sec, ils sont toujours majeurs.

**Tab.5 Répartition glyphosate/AMPA dans les deux collecteurs**

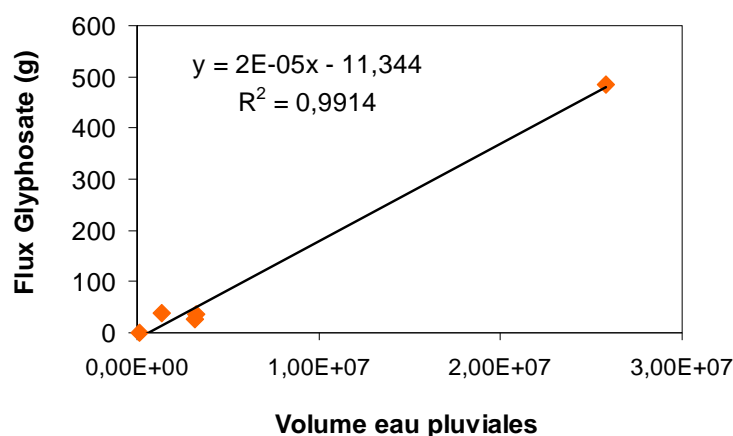
mm pluie	EP		EU		Répartition Glyphosate		Répartition AMPA		
	Glyphosate	AMPA	Glyphosate	AMPA	EU	EP	EU	EP	
15/04*	0	0%	100%	/	/	/	/	/	/
23/05*	0	19%	81%	/	/	/	/	/	/
14/05	40	92%	8%	59%	41%	2%	98%	14%	86%
12/06	1,6	88%	12%	29%	71%	4%	96%	43%	53%
19/06	4,4	83%	17%	45%	55%	2%	98%	9%	91%
24/06	0	41%	59%	41%	59%	79%	21%	83%	17%
02/07	3,8	79%	21%	21%	79%	21%	79%	79%	21%

\*période hors traitement

Si on observe le tableau 5 on peut constater qu'il y a des différences de comportement entre le glyphosate et l'AMPA. Par exemple, dans le collecteur d'eaux pluviales, si on compare les quantités exportées pendant les cinq campagnes conduites en parallèle dans les deux collecteurs, on voit que le flux du glyphosate est 5 fois plus important que le flux en AMPA pendant les événements pluvieux. Par contre le flux par temps sec est essentiellement constitué par de l'AMPA.

La majorité du glyphosate est donc transféré par le collecteur d'eaux pluviales. Par contre, le comportement de l'AMPA est assez irrégulier ; ceci peut être lié au fait que pendant la période de traitement cette molécule peut avoir une double origine.

Les quantités exportées en glyphosate pendant les événements pluvieux semblent être en relation avec les conditions hydrologiques, en particulier avec les volumes d'eau écoulés pendant les événements pluvieux. (fig.22).



**Fig.22 Relation entre le flux de glyphosate et le volume d'eau écoulé dans le collecteur d'eaux pluviales**

Des mesures supplémentaires avec des conditions hydrologiques différentes pourraient confirmer ce résultat.

#### **4.2.7 Quantités exportées dans le collecteur d'eaux pluviales**

Afin de calculer les coefficients d'exportation du glyphosate sur le bassin versant du Ru de Fleury, nous avons comparé les apports et les quantités exportées. Les apports étaient fournis par la mairie de Sainte Geneviève des Bois et les flux ont été estimés sur 24h. Deux applications en glyphosate ont été effectuées sur le bassin versant les 13-14/05/2008 et le 02/07/2008.

Pour la première campagne, les applicateurs ont épandu le produit Missile JTP ayant comme matière active le glyphosate (concentration 360 g/L). Les quantités appliquées ont été de 4685 g. L'application a été effectuée le matin. L'après midi et le soir deux événements pluvieux se sont produits avec une quantité totale de 40 mm de pluie. Le flux total en glyphosate estimé à partir du déclenchement de la pluie et pour 24h suivantes a été de 484 g. Le glyphosate est donc exporté à environ 10% des quantités appliquées.

Pour la deuxième campagne, les applicateurs ont épandu le produit Round Up (glyphosate à une concentration de 450 g/L). Les quantités appliquées ont été de 72 g. L'application a été effectuée le matin. En début d'après midi, un événement pluvieux s'est produit avec une quantité totale de 3,8 mm de pluie. Le flux total en glyphosate estimé à partir du déclenchement de la pluie et pour les 24h suivantes a été de 31 g. Le glyphosate est donc exporté à environ 43% des quantités appliquées. La première pluie est tombée après quatorze jours de sécheresse et la deuxième après douze jours sans pluie. La différence entre les deux coefficients est probablement liée à l'agenda des applications. La pluie du 14/05/2008 a eu lieu après le premier épandage saisonnier et donc avec une forte rétention de la part des herbes. Le deuxième a eu lieu presque deux mois après le début des applications et quand un flux de base en glyphosate avait été observé même par temps sec.

## **5 Conclusion**

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

- Les calculs des flux pour les années 2007 – 2008 ont montré que les applications non-agricoles sur l'ensemble du bassin versant de l'Orge sont principalement responsables de la mauvaise qualité des eaux de surface. En particulier pour le glyphosate, utilisé en milieu agricole ainsi qu'en milieu urbain, le flux à l'exutoire est 100 fois plus important qu'à l'amont.
- Un premier bilan partiel entre application en pesticides et quantités exportées a montré des coefficients de transfert compris entre 10% et 16% pour le glyphosate, le diuron et l'aminotriazole à l'échelle de l'Orge.
- Une amélioration de la qualité des eaux de surface pendant l'année 2008 a été enregistrée. Les flux des principaux contaminants ont diminué (glyphosate et aminotriazole), soit du fait d'une meilleure pratique de désherbage mise en place par les utilisateurs suite à la mobilisation du programme Phyt'Eaux Cités, soit du fait des différentes conditions hydrologiques qui ont moins influencées le transfert par ruissellement, soit par un changement des pratiques phytosanitaires (autres molécules utilisées).
- Le ruissellement des surfaces imperméables en milieu urbain a été identifié comme la principale voie de transfert du glyphosate. Les analyses montrent aussi une meilleure disponibilité du glyphosate à être transféré par le ruissellement par rapport à son produit de dégradation l'AMPA.
- Les collecteurs d'eaux pluviales ont été identifiés comme la source principale de contamination par le glyphosate de la Boële et de l'Orge dans la partie urbaine. Le glyphosate est donc transféré dans les eaux de surface principalement par les eaux pluviales, par contre l'AMPA par les eaux usées (rejet des stations d'épuration).

- Une fonction linéaire peut être établie entre les quantités de glyphosate transférées dans le collecteur d'eaux pluviales et les volumes d'eaux écoulées.
- L'origine de l'AMPA n'a pas pu être complètement démontrée, mais les résultats obtenus en cours de l'année 2008 montrent qu'en milieu urbain le produit peut être plus lié à la dégradation des détergents qu'à la dégradation du glyphosate.

## 6 Perspectives

Bien que la grande partie du travail en 2009 sur la thématique pesticide concerne essentiellement la partie agricole, certaines actions seront également conduites en milieu urbain pour pouvoir confirmer et décrire plus en détail les résultats obtenus pendant l'année 2008. Le travail sera réparti de la façon suivante :

- Une première phase consistera à collecter des informations complémentaires sur les pratiques du désherbage des collectivités. Les communes seront donc sollicitées pour nous fournir les données sur les applications. D'une autre côté, dans le cadre du programme Phyt'Eaux Cités, des audits seront conduites auprès des communes signataires de la charte.
- une seconde phase correspondant à la poursuite de la caractérisation de l'origine de l'AMPA. Afin d'affiner les hypothèses émises dans la première phase, des études complémentaires sur le terrain et au laboratoire sur la dégradation des phosphonate et du glyphosate sont prévus. Cette études nous permettra de quantifier quelle proportion provient des phosphonate et quelle du glyphosate dans le deux collecteurs.
- une troisième phase concerne la prise en compte de l'adsorption sur les MES du glyphosate. Grâce aux ajustements de la méthode réalisés lors du premier volet de l'étude, nous prendrons en compte la phase particulaire, pour estimer le niveau de contamination global des eaux de surface. En effet, le transport de glyphosate peut être fortement associé aux MES au moment des épisodes de ruissellement et induit donc que les mesures réalisées jusqu'à présent par les réseaux de mesure sous estiment très largement les concentrations dans les cours d'eau.
- une quatrième phase prévoit aussi une étude couplé Seine / Orge afin de pouvoir estimer les différents niveaux de concentrations de pesticides et le rapport de contamination entre les deux rivières.

## 7 Bibliographie

AFNOR Association Française de Normalisation (1979) Recueil de Normes Françaises. Eau, Méthodes d'Essai, 1. Agence Française de Normalisation, Paris. Nitrites Norme T 90-013; Ammonium Norme T 90-015.

Ashley, R.M. (1993) Sediment behaviour in combined sewers, part 1. Report on a Programme of Research for WRc, Wastewater Technology Centre. Dundee Institute of Technology, Dundee, UK, 1-59.

Baylis A.D. (2000) Why glyphosate is a global herbicide: strengths, weaknesses and prospects. *Pest Manag Sci*; 56: 299-308

Blanchoud H., Moreau-Guigon E., Farrugia F., Chevreuil M. and Mouchel J.M. (2007) Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed - *Science of The Total Environment*, 375, 168-179

Blanchoud H., Farrugia F., Mouchel J.M. (2004) Pesticide uses and transfers in urbanised catchments - *Chemosphere*; 55:905-13

- Blanchoud H. (2001) Apports et transfert de pesticides en milieux agricole et urbain dans le bassin versant de la Marne : vers une évaluation globale - Thèse: Sciences et techniques de l'environnement, Paris: Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 87 pp.
- Botta F., Moreau-Guigon E., Lavison G., Reynis E., Fauchon N., Guery B., Blanchoud H. et Chevreuil M. (2007) Etude de la contamination en pesticides dans le bassin versant de l'Orge : prise en compte du ruissellement. Rapport d'activité PIREN Seine 2007, 23 pp.
- Botta F., Moreau-Guigon E., Lavison G., Reynis E., Fauchon N., Guery B., Moreau-Guigon E., Chevreuil M. et Blanchoud H. (2008a) Contamination du bassin versant de l'Orge (Ile de France) par les pesticides : impact des usages urbains et des rejets de temps de pluie - 38ème Congrès Français des Pesticides 21-23 Mai 2008, Brest, (France), présentation orale.
- Botta F., Lavison G., Couturier G., Fauchon N., Guery B., Moreau-Guigon E., Chevreuil M. et Blanchoud H. (2008b) Impact of urban uses of pesticides (glyphosate and phenylurea herbicides) and rainfall discharges from storm sewer. 5th European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment and the 11th Symposium on Chemistry and Fate of Modern Pesticides 22nd-25th 2008 October, Marseille (France), présentation orale.
- DIREN Ile de France (2006) Info phytos n°4 octobre 2005. <http://www.ile-de-france.ecologie.gouv.fr/docenconsult/phyto/infophyto4.pdf>
- Eriksson, E., Baun, A., Mikkelsen, P.S. and Ledin, A. (2007) Risk assessment of xenobiotics in stormwater discharged to Harrestrup Å, Denmark. *Desalination* 215(1-3), 187-197.
- European Community Council (1998) L330, 32-5498/83 EEC Directive concerning the quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Communities.
- Fauchon N. and Lecomte T. (2007) Contamination des eaux de surface par les pesticides dans le périmètre de Phyt'Eaux Cités. Rapport Veolia Eau Janvier-Juin 2007, 77 pp.
- Fauchon N. and Lecomte T. (2008) Contamination des eaux de surface par les pesticides dans le périmètre de Phyt'Eaux Cités. Rapport Veolia Eau Juillet 2007-Juin 2008, 73 pp.
- Forlani G, Mangiacalli A, Nielsen E, Suardi CM. (1999) Degradation of the phosphonate herbicide glyphosate in soil: evidence for a possible involvement of unculturable microorganism - *Soil Biol Biochem*; 31:991– 997
- Gerecke, C., Schärer, M., Singer, H., Müller, S.R., Schwarzenbach, R.P., Sägesser, M., Ochsenbein, U. and Popow, G. (2002) Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: Pesticide load through waste water treatment plants – current situation and reduction potential. *Chemosphere* 48, 307–15.
- Guery B., Simoens C, Hamelet D. (2008) Phyt'eaux cités : un programme d'aide aux collectivités pour limiter l'emploi des produits phytosanitaires sur les bassins de la Seine, l'Orge et l'Yvette de 2007 à 2010 - Bilan annuel 2008, 40 pp.
- Kolpin D. W., E.M. Thurman, E.A. Lee, M.T. Meyer, E.T. Furlong and S.T. Glassmeyer (2006) Urban contributions of glyphosate and its degradate AMPA to streams in the United States - *Science of The Total Environment*, 354, 2-3, 191-197
- Hamelet D. (2007) Etat initial des pratiques phytosanitaires des applicateurs non agricole du périmètre d'action de Phyt'Eaux Cités – ASCONIT, 95 pp.
- Lee, J.H. and Bang, K.W. (2000) Characterization of urban stormwater runoff. *Water Research* 34, 1773-1780.

- Luijendijk, C.D., Beltman, W.H.J. and Wolters, M.F. (2003) Measures to reduce glyphosate runoff from hard surface: 1. effects on a bufferzone around the drain. Wageningen PLANT Reseach International, (Note Plant Research International 269), 26.
- Luijendijk C.D., Beltman W.H.J., Smidt R.A., Pas L.J.T. and Van der Kempenaar C. (2005) Measures to reduce glyphosate runoff from hard surfaces. 2: effect of time interval between application and first precipitation rain. Wageningen PLANT Reseach International, (Note Plant Research International 353), 24.
- Müller, K., Bach, M., Hartmann, H., Spiteller, M. and Frede, G. (2002) Point- and nonpoint- source pesticide contamination in the Zwester Ohm catchment, Germany. *Journal of Environmental Quality* 31, 309-318.
- Nitschke, L. and Schussler, W. (1998) Surface water pollution by herbicides from effluent of waste water treatment plants. *Chemosphere* 36, 35-41.
- Ramwell, C.T. and Hollis, J.M., (2003) Herbicide dissipation on concrete and asphalt. In: *Abstract Book of International Symposium on Non-Agricultural Use of Pesticides, Environmental Issues and alternatives*, May 7–9 2003, Copenhagen. The Royal Veterinary and Agricultural University, Copenhagen, DK, 2003, 39 pp.
- Rubio F., Velduis LJ, Clegg BS, Fleeker JR, Hall JC. (2003) Comparison of a direct ELISA and an HPLC method for glyphosate determinations in water - *J Agric Food Chem*; 51:691– 6.
- Rueppel ML, Brightwell BB, Schaefer J, Marvel TT. (1977) Metabolism and degradation of glyphosate in soil and water - *J Agric Food Chem*; 25:517– 28.
- Skark C., Zullei-Seibert N, Schottler U, Schlett C. (1998) The occurrence of glyphosate in surface water - *Int J Environ Anal Chem.* 70:93– 104.
- Woodburn A. (2000), Glyphosate: production, pricing and use worldwide. *Pest Manag Sci*; 56:309–12.

## 8 Remerciements

Nous tenons à remercier M. Gall pour nous avoir permis d'avoir un suivi des applications dans le périmètre de Sainte Geneviève des Bois. Nous remercions enfin le SIVOA pour les données de débitmétriques collectées dans les collecteurs. On remercie également Météo France pour nous avoir fournis les données pluviométriques. L'aide d'Aurélien Baro et Marie Silvestre nous a été précieuse pour la partie cartographique de l'étude.