

Impact de l'opération Phyt'Eaux Cités de réduction de l'usage de pesticides en milieu urbain : influence sur la qualité de l'Orge

H. Blanchoud¹, F. Botta¹, G. Lavison-Bompard², N. Fauchon³, B. Guery⁴, X. Morvan⁵ et G. Couturier²

¹ EPHE- UMR Sisyphe, 4, place Jussieu, BC105, 75252 Paris cedex 5

² EAU DE PARIS, 33 avenue Jean Jaures, 94200 Ivry sur Seine

³ VEOLIA EAU - Banlieue de Paris, 6 Esplanade Charles de Gaulle, 92751 Nanterre

⁴ SEDIF, 14 rue Saint-Benoît, 75006 Paris, France

⁵ GEGENA, Univ. Reims Champagne Ardenne, 2 esplanade Roland Garros 51100 Reims

* helene.blanchoud@upmc.fr

1 Les pesticides : un contexte délicat

Les produits phytosanitaires, ou pesticides, ont essentiellement pour objet de lutter contre les bioagresseurs des cultures (tels que les adventices, ravageurs, maladies), et ainsi de sécuriser les rendements agricoles. C'est en partie grâce au recours aux intrants (pesticides, engrais de synthèse, etc.) que l'agriculture des pays développés a permis d'atteindre au XXe siècle des objectifs de sécurité alimentaire et sanitaire des aliments.

L'intensification des cultures a engendré la diversification des pesticides mis sur le marché. De plus en plus spécifiques et toxiques à des doses infimes, ces produits appelés aussi produits phytosanitaires ou phytopharmaceutiques n'en restent pas moins préoccupants. Ils font partie des rares produits à être intentionnellement dispersés dans l'environnement pour la protection des cultures, l'entretien des voiries ou l'esthétique paysagère.

Par manque de connaissance des effets réels sur la santé et l'environnement, les premières normes ont été établies selon les limites de quantification des principales matières actives sur les appareils chromatographiques. Cette norme concernant l'eau potable a souvent servi de référence pour qualifier l'état chimique des cours d'eau sans pour autant représenter un risque réel. Afin de répondre rapidement à l'inquiétude sociétale sur le sujet de la contamination par les pesticides, des molécules les plus fréquemment détectées dans les eaux ont été interdites. Parallèlement, des indices de qualité des eaux ont été mis en place afin d'établir de nouvelles normes répondant au mieux à la protection de la ressource en eau.

Les grilles de qualité du SEQ-eau initialement réalisées dans ce but sont maintenant abandonnées pour laisser la place aux Normes de Qualité Environnementale (NQE). Les NQE sont définies pour chaque substance pour les polluants prioritaires et dangereux. Elles sont basées sur le risque écologique pour l'évaluation des cours d'eau au regard de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). Ces normes portent sur deux critères : soit sur la moyenne annuelle (appliquée pour 5 pesticides), soit sur la moyenne annuelle et la concentration maximale lors d'un prélèvement (appliquée pour 13 pesticides). Ainsi, en France, seules 17 stations ne répondraient pas aux normes NQE pour les pesticides dont 11 dans le bassin Seine Normandie. L'Orge fait partie de ces stations. Selon le rapport DIREN IDF paru en décembre 2006, la qualité des eaux superficielles de l'Orge est considérée comme médiocre à moyenne (DIREN IdF, 2006), avec des points de mauvaise qualité en particulier en milieu urbain où le ruissellement superficiel est plus important. Le diuron (utilisé pour entretenir la voirie) a été la substance la plus fréquemment détectée dans l'Orge, avec le glyphosate et l'AMPA. L'atrazine et son principal produit de dégradation (DEA) subsistent dans le milieu, même après leur interdiction en 2003.

2 Le cas particulier du milieu urbain

Les milieux les plus sensibles à la contamination par les pesticides sont les cours d'eau, les eaux souterraines et les sols. Des études récentes ont montré que l'étude de la contamination par les pesticides doit être élargie à d'autres sites, comme les collecteurs d'eaux pluviales et usées et les stations d'épuration. Les voies de transfert en milieu urbain se font principalement par ruissellement vers les eaux de surface (Figure 1).

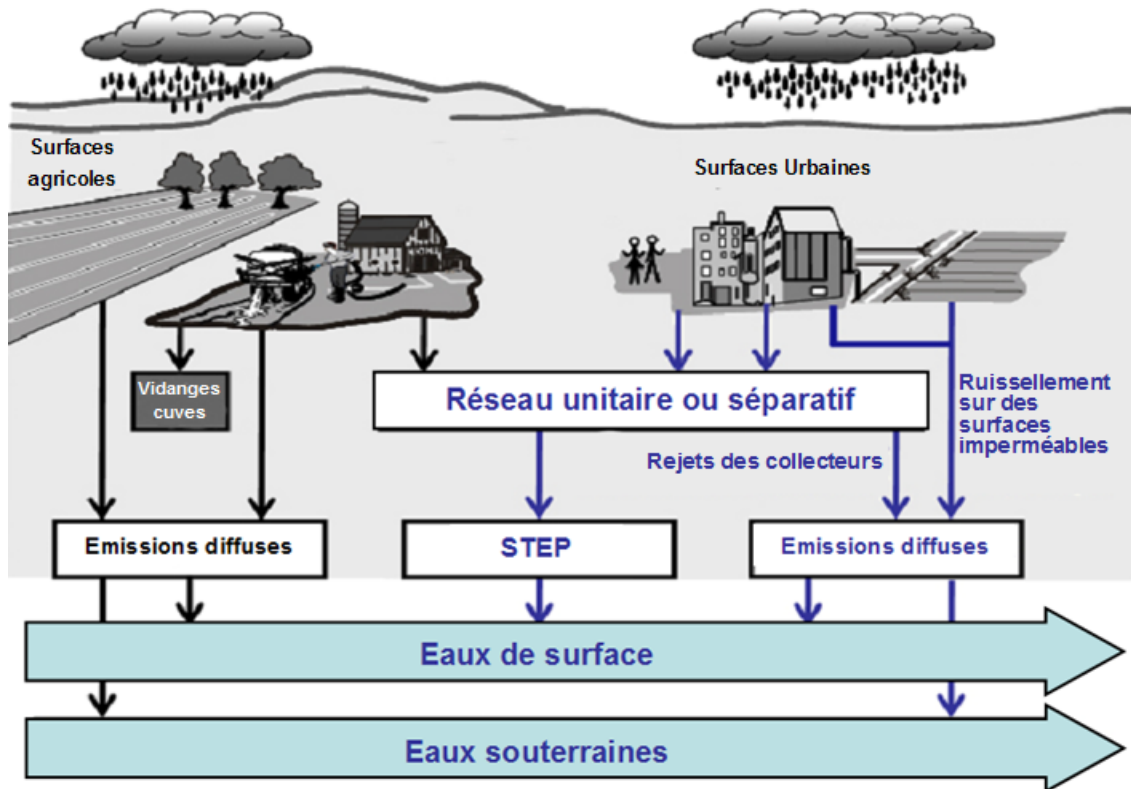


Figure 1 : Principales voies du transfert des pesticides vers les eaux superficielles
(source : Gerecke et al., 2002)

En milieu urbain, l'application d'herbicides sur des routes, sur des voies ferrées où sur des trottoirs proches d'un point d'eau ou d'un collecteur d'eau augmentent fortement le risque de contamination des rivières. Les eaux de surface restent le milieu le plus contaminé : en 2005, selon le rapport IFEN (2007), sur l'ensemble des substances recherchées, un total de 91 % des points quantifiés présentent au moins une fois des pesticides. 36 % des points de mesure en eau de surface ont une qualité estimée être variante de « moyenne à mauvaise ». En focalisant notre recherche sur la contamination des rivières franciliennes, entre septembre 2006 et août 2007, nous avons constaté que la situation est préoccupante : 38 points de captage rentrent dans la catégorie « mauvaise qualité », 16 points ayant une « qualité médiocre », 37 points dans la catégorie « qualité moyenne » et seulement 12 points sont considérés avec une eau « de bonne qualité » (Fabry, 2008). Les molécules les plus détectées sont l'AMPA, l'atrazine, le diuron et le glyphosate.

Ainsi, si les actions de diminution du transfert des pesticides en milieu agricole semblent difficiles à mettre en place et entraînent une efficacité peu satisfaisante, il semble au contraire qu'en milieu urbain, des actions de prévention et de formation des applicateurs soient envisageables pour améliorer la qualité des eaux de surface. C'est pourquoi sur la période 2007-2010, sur le bassin versant de l'Orge, les équipes du PIREN Seine se sont associées au programme d'action Phyt'Eaux Cités pour évaluer (i) l'origine urbaine des pesticides, (ii) définir la contribution du milieu urbain et les voies de transfert des pesticides sur le bassin versant et (iii) évaluer l'impact du programme d'action sur la qualité de l'Orge. Une première synthèse sur les points (i) et (ii) a déjà été présentée (Botta *et al.*, 2010) et ce travail a fait l'objet d'une thèse soutenue en 2010 (Botta, 2010).

3 Le programme Phyt'Eaux Cités

Phyt'Eaux Cités est un programme de prévention et de sensibilisation dont l'objectif est de limiter l'utilisation des pesticides par les utilisateurs urbains. Son territoire s'étend sur un périmètre d'urbanisation dense en amont des principales prises d'eau situées sur la Seine. (Figure 2).

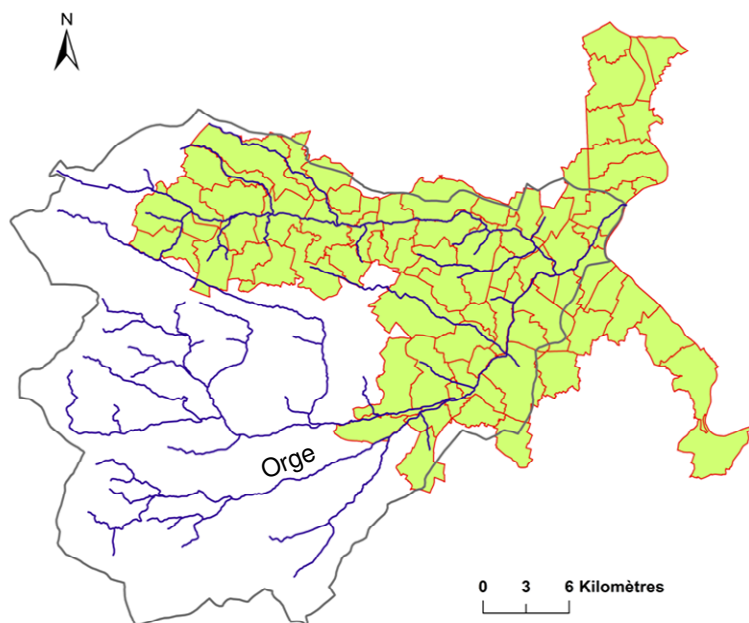


Figure 2 : Périmètre d'action du programme Phyt'Eaux Cités

Pour estimer un bilan de transfert sur l'ensemble du bassin versant de l'Orge, plusieurs enquêtes ont été effectuées. A l'échelle du bassin versant de l'Orge, la quantité et la diversité de matières actives apportées dépendent à la fois des pratiques phytosanitaires (ou programmes de traitement) sur des espaces en milieu urbain ou sur des parcelles agricoles. Les principaux utilisateurs sur le secteur urbain de l'Orge sont les collectivités, SNCF, RATP, les golfs, les autoroutes, les Conseils Généraux et Aéroport de Paris. L'enquête a permis de recenser, avant le commencement de l'action, quels étaient les types et quantités des produits achetés, les outils nécessaires pour le traitement, le mode de gestion de l'application et les méthodes de traitement, et surtout d'estimer les utilisateurs contribuant le plus à la pollution par les pesticides (Hamelet, 2007).

Les échantillonnages ont été effectués à quatre stations de mesure des eaux superficielles : Sermaise, Athis-Mons, Chevreuse et Epinay-sur-Orge. Deux stations sont situées sur l'Yvette et deux sur l'Orge. Les stations de Chevreuse et Sermaise ont été choisies car elles se trouvent en tête du bassin et en milieu plus agricole. Les stations d'Epinay-sur-Orge et d'Athis-Mons par contre, sont localisées à l'exutoire des deux principales rivières situées en milieu urbain.

Les campagnes ont été toutes conduites depuis janvier 2007 selon le protocole d'échantillonnage suivant :

- un inventaire large (début de mois) a été réalisé mensuellement pour les deux années aux quatre stations (total de 24 échantillons). Le programme de prélèvements, établi à l'avance, était systématique et ne prenait pas en compte les conditions hydrologiques ou les pratiques phytosanitaires sur les bassins. Les prélèvements ont été effectués par la société ASPECT ;
- un suivi spécifique complémentaire a été conduit mensuellement (fin de mois), portant sur un ensemble de 42 substances incluant les principaux contaminants (Glyphosate, AMPA, Diuron, Aminotriazole, etc...) (total de 24 échantillons). Les prélèvements ont été effectués par la société ASPECT ;
- un suivi ponctuel par temps de pluie a été également mis en œuvre pour ces mêmes dernières substances en 2007 et 2008 (total de 24 échantillons). Les prélèvements bimensuels ont été effectués par la société Veolia Eau.

4 Les études complémentaires du PIREN Seine

La figure suivante (Figure 3) permet d’avoir un récapitulatif de l’origine des données exploitées au cours de l’année 2009, collectées sur différents sites à partir du début de la phase V du PIREN Seine (janvier 2007 – aout 2009).

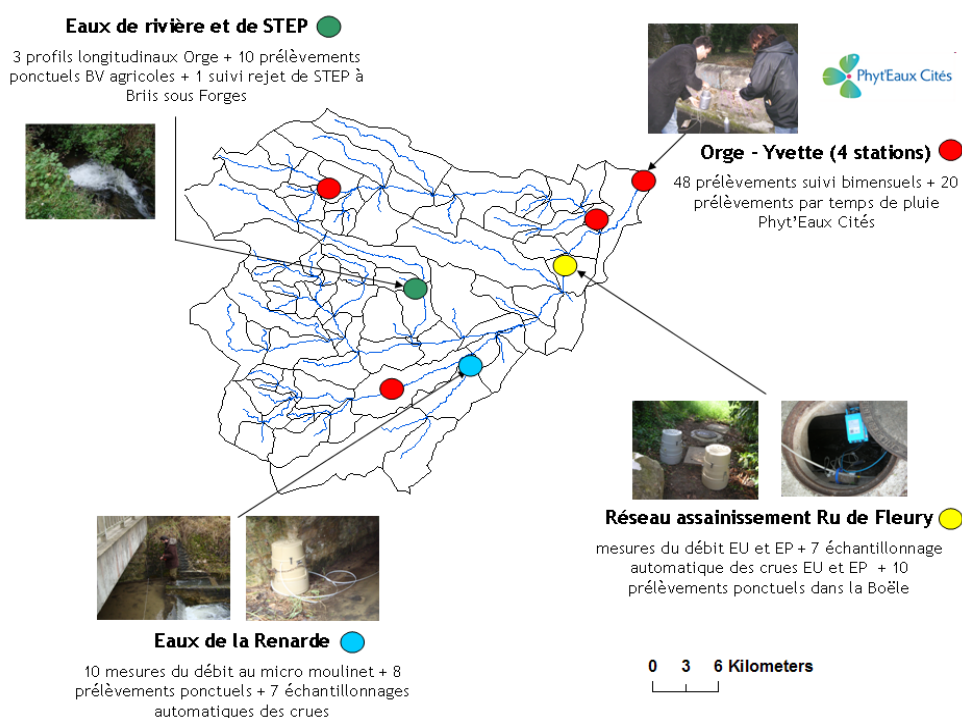


Figure 3 : Schéma récapitulatif des mesures et prélèvements réalisés sur le bassin versant de l’Orge (source données cartographiques : IGN)

Au cours des trois premières années de travail sur le site atelier de l’Orge, les conclusions étaient les suivantes :

- L’analyse statistique a permis d’attester de l’origine urbaine de la contamination en glyphosate, aminotriazole et diuron. L’AMPA semble dériver essentiellement du glyphosate en milieu agricole, mais à l’aval, son rapport avec le glyphosate est moins marqué ; il y aurait donc une autre source (domestique) de l’AMPA. L’analyse nous a permis de confirmer l’origine agricole du chlortoluron et de l’isoproturon, tandis que pour le mécoprop, l’origine agricole en amont semble démontrée et en aval, l’impact des utilisations en milieu urbain est visible.
- Le flux annuel dans l’Orge semble constitué donc pour 11.3 kg de glyphosate et pour 14.8 kg d’AMPA provenant de la partie agricole, avec essentiellement de l’AMPA originaire de la dégradation du glyphosate. Les apports des STEP en amont de l’Orge vers la rivière sont de 5.3 kg pour le glyphosate et de 9.6 kg pour l’AMPA. Les eaux pluviales apportent 90 kg par an de glyphosate et 26.2 kg d’AMPA à l’Orge. Les by-pass semblent fortement contribuer au flux en glyphosate mais très peu à celui de l’AMPA. Ce résultat montre qu’une grande partie du glyphosate rejoint les eaux usées pendant les événements pluvieux et justifie la présence de cette molécule dans les eaux usées. D’autre part, l’apport faible en AMPA des by-pass confirme la présence dans les eaux usées d’AMPA provenant de la dégradation de glyphosate.
- Les apports au flux total dans l’Orge sont donc constitués pour 90 % de glyphosate et pour 71 % de l’AMPA d’origine urbaine. Le glyphosate provient donc presque exclusivement des collecteurs d’eaux pluviales. Par contre l’AMPA provenant des rejets de STEP constitue presque un quart des apports urbains. La proportion d’AMPA provenant des eaux usées et donc de la dégradation des phosphonates pourrait donc être estimé à environ 20% de l’AMPA mesuré dans le cours d’eau. En ce qui concerne le glyphosate, la somme des apports de la partie agricole et de la partie urbaine au flux en glyphosate dans l’Orge pour l’année

2008 correspond à 106.9 kg. Par contre, on pourrait s'attendre à retrouver un chiffre égal ou inférieur au chiffre estimé à l'exutoire de l'Orge. Cette différence est liée à plusieurs facteurs.

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

5 Nécessité d'études complémentaires

5.1 Origine de l'AMPA : métabolite du glyphosate ou d'autres substances non phytosanitaires ?

L'AMPA ou acide aminométhylphosphonique ($\text{CH}_6\text{NO}_3\text{P}$) est une molécule de faible poids moléculaire (111 g/mol) dont le bruit de fond dans le milieu naturel est relativement élevé. Par exemple, sur 115 prélèvements réalisés en proche amont et aval de Paris ainsi qu'intra-muros entre Août 2008 et Septembre 2009, l'AMPA est détecté dans 97% des cas en concentration variable entre 150 et 920 ng/L.

Cet acide est le principal métabolite du glyphosate mais il peut également provenir de la dégradation de certains détergents, comme cela a été démontré [1].

Il est donc nécessaire de connaître les proportions d'AMPA issus de ces diverses substances afin (i) de distinguer les différentes origines de l'AMPA, notamment en vue de leur prise en compte en tant que métabolite de pesticides dans le cadre de divers contrôles, dont le contrôle sanitaire, (ii) de modéliser les transferts de pesticides et de leur produit de dégradation dans le milieu afin d'en évaluer le devenir.

L'objectif de cette étude est de déterminer dans quelle proportion le glyphosate ou des détergents anioniques se dégradent en AMPA par voie biologique, dans des eaux types de la zone étudiée en 2009. La dégradation UV du glyphosate ou des détergents anioniques ne sera pas investiguée dans cette étude.

5.2 Influence des écoulements de surface sur le bassin versant de la Renarde

L'objectif de cette étude est de déterminer l'influence du ruissellement de surface sur le transfert de solutés jusqu'à la rivière dans un sous bassin versant de la Seine : le bassin versant de la Renarde (Essonne, 91). Pour répondre à cette question, le modèle STREAM (Sealing and Transfert by Runoff and Erosion in relation with Agricultural Management) a été sélectionné (Lecomte, 1999 ; Cerdan et al., 2001). Il s'agit d'un modèle qui fonctionne à l'échelle du bassin versant et de l'événement pluvieux.

Pour implémenter ce modèle et évaluer la capacité des différents sols à l'infiltration, des mesures de conductivité hydraulique à saturation sont nécessaires en différents points du bassin. Ces mesures permettront de déterminer des zones de fonctionnement hydrique homogène en vue de la modélisation spatiale. En parallèle, afin de déterminer la probabilité d'apparition d'une pluie d'une certaine hauteur, les

données de hauteur de pluie d'une station météorologique seront analysées. Il sera ensuite possible, à l'aide du modèle, d'évaluer les quantités d'eau ruisselée sur le bassin en réponse à différents événements pluvieux.

5.3 Bilan de l'action phyt'Eaux Cités

Suite aux 4 années du PIREN Seine et de l'action Phyt'Eaux Cités, il fallait faire un bilan des données acquises et vérifier si le programme d'action avait un effet notable sur la qualité de l'Orge. Ce bilan peut être établi par le calcul des flux annuels mesurés en amont et en aval du territoire de Phyt'Eaux Cités depuis 2007. Pourtant, même si les mesures de contamination sont réalisées au moins deux fois par mois, l'extrapolation annuelle peut engendrer un biais en fonction de la méthode de calcul employée. L'objectif est ici d'utiliser 3 méthodes de calcul et de les comparer afin d'en évaluer le biais et ainsi de confirmer si Phyt'Eaux Cités a eu un effet mesurable sur la qualité de l'Orge.

6 Matériels et méthodes

6.1 Tests de dégradation du glyphosate et d'un phosphonate en AMPA

Nos essais en laboratoire ont été réalisés selon trois facteurs connus :

- La matrice utilisée,
- Le dopage en pourcentage ou en g/L,
- Le temps de contact.

6.1.1 Type d'eau

Afin de déterminer la proportion d'AMPA provenant du glyphosate et de détergents, nous allons réaliser des essais en batch sur trois types d'eaux : une eau modèle de référence (eau de qualité HPLC), un échantillon de Seine (prélevé au niveau du pont du Garigliano) et une eau usée (prélevée sur le site du ru de Fleury pour se rapprocher de l'étude 2009).

Ces eaux seront dopées par trois produits différents, susceptibles de se dégrader en AMPA et un blanc sera réalisé sur chaque série. Les eaux dopées seront immédiatement mises

- sous agitation,
- à l'abri de la lumière, pour limiter une éventuelle dégradation UV,
- à une température de 18°C (environ), correspondant à la température usuelle du milieu (eau de surface et eau usée)

Des triplicats d'analyses de glyphosate et d'AMPA seront réalisées, immédiatement après dopage et environ 21 heures plus tard ; une seule analyse de blanc est réalisée.

6.1.2 Choix des composés testés

Les précurseurs de l'AMPA utilisés pour le dopage des eaux sont :

- Une spécialité commerciale dont la base active est le glyphosate.
- L'éthylenediaminetetra(méthylène phosphonic acid) (EDTMPA) présent dans de nombreux détergents du marché
- du produit vaisselle présent en grande surface indiquant contenir des phosphonates.

Les formules brutes et développées de chacune des trois molécules d'intérêt ainsi que leur numéro de CAS et leur masse molaire sont présentées ci-dessous (Figure 4).

EDTMPA

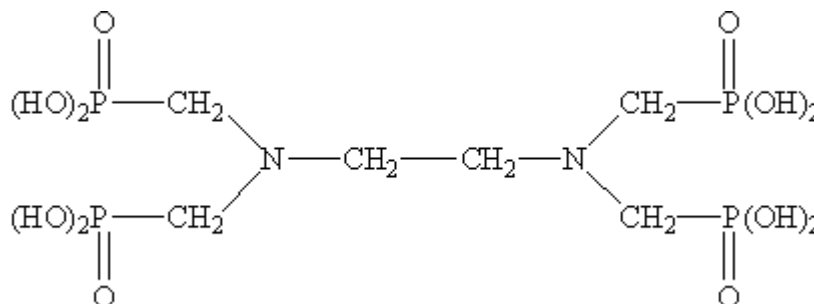
$C_6H_{20}N_2O_{12}P_4$

Mw : 436

CAS : 1429-50-1

Ref utilisée :

E8531-5g Sigma Aldrich



Glyphosate

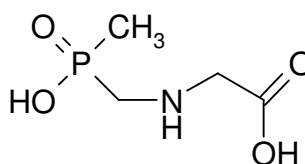
$C_3H_8NO_5P$

Mw : 169

CAS : 1071-83-6

Ref utilisée : CUS-8857 Promochem

30 $\mu\text{g/L}$ +/- 0.2 $\mu\text{g/L}$



AMPA

CH_6NO_3P

Mw : 111

CAS : 1066-51-9

Ref utilisée : CUS-8857 Promochem

30 $\mu\text{g/L}$ +/- 0.2 $\mu\text{g/L}$

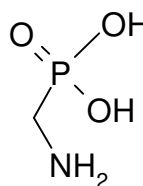


Figure 4 : Formules brutes et développées, numéro de CAS et masse molaire des trois molécules d'intérêt

6.1.3 Méthode d'analyse

Les analyses sont réalisées en suivant le protocole de notre laboratoire ; les échantillons sont dérivés au Fluorenylmethyloxycarbonyl chloride (FMOC-Cl) avant d'être analysé par chromatographie en phase liquide et détection fluorimétrique.

6.1.4 Plan de manipulation

Nous prélevons un Blanc sur chaque type d'eau avant dopage. Chaque matrice est dopée avec les trois réactifs dans les mêmes conditions :

- Dilution du désherbant afin d'obtenir une concentration de glyphosate dans l'échantillon proche de 350 $\mu\text{g/L}$.
- Dilution de l'EDTMPA à 1 mg/L d'échantillon.
- 500 μl de liquide vaisselle dans 100 ml d'échantillon.

18 ml (6 ml sont nécessaires à la dérivation, en triplicata) de chaque échantillons sont prélevés

immédiatement pour un traitement à T0 (Figure 5). Tous les échantillons dopés sont installés dans une pièce à 18°C à l’abri de la lumière et sous agitation durant 21 heures.

Les échantillons T21 heures sont traités et analysés à leurs tours en triplicata.

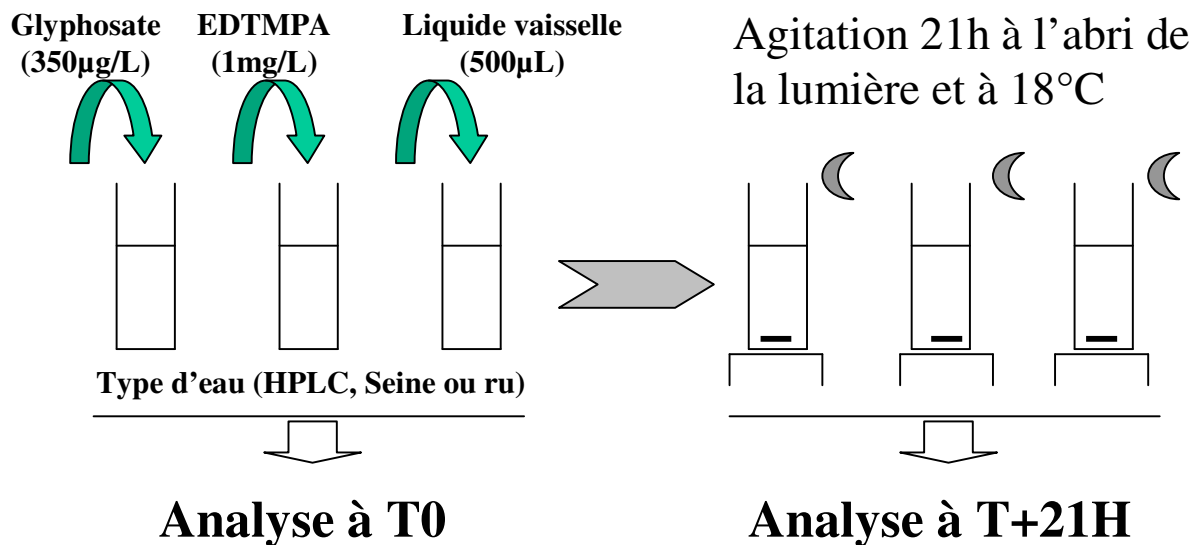


Figure 5 : Schéma de manipulation

6.2 Mesures de la capacité de ruissellement en milieu agricole sur le bassin versant de la Renarde

6.2.1 Données météorologiques

Les données de hauteurs de pluie ont été acquises à la station météorologique de Brétigny sur Orge au pas de temps journalier sur la période 1979-2009. Le pas de temps journalier est le pas de temps le plus fin qu'on ait pu acquérir. Ce pas de temps ne permet pas d'avoir une idée précise sur l'intensité d'un évènement pluvieux, toutefois il permet d'avoir un ordre de grandeur des hauteurs de pluie pouvant se produire sur la zone d'étude.

6.2.2 Conductivité hydraulique à saturation

Afin de déterminer des zones de fonctionnement hydrique homogène, des mesures de capacité d'infiltration ont été réalisées à l'aide d'un infiltromètre de Guelph sur différents sols et différents modes d'occupation du sol. Le perméamètre de Guelph est fondé sur le principe de la mesure de l'écoulement de l'eau dans un milieu homogène et saturé. Il est notamment constitué d'un dispositif de Mariotte qui assure un niveau d'eau constant dans le trou cylindrique et permet de mesurer le volume d'eau infiltré dans le sol (Figure 6). A partir de cette expérimentation, il est possible de calculer la conductivité hydraulique à saturation (K_s).

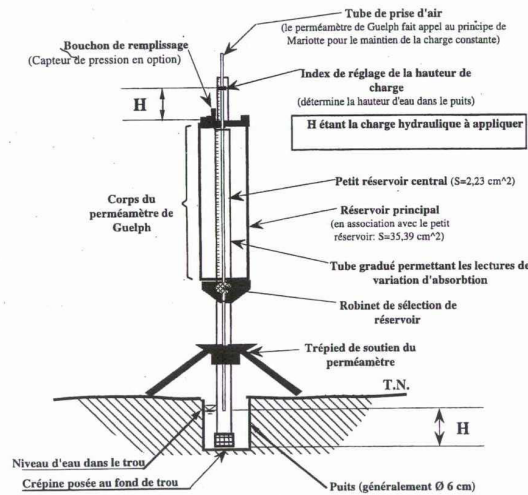


Figure 6 : Schéma du perméamètre de Guelph (Amaouri 1996).

6.2.3 Géologie, pédologie et mode d'occupation du sol

Les informations géologiques, pédologiques et l'occupation du sol ont été acquises par l'intermédiaire de cartes et de bases de données géographiques. Les cartes géologiques couvrant la zone d'étude sont les cartes au 1 / 50 000 de Dourdan et d'Etampes (Bricon et Menillet, 1969 ; Pommerol et al., 1969). La carte pédologique est le Référentiel régional pédologique de l'Ile-de-France à l'échelle 1/250 000 (Roque, 2003). La base de données Corine Land Cover 2000 a permis d'obtenir les informations concernant l'occupation du sol.

6.2.4 Données hydrologiques

Les débits ont été mesurés du 20/01/2009 au 13/05/2009 avec un pas de temps de 10 minutes par l'UMR Sysiphe de l'Université Pierre et Marie Curie. Cette chronique de données a permis de déterminer les volumes d'eau ruisselée à la suite des événements pluvieux les plus importants. Ces volumes d'eau ont été estimés en intégrant la chronique de débit dans le temps et en faisant l'hypothèse que l'augmentation brutale du débit de la Renarde était due aux écoulements de surface (Figure 7).

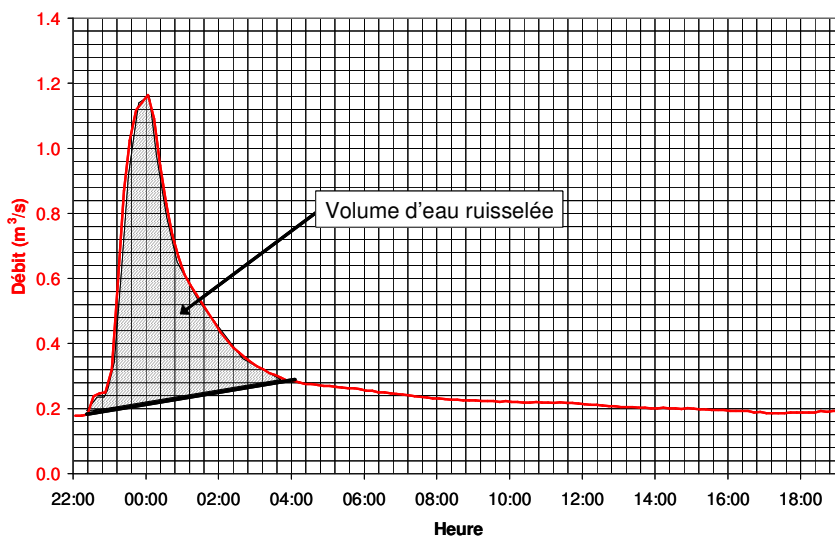


Figure 7 : Détermination des volumes d'eau ruisselée

6.2.5 Modèle STREAM

Le modèle STREAM (Sealing and Transfert by Runoff and Erosion in relation with Agricultural Managment) est un modèle spatialisé non dynamique de type expert développé à l'INRA d'Orléans. Il permet d'estimer les quantités de terres érodées et les volumes d'eau ruisselée dans une zone d'étude à l'échelle d'un évènement pluvieux.

6.3 Méthodes de calculs des flux

6.3.1 Estimation des débits au niveau des stations de prélèvement

Les données disponibles concernant les débits sont les débits moyens journaliers pour 6 stations (Figure 8) fournis par la Banque Hydro (<http://www.hydro.eaufrance.fr/>). Certaines stations ne sont pas suivies en continu comme par exemple celle de Levis Saint Nom (Yvette amont) arrêtée en 2006.

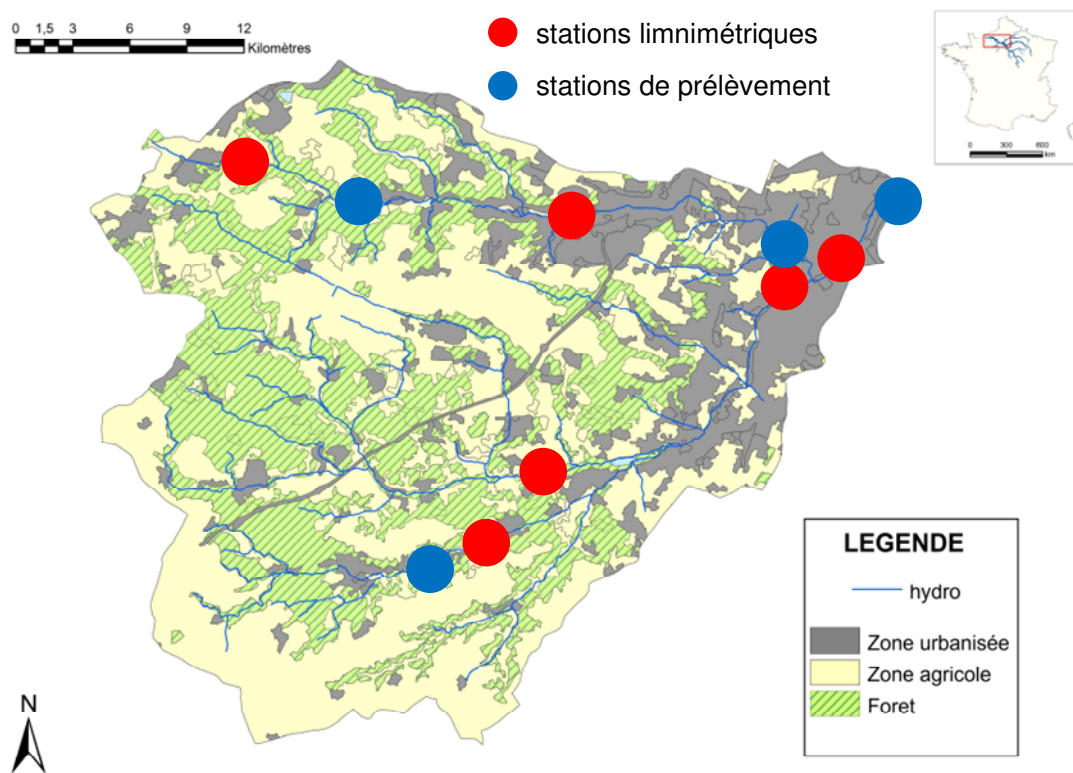


Figure 8 : Localisation des stations de débits de la Banque Hydro (en rouge) et des stations de prélèvement de Phyt'Eaux Cités (en bleu).

Afin d'estimer au mieux le débit aux points de prélèvements, le débit de la station la plus proche pour le même cours d'eau a été pris et recalculé au prorata de la taille du bassin versant. Dans le cas de Sermaise (112km²) et d'Athis Mons (936km²), cette méthode a été appliquée à partir des débits mesurés respectivement à Saint Chéron (114km²) et Morsang sur Orge (922km²). Dans le cas de l'Yvette, il était plus délicat d'appliquer cette méthode sans vérification car les points de prélèvement à Chevreuse (103km²) et Epinay sur Orge (279km²) sont situés à mi-distance de la station de débit de Villebon sur Yvette (224km²). Pour Chevreuse, la comparaison des débits à Levis saint Nom et Villebon sur Yvette en 2006 a montré qu'il était raisonnable de calculer le débit à Chevreuse avec cette méthode.

Pour Epinay sur Orge, la comparaison des débits calculés par rapport à Villebon sur Yvette et ceux obtenus

par la différence entre Morsang sur Orge et Epinay sur Orge (respectivement situées sur l'Orge à l'amont et à l'aval de confluence avec l'Yvette) montrent des écarts pour les débits de base et les crues (Figure 9). Cette différence est due au changement des débits spécifiques entre la zone rurale située en amont et urbaine en aval. Etant donné que la station d'Epinay correspond à un bassin versant mixte, la moyenne des débits obtenus par les 2 méthodes de calculs a été faite.

débits recalculés en 2009 à Epinay

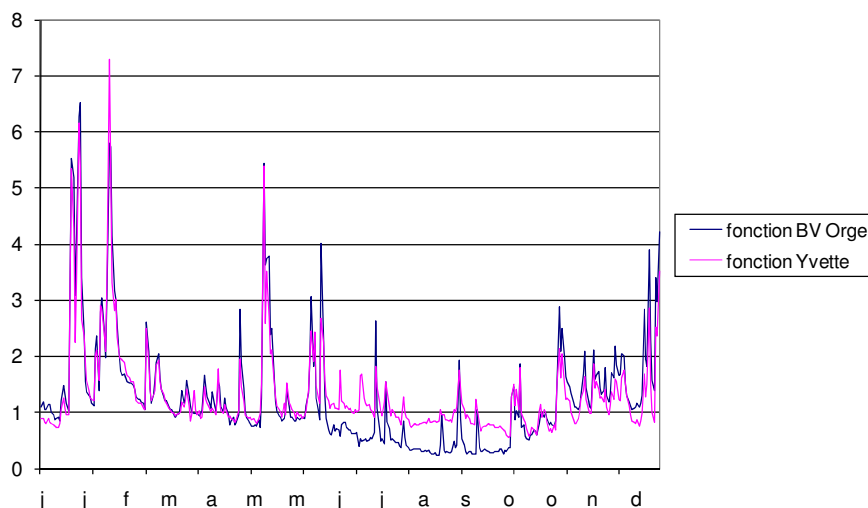


Figure 9 : Débits (en m³/s) recalculés sur l'Yvette à Epinay sur Orge en 2009 selon 2 méthodes de calcul

6.3.2 Méthode de calcul du flux annuel

Etant donné les différences entre les inventaires larges et restreints ainsi que les prélèvements de temps de pluie, le calcul du flux annuel peut varier selon les molécules et les séries de données considérées. En effet, si une molécule est peu détectée, il faut tenir compte de la limite de quantification (LQ) et calculer le flux minimal ($<LQ = 0$) et maximale ($<LQ = LQ/2$). Quand la molécule est détectée mais inférieure à la limite de quantification (Traces), la valeur est alors $LQ/2$. Afin de limiter les incertitudes, seules les molécules dont la fréquence de détection est supérieure à 90% seront présentées.

- Seul le suivi continu est pris en compte

Ce suivi est régulier dans le temps, à date fixe, et ne privilégie donc pas des événements par rapport à d'autres. Le prélèvement peut alors s'effectuer de façon aléatoire par temps sec ou temps de pluie, pendant les périodes de traitement ou en hiver (Figure 10). Ce genre de suivi est donc sensé représenter au mieux le flux annuel.

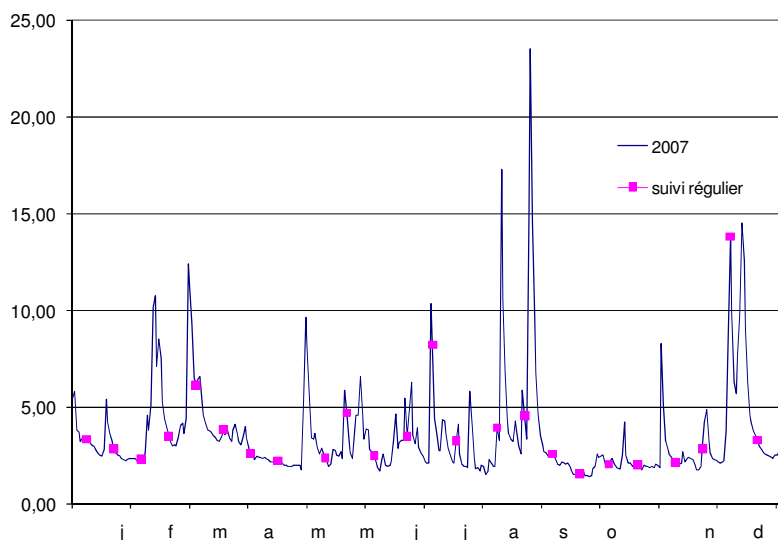


Figure 10 : Débit à Athis-Mons en 2007 et prélèvements effectués pendant l'année pour le suivi en continu.

Le flux est alors la somme des flux journaliers (concentration au jour du prélèvement x débit moyen journalier) rapporté au flux d'eau annuel selon la formule suivante :

$$\text{Flux} = \frac{\sum_{j=1}^{365} ([C]_{j, \text{continu}} \times Q_{j \text{prel. continu}})}{\sum_{j=1}^{365} Q_{j \text{prel. continu}}} \times Q_{\text{tot}}$$

- Le temps de pluie est pris en compte sans discernement

Sachant que des mesures complémentaires par temps de pluie sont réalisées aux mêmes stations, on décide de les ajouter au suivi en continu comme s'il s'agissait de du même suivi (Figure 11). Cette méthode aura tendance à maximiser les flux pour les pesticides d'origine urbaine, car ces prélèvements sont réalisés au moment des traitements et par temps de pluie, c'est-à-dire quand les concentrations maximales sont observées (Botta *et al.*, 2010).

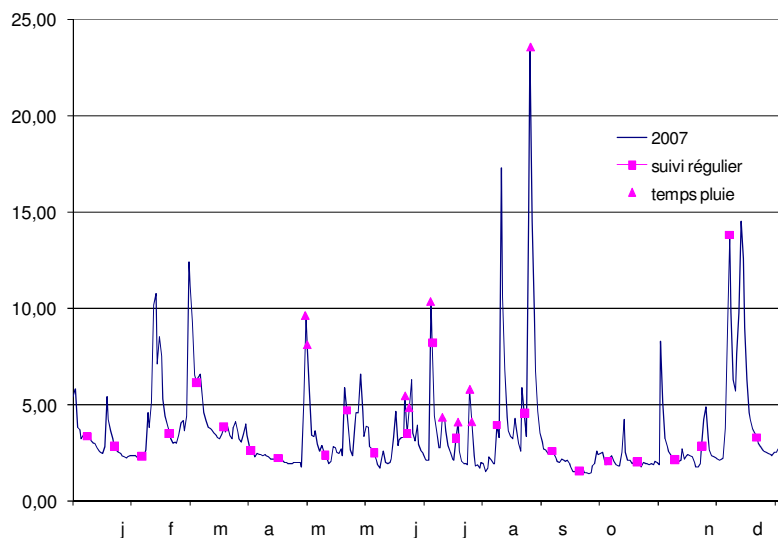


Figure 11 : Débit à Athis-Mons en 2007 et prélèvements effectués pendant l'année pour le suivi en continu (carrés) et par temps de pluie (triangles).

La même méthode de calcul que précédemment est appliquée selon la formule suivante :

$$\text{Flux} = \frac{\sum_{j=1}^{365} ([C]_j \cdot (\text{continu} + \text{temps pluie}) \times Q_j \text{ prel.} (\text{continu} + \text{temps pluie}))}{\sum_{j=1}^{365} Q_j \text{ prel.} (\text{continu} + \text{temps pluie})} \times Q_{\text{tot}}$$

- La période maximale de transfert et le temps de pluie sont considérés séparément

Puisque la dynamique de transfert des pesticides en milieu urbain est connue, le calcul est adapté pour représenter au mieux la réalité (Figure 12) :

- entre le 1er janvier et le 31 mars : le flux est calculé grâce au suivi en continu,
- entre le 1^{er} avril et le 31 août : le temps de pluie est séparé du temps sec, les concentrations moyennes de temps de pluie et de temps sec sont calculées et le flux est calculé en distinguant le volume d'eau passé dans les deux cas,
- entre le 1^{er} septembre et le 31 décembre : le flux est calculé grâce au suivi en continu.

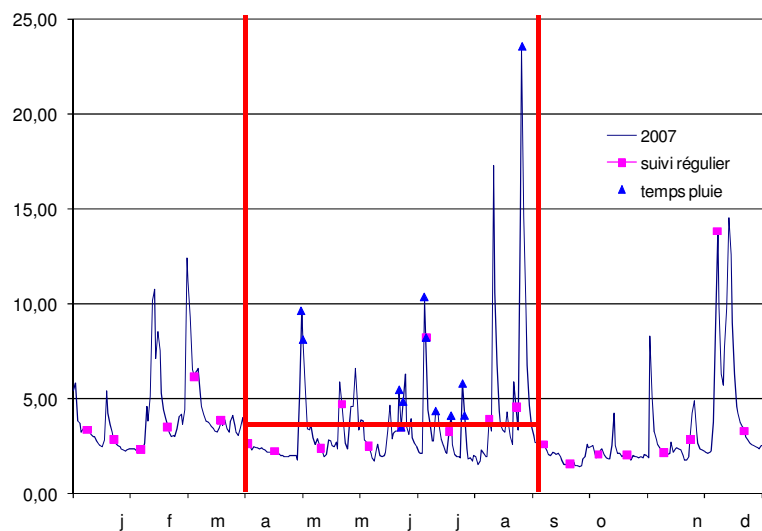


Figure 12 : Débit à Athis-Mons en 2007 et prélèvements effectués pendant l'année pour le suivi en continu (carrés roses) et par temps de pluie (triangles bleus), ainsi que les périodes prises en compte.

La formule suivante est appliquée :

$$\text{Flux} = \sum_{j=1}^{91} ([C]_{\text{moy.}} \times Q_j) + \sum_{j=92}^{244} (([C]_{\text{moy.}} \cdot T_{\text{ps sec}} \times Q_j T_{\text{ps sec}}) + ([C]_{\text{moy.}} \cdot T_{\text{ps pluie}} \cdot Q_j T_{\text{ps pluie}})) + \sum_{j=245}^{365} [C]_{\text{moy.}} \cdot Q_j$$

Ces 3 méthodes de calcul représenteront la fourchette du flux annuel calculé en considérant la 1^{ère} méthode comme donnant une valeur minimale, la 2^{ème} méthode donnant une valeur maximale et la 3^{ème} méthode plus réaliste comme une valeur moyenne (Figure 13).

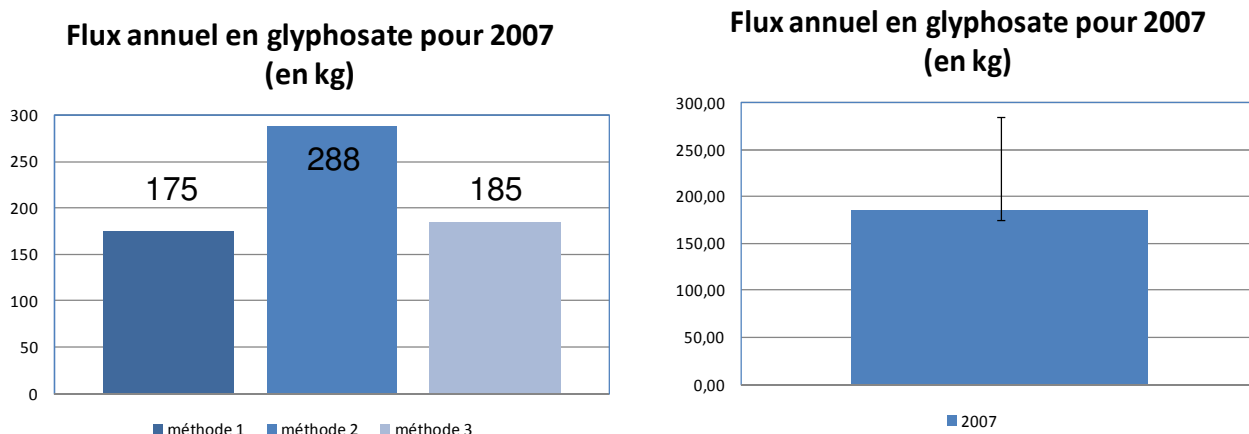


Figure 13 : Flux à Athis-Mons en 2007 calculés selon les 3 méthodes (à gauche) et représentation graphique utilisée (à droite)

7 Résultats et discussion

7.1 Les origines de l'AMPA

Les tests réalisés sur la matrice eaux usées (Ru de Fleury) sont inexploitable de part les trop nombreux interférents présents dans la matrice. De même, les essais réalisés avec le produit vaisselle n'ont pas pu être exploités.

7.1.1 Tests réalisés sur une eau de qualité HPLC

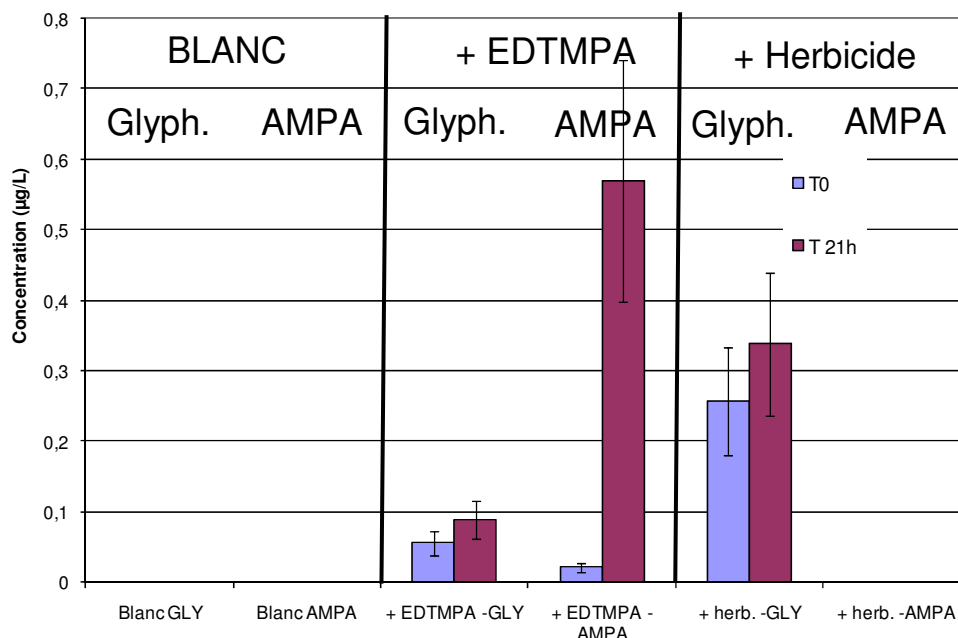


Figure 14 : concentrations en glyphosate et AMPA dans l'eau de qualité HPLC avec différents ajouts au début (T0) et à la fin (T21h) de l'expérience.

Dans l'eau dopée en EDTMPA (Figure 14), on observe la présence de glyphosate au début et à la fin de l'expérimentation mais également une très nette augmentation de la concentration en AMPA, détectable initialement mais à l'état de traces (inférieure à la limite de quantification). Concernant le glyphosate, la pureté de l'EDTMPA n'étant pas connue du fournisseur et sa structure ayant un motif proche de la structure du glyphosate, ce dernier pourrait être présent dans le réactif comme sous produit de synthèse ou comme un produit de transformation de l'EDTMPA. Par contre, l'augmentation de la concentration observée au cours du temps (de 0,081 µg/L) n'est pas significative au regard des incertitudes (30%). Il n'y a donc pas de dégradation de l'EDTMPA en glyphosate, ce qui indique que le glyphosate serait un sous produit de synthèse. Concernant l'AMPA, l'augmentation de sa concentration est également attribuable à une dégradation de l'EDTMPA, dont la structure comporte deux motifs d'AMPA. L'AMPA étant détecté à l'état de traces à T0, malgré la présence de glyphosate, son origine est bien une dégradation de l'EDTMPA. Du fait de la pauvreté bactériologique de la matrice, cette dégradation est probablement chimique (hydrolyse) et non biologique.

Dans l'eau dopée en herbicide, nous retrouvons une concentration proche de celle attendue en glyphosate mais n'observons pas de variation significative de sa concentration en 21 heures compte tenu des incertitudes. L'AMPA n'est pas quantifié, il n'y a donc pas de dégradation de glyphosate ou d'autre substance présent dans la spécialité commerciale en AMPA dans cette matrice et dans nos conditions expérimentales.

7.1.2 Tests réalisés sur l'eau de Seine

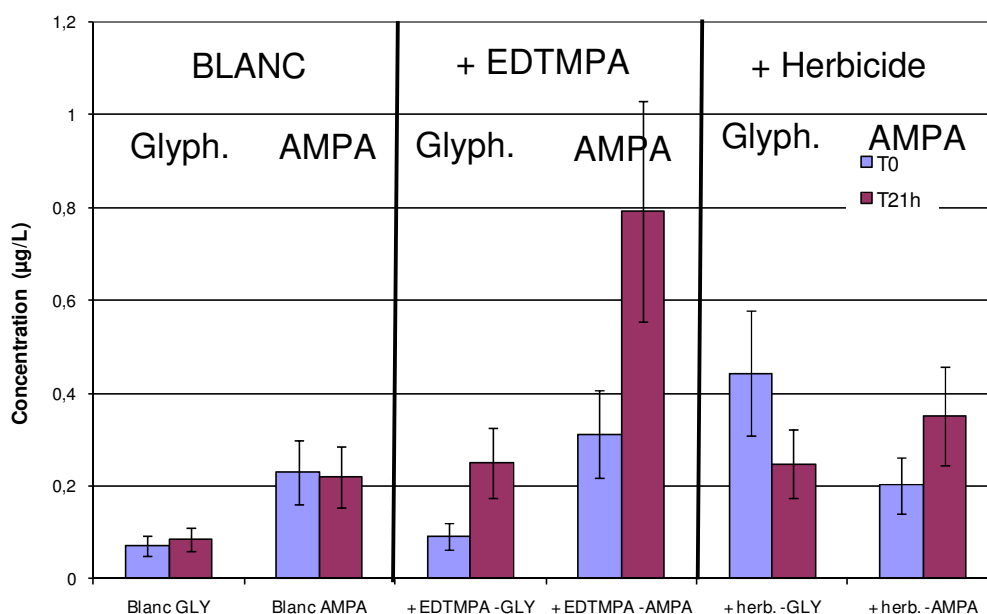


Figure 15 : concentrations en glyphosate et AMPA dans l'eau de Seine avec différents ajouts au début (T0) et à la fin (T21h) de l'expérience.

Le blanc de matrice 'eau de Seine' est pollué par du glyphosate et de l'AMPA (de l'ordre de 75 et 230 ng/L respectivement) (Figure 15); les niveaux de pollution observés sont usuels pour cette matrice (Botta, 2009).

Dans l'eau dopée en EDTMPA, à T0, la concentration en glyphosate est plus élevée que dans le blanc de matrice eau de Seine, la concentration en AMPA est du même ordre de grandeur que dans cette matrice. Nous sommes donc dans le même cas de figure que précédemment avec l'eau de qualité HPLC : le dopage en EDTMPA comprend un apport en glyphosate mais pas en AMPA. Après 21 heures, les concentrations en glyphosate et en AMPA ont plus que doublées : le rapport des concentrations entre T21h et T0 sont respectivement de 2,7 et 2,5. Dans le cas du glyphosate, la matrice eau de Seine favorise la décomposition de l'EDTMPA en glyphosate par rapport au cas précédent. Il y a donc un effet de la matrice, et une décomposition par voie biologique. Dans le cas de l'AMPA, l'augmentation de concentration observée (0,48

$\mu\text{g/L}$) est du même ordre de grandeur que celle observée dans l'eau HPLC ($0,57\mu\text{g/L}$). Il n'y a donc pas ou peu d'effet lié à la matrice : la présence d'AMPA est essentiellement liée à la dégradation de l'EDTMPA par voie chimique et non à la dégradation du glyphosate, présent initialement.

Comme attendu dans l'eau dopée au désherbant, à T0, le niveau de concentration en glyphosate correspond à la somme des concentrations du blanc et du dopage; celui de l'AMPA au blanc. 21 heures plus tard, la concentration en glyphosate a diminué de moitié, soit environ 200ng/L , alors que la concentration en AMPA a augmenté, de l'ordre de 150ng/L . Au regard des incertitudes pour ces analyses, nous ne pouvons pas conclure que la baisse de concentration en glyphosate correspond à l'augmentation de la concentration en AMPA mais il est très probable que le glyphosate soit bien dégradé par le milieu en AMPA, ce qui n'était pas le cas dans la matrice 'Eau HPLC'.

En conclusion, nous avons confirmé par cette étude que, lorsque les conditions étaient réunies, l'AMPA pouvait avoir plusieurs origines. Il provient de la dégradation de précurseurs tels que l'EDTMPA contenu dans les détergents, par voie chimique (probablement par hydrolyse). L'AMPA semble également être un produit de dégradation du glyphosate, par voie biologique, au regard des résultats sur l'eau de seine dopée avec du désherbant. Ces essais nous montrent l'influence du type d'eau dans lequel se trouvent nos molécules sur l'origine de l'AMPA et invitent à la plus grande prudence dans l'exploitation et la détermination de l'origine d'une analyse environnementale positive en AMPA.

7.2 Le ruissellement en zone agricole sur le bassin de la Renarde

Ce bassin versant avait déjà été étudié et les résultats sont exposés dans le rapport d'activité 2009 (Botta *et al.*, 2010). Il restait à vérifier la potentialité de ruissellement sur cette zone d'étude.

7.2.1 Météorologie

L'analyse des hauteurs de pluie a permis de déterminer la période de retour d'une pluie d'une journée dans la région de Brétigny sur Orge. Cette période de retour est présentée dans le tableau 1. Ainsi, en une journée, une pluie de 25 mm de hauteur a une chance sur 365 de se produire. Le ruissellement superficiel sur le bassin versant de la Renarde a été estimé à l'aide du modèle STREAM pour ces événements pluvieux. Il a toutefois été nécessaire d'estimer les intensités de pluie lors de ces événements pluvieux.

Les intensités de pluie imposées lors des simulations ont été estimées à partir de cette analyse : on a estimé que pendant une heure où l'intensité de pluie est maximale, la hauteur de pluie précipitée représente la moitié de la hauteur journalière. Ainsi, pour une pluie avec une période de retour de 3 ans, l'intensité maximale estimée pendant une heure est de 18 mm/h .

Tableau 1 : Périodes de retour des pluies d'une journée à la station de Brétigny sur Orge

Période de retour	Hauteur de pluie
1 an	25 mm
2 ans	31 mm
3 ans	36 mm
4 ans	38 mm
5 ans	40 mm
10 ans	52 mm

7.2.2 Définition des zones de fonctionnement hydrique homogène

La conductivité hydraulique à saturation (K_s) a été mesurée en différents endroits du bassin versant. L'emplacement des points de mesure a été sélectionné en fonction de la géologie, de la nature du sol et du mode d'occupation des sols. Ainsi au moins un point de mesure a été réalisé dans chacun des grands types de sol présents sur le bassin (Figure 16). Trois répétitions ont été réalisées sur chaque point de mesure afin d'estimer la variabilité du K_s .

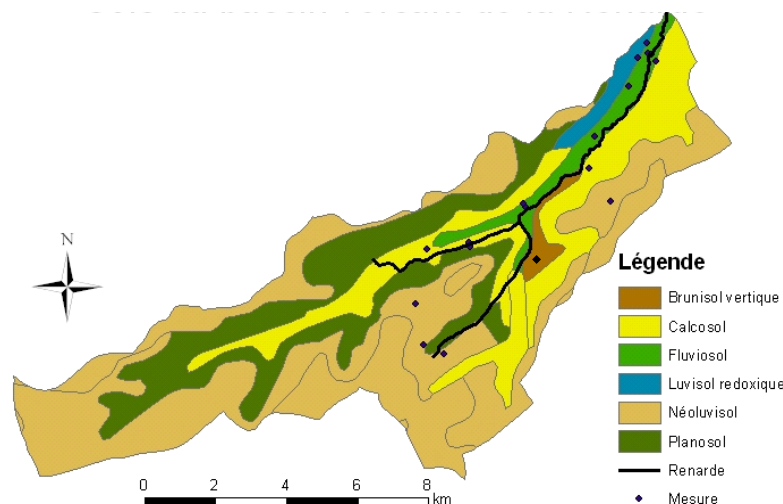


Figure 16 : Principaux sols présents sur le bassin versant de la Renarde

La délimitation des grands types de sol (Roque, 2003) a été utilisée dans un premier temps pour délimiter les zones de fonctionnement hydrique homogène. Les résultats obtenus sur les grands types de sol du bassin sont présentés dans le tableau 2 et la figure 17. Les résultats sont variables d'un sol à l'autre. On peut distinguer les sols qu'on pourrait qualifier de drainants (fluvisol, néoluvisol et calcosol) avec des Ks compris entre 35 et 72 mm/h, des sols plus propices aux écoulements de surface (planosol et luvisol vertique) avec des Ks de 3 à 6 mm/h. Logiquement, les sols plus propices aux écoulements de surface sont les sols hydromorphes, c'est-à-dire les sols qui stocke l'eau en profondeur et qui par conséquent ne laisse pas l'eau s'infiltrer. Les fortes variabilités obtenues au sein d'un même sol ont déjà été observées lors de nombreuses études (Mohanty et al., 1994 ; Morvan, 2004). Elles s'expliquent par une variabilité spatiale très importante du Ks en raison de la variabilité de la répartition et de la connectivité des pores dans le sol. Par exemple, une galerie de ver de terre peut conduire l'eau en profondeur très rapidement, et entraîner une valeur de Ks très forte. En conséquence, à quelques mètres de distance, ces mesures peuvent varier d'un ordre de 1 à 100.

Tableau 2 : Conductivité hydraulique à saturation dans les sols du bassin versant

Type de sol	Ks (mm/h)	Ecart type (mm/h)	Nombre de mesures
Fluvisol	35	37	13
Néoluvisol	55	50	5
Calcosol	72	138	10
Planosol	3	1	3
Luvisol rédoxique	6	2	4
Brunisol vertique	20	9	2

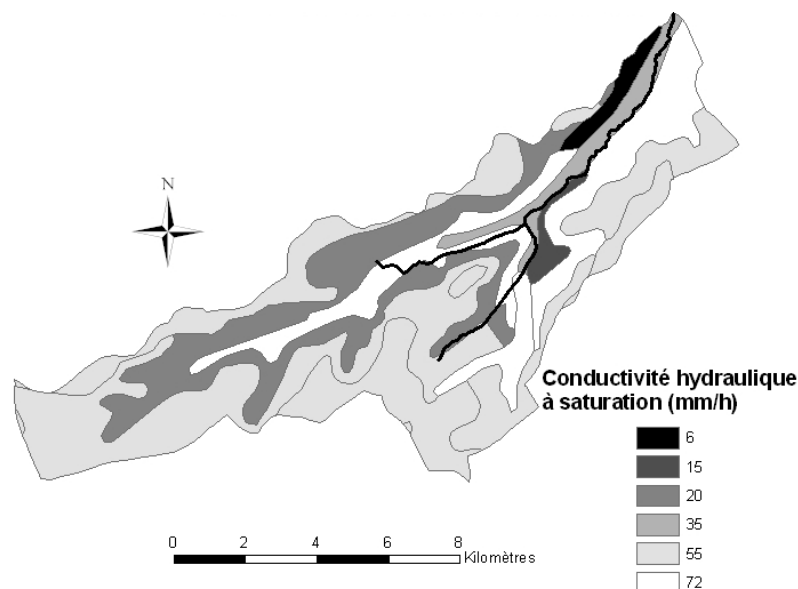


Figure 17 : Conductivité hydraulique des principaux sols du bassin versant

Les résultats ont également montré l'importance du mode d'occupation du sol, et plus précisément de la forêt. C'est en forêt qu'on obtient les Ks les plus importants (Tableau 3). La comparaison de moyennes indique que l'échantillon de données en forêt est significativement différent au seuil de 1% de ceux des cultures et des prairies. Ces résultats sont en accord avec ceux de Mc Culloch et Robinson (1993), qui précisent qu'il est généralement admis que la conductivité hydraulique à saturation des sols forestiers est plus élevée que celle des autres modes d'occupation du sol. D'après Graham et al. (2004), les racines des arbres entraînerait une augmentation de la macroporosité du sol et donc de la conductivité hydraulique à saturation. De plus, les arbres peuvent également avoir un effet positif sur la perméabilité du sol par l'incorporation de matière organique. Il paraît donc nécessaire de séparer les forêts des terres arables lors de la délimitation des zones de fonctionnement hydrologique homogène.

Cette distinction entre les zones forestières et les autres zones a une forte influence sur les apports par écoulements de surface à la rivière car les forêts sont situées à proximité de la Renarde (Figure 18). Les zones forestières auront donc tendance à limiter le ruissellement vers la rivière et favoriser l'infiltration de l'eau en profondeur.

Tableau 3 : Valeur des conductivités hydrauliques à saturation en fonction du mode d'occupation du sol

	Moyenne (mm/h)	Ecart type (mm/h)	N
Culture	22	43	15
Prairie	31	38	10
Forêt	169	140	6

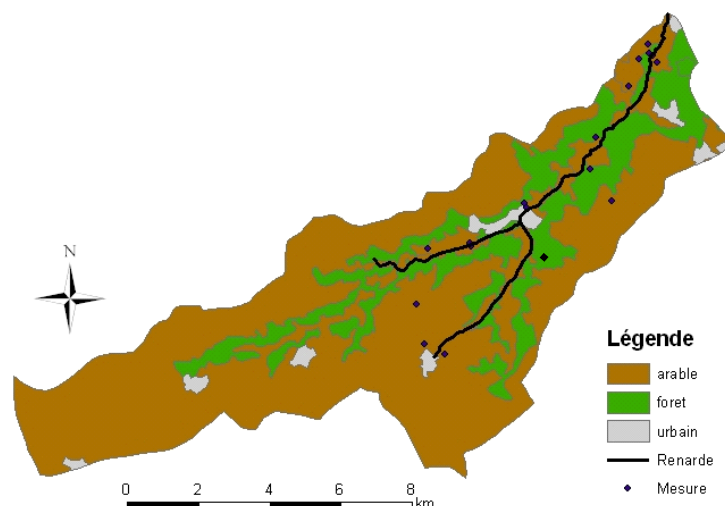


Figure 18 : Mode d'occupation du sol simplifié sur le bassin versant de la Renarde

In fine, pour déterminer les zones de fonctionnement hydrique homogène du modèle STREAM, on a utilisé la carte des sols et le mode d'occupation simplifié des sols.

7.2.3 Etude du ruissellement dans le bassin

A partir de la chronique de débits mesurés à l'exutoire du bassin versant de la Renarde, des volumes d'eau ruisselée ont pu être estimés pour plusieurs événements pluvieux (Tableau 4). Au cours de cette période, les événements pluvieux ont été assez faibles (maximum : 20 mm). Ils permettent toutefois d'avoir une idée sur la manière dont le bassin va répondre aux pluies les plus importantes de l'année.

Tableau 4 : Comparaison des volumes d'eau ruisselée

Date	Hauteur de pluie (mm)	Volume estimé avec les débits (m ³)	Volume estimé avec les routes/chemins/rivière (m ³)
02/02/2009	11.4	1084	1503
05/02/2009	4.0	818	527
04/03/2009	9.0	1048	1186
28/04/2009	13.0	1043	1714
10/05/2009	20.0	1368	2636
12/05/2009	20.0	2934	2636

En effet, en prenant en compte les surfaces imperméables conduisant l'eau de surface vers la rivière, c'est à dire une partie des routes goudronnées et des routes agricoles (Figure 19), on se rend compte que le volume d'eau de pluie tombé sur ces surfaces correspond au volume d'eau exporté du bassin versant par l'exutoire. Cela met en évidence la faible influence du ruissellement superficiel sur les sols du bassin versant de la Renarde. Cette absence de ruissellement est également mise en évidence dans les estimations du modèle STREAM. Il n'existe pas pour les événements pluvieux de la période du 20/01/2009 au 13/05/2009 de zones contributives aux écoulements de surface.

Des simulations ont ensuite été réalisées pour les événements avec une période de retour plus longue (5 et 10 ans). Les volumes ruisselés correspondent approximativement aux volumes d'eau précipitée sur les surfaces imperméables et sur la rivière. Les surfaces contributives aux écoulements de surface sont plus importantes mais elles se situent pour la plupart en amont de zones avec des capacités d'infiltration plus importantes. L'eau ruisselée sur les zones peu perméables va donc ensuite s'infiltrer une fois qu'elle aura atteint les sols

plus perméables. D’après le modèle, il existe donc très peu de zones qui participent aux écoulements de surface jusqu’à la rivière en dehors des routes et des chemins de terre.

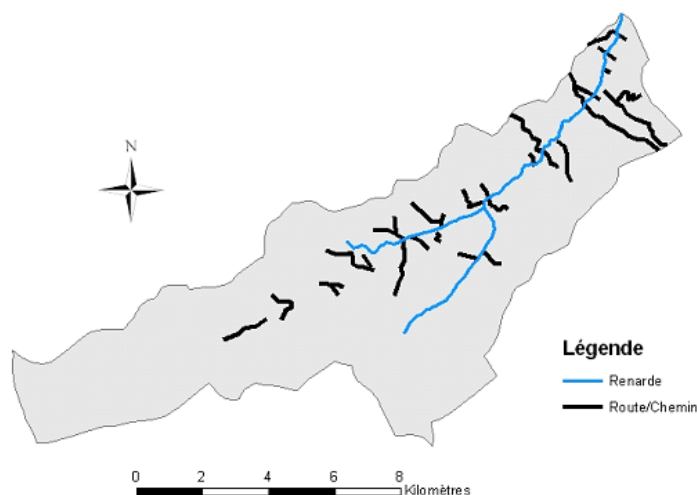


Figure 19 : Principaux axes conduisant les écoulements de surface sur le bassin versant

7.3 Bilan des flux de pesticides urbains dans l’Orge

A partir du suivi de la contamination en continu sur les 4 stations du bassin de l’Orge, les flux ont été calculés pour les principales molécules d’origine urbaine sur le bassin : le diuron, l’aminotriazole, le glyphosate et l’AMPA (Figure 20) :

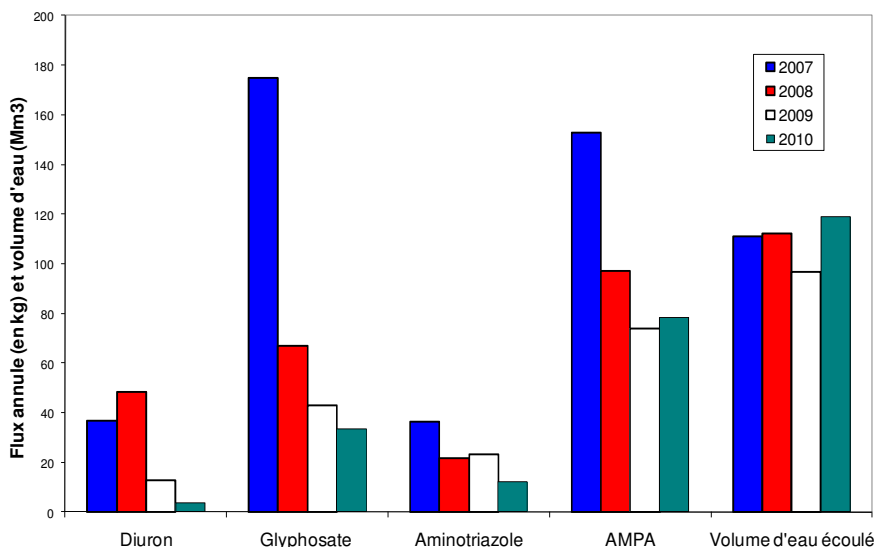


Figure 20 : Flux annuels à Athis-Mons des principaux pesticides urbains et le volume d’eau écoulé pour les 4 années

Les résultats montrent que le glyphosate et l’AMPA sont les molécules les plus présentes dans l’Orge à Athis-Mons. Le diuron et l’aminotriazole sont également présents mais dans une moindre mesure. Entre 2007 et 2010, on constate une diminution des flux exportés pour les 4 substances, notamment pour le glyphosate pour lequel la diminution atteint 80% en 4 ans et l’AMPA (50%). Les flux de diuron s’expliquent par son interdiction en 2008, se traduisant par l’utilisation des stocks cette année là et sa très faible présence en 2009 puis 2010 (diminution de 90% du flux annuel entre 2007 et 2010). L’aminotriazole, autorisée uniquement en association, était souvent présente dans les formulations avec le diuron. Elle est maintenant

associée au glyphosate ou thiocyanate d'ammonium. La variation des flux n'est pas directement due aux volumes d'eau écoulés, ceux-ci restant relativement constant entre 2007 et 2010. La diminution des flux peut donc être attribuée :

- à l'aléa des prélèvements dans l'année,
- à des conditions hydrologiques particulières au moment de la période de traitement,
- à l'action Phyt'Eaux Cités.

7.4 Variation des flux calculés aux 4 stations de prélèvements entre 2007 et 2010

Afin de vérifier l'effet de l'aléa des prélèvements pendant le suivi en continu, les flux annuels de glyphosate et d'AMPA sont recalculés pour chaque station pour 2007 et 2010 par la méthode décrite dans le chapitre 6.3.2.

- Sermaise

Cette station située en amont de l'Orge est majoritairement agricole. Elle comprend 6 communes rurales susceptibles de générer des flux de pesticides. Les flux de glyphosate et d'AMPA sont du même ordre de grandeur et n'évoluent pas significativement entre 2007 et 2010, au regard des 3 méthodes de calcul (Figure 21).

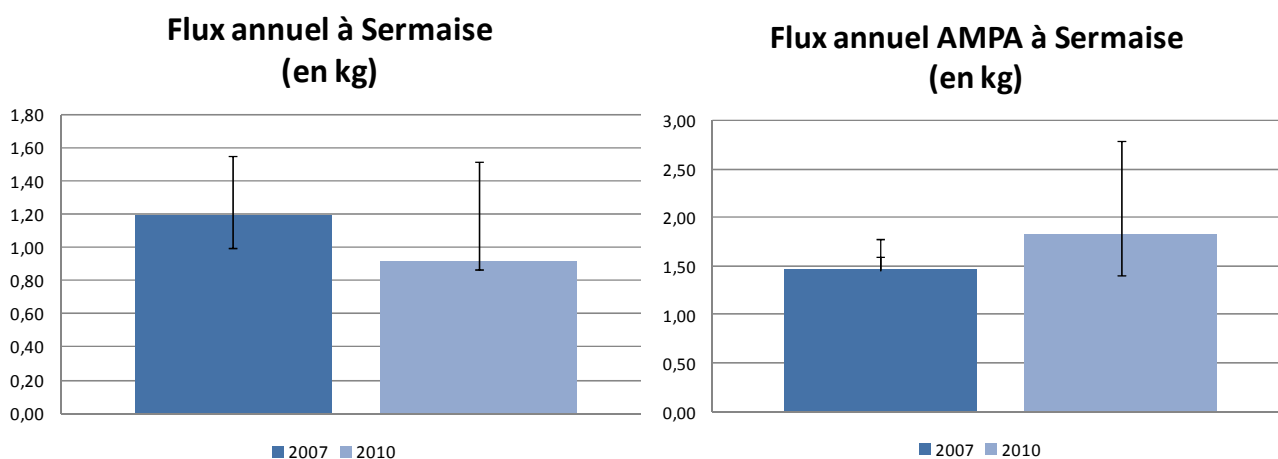


Figure 21 : Flux annuels de glyphosate (à gauche) et d'AMPA (à droite) sur l'Orge à Sermaise pour 2007 et 2010.

Sur cette partie du bassin versant, 75% des terres sont agricoles, dont 50% sont cultivées en blé. Les études menées sur la Renarde confirment l'absence de ruissellement sur ces parcelles et le glyphosate est très fortement adsorbé sur les sols, ce qui explique son faible transfert vers les eaux de surface. Le flux d'AMPA est équivalent à celui du glyphosate, ce qui montre que le glyphosate est dégradé en AMPA, les autres sources urbaines de l'AMPA pouvant être considérées comme négligeables sur ce bassin versant. Si on se rapporte à la taille du bassin versant, les flux spécifiques de glyphosate et d'AMPA seraient d'environ 11 et 15 g/km²/an respectivement. Le rapport AMPA/Glyphosate est compris entre 1 et 2.

- Chevreuse

La station amont de l'Yvette se situe dans une zone plus urbaine que l'amont de l'Orge. Le territoire de Phyt'Eaux Cités s'étend d'ailleurs au-delà de ce point. On remarque ainsi que les flux de glyphosate sont plus élevés qu'à Sermaise : 6 kg en 2007 à Chevreuse (Figure 22), ce qui correspond à un flux spécifique de 55 g/km²/an. Entre 2007 et 2010, les flux de glyphosate exportés diminuent de 6 à 2 kg/an en moyenne, mais on peut remarquer que la méthode de calcul du flux donne des résultats très variables (entre 5 et 8.5 kg pour 2007 et entre 1 et 5 kg pour 2010). Les flux spécifiques passent de 55 à 17 g/km²/an pour le glyphosate. Cette diminution non observée à Sermaise peut avoir comme origine un effet de l'action Phyt'Eaux Cités sur cette partie du bassin versant.

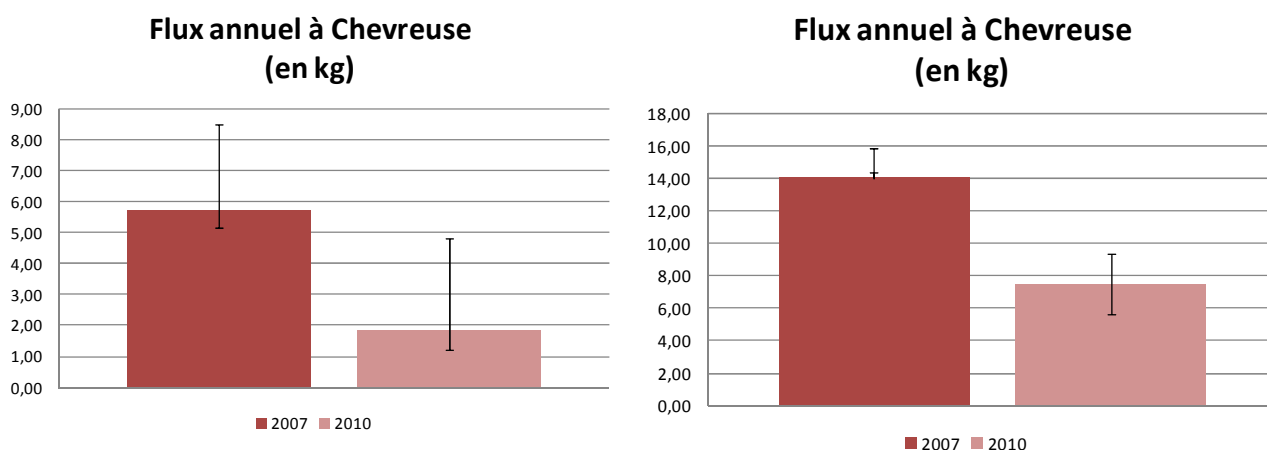


Figure 22 : Flux annuels de glyphosate (à gauche) et d'AMPA (à droite) sur l'Yvette à Chevreuse pour 2007 et 2010.

Pour l'AMPA comme pour le glyphosate, les flux sont plus importants qu'à Sermaise. Une diminution des flux est également constatée entre 2007 et 2010, ce qui confirmerait que l'AMPA aurait le même comportement que le glyphosate et serait d'origine agricole. Pourtant, cette diminution est moins nette que pour le glyphosate puisque le rapport AMPA / glyphosate passe de 2.3 en 2007 à 4 en 2010. Cette différence peut être due à des conditions d'application différentes (sur des surfaces organiques qui améliorerait la dégradation du glyphosate), des conditions climatiques favorables à la dégradation ou alors qui confirmerait les origines multiples de l'AMPA.

- Epinay sur Orge

Les flux de glyphosate à Epinay sur Orge sont très variables en 2007 en fonction de la méthode de calcul (entre 28 et 78 kg.). Néanmoins, la diminution entre 2007 et 2010 est très marquée puisque le flux est compris entre 12 kg et 25kg en 2010 (Figure 23). Ainsi, les flux spécifiques passeraient en moyenne de 251 en 2007 à 54 g/km²/an en 2010.

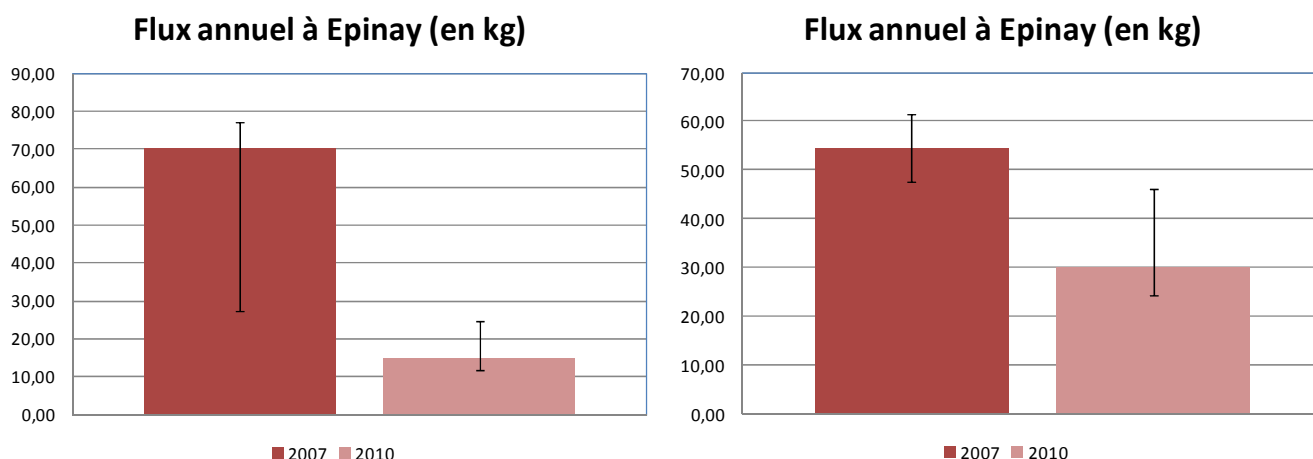


Figure 23 : Flux annuels de glyphosate (à gauche) et d'AMPA (à droite) sur l'Yvette à Epinay sur Orge pour 2007 et 2010.

Le rapport AMPA / glyphosate passe de 0,8 à 2.5 entre 2007 et 2010. Malgré une augmentation déjà constatée à Chevreuse, le rapport reste faible et comparable à celui de Sermaise.

- Athis-Mons

La station d'Athis-Mons est située en aval de l'Orge avant la confluence avec la Seine. C'est pourquoi les flux y sont les plus élevés. En 2007, le flux de glyphosate était compris entre 160 et 280 kg et celui d'AMPA entre 140 et 160kg (Figure 24). En 2010, ces flux n'étaient plus en moyenne que de 35kg et 80kg respectivement.

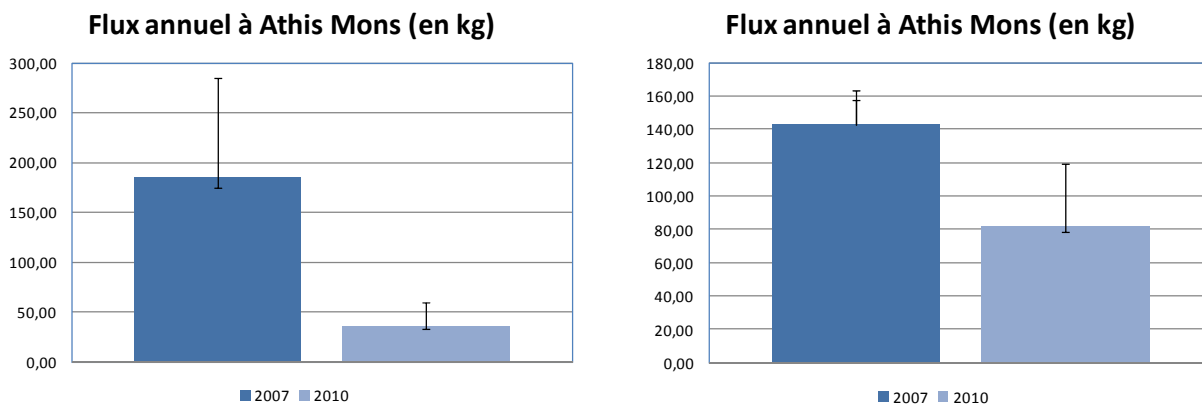


Figure 24 : Flux annuels de glyphosate (à gauche) et d'AMPA (à droite) sur l'Orge à Athis-Mons pour 2007 et 2010.

Les flux spécifiques pour l'ensemble du bassin versant diminuent donc de 200 à 40 g/km²/an entre 2007 et 2010 et le rapport AMPA / glyphosate passe de 0,8 à 2,3.

7.4.1 Flux spécifiques en milieux agricole et urbain

A partir des résultats obtenus, il est possible de calculer les flux spécifiques dans les parties urbaines de l'Orge (bassin de l'Yvette exclus) et de l'Yvette en soustrayant les flux amont aux flux aval (Tableaux 5 et 6).

Tableau 5 : Flux spécifiques de glyphosate en g/km²/an

	BV (km ²)	2007	2010
Orge amont	112	11	8
Yvette amont	103	55	17
Yvette	279	251	54
Orge	936	198	38
Urbain Yvette	176	364	74
Urbain Orge (avec Yvette)	824	223	42
Urbain Orge (sans Yvette)	545	209	35

Tableau 6 : Flux spécifiques d'AMPA en g/km²/an

	BV (km ²)	2007	2010
Orge amont	112	13	16
Yvette amont	103	136	74
Yvette	279	197	107
Orge	936	150	85
Urbain Yvette	176	233	126
Urbain Orge (avec Yvette)	824	168	96
Urbain Orge (sans Yvette)	545	153	88

Les zones les plus contributives en glyphosate et en AMPA sont les zones situées en aval, c'est-à-dire les plus urbanisées avec des valeurs dépassant les 100 voire 200g/km²/an en 2007. En 2010, seule l'Yvette et notamment la partie aval du cours d'eau contribue à plus de 100g/km² d'AMPA. Afin de vérifier si le transfert du glyphosate et de l'AMPA de l'Yvette et de l'Orge sont différents, ces flux spécifiques ont été rapportés à la surface de zones urbaines issues de la base de données Corine Land Cover 2000, soit 81km² pour l'Yvette et 220km² pour l'Orge (Tableau 7).

Tableau 7 : Flux spécifiques rapportés aux surfaces urbaines issues de Corine Land Cover 2000 (en g/km² de surface urbaines/an).

	2007		2010	
	Glyphosate	AMPA	Glyphosate	AMPA
Yvette	864	678	186	368
Orge	842	638	161	361

En tenant compte des surfaces urbaines uniquement, on remarque que les flux spécifiques de l'Orge et de l'Yvette sont comparables pour le glyphosate et l'AMPA, pour 2007 comme pour 2010. La différence entre les deux cours d'eau s'explique donc uniquement par l'urbanisation plus importante sur l'Yvette. Entre 2007 et 2010, le flux de glyphosate a diminué de 80% alors que celui d'AMPA de 50%.

Cependant, cette diminution peut être due à des conditions hydrologiques particulières en 2010 et qui auraient pour conséquence un ruissellement moindre sur les surfaces imperméables. C'est pourquoi il est nécessaire de vérifier les conditions hydrologiques entre les années.

7.5 Influence des conditions hydrologiques sur les flux annuels

Afin de comparer les années entre elles, les critères choisis ont d'abord été le nombre de jours de pluie et le volume d'eau écoulé (Tableau 8). Cette analyse ne montre pas d'évolution particulière, excepté pour 2009 qui a été plus sèche et globalement déficitaire par rapport aux autres années. Ce déficit n'a cependant pas induit une diminution notable des flux de pesticides cette année là, au regard des résultats de 2010 pour laquelle la diminution des flux s'accroît (cf figure 20).

Tableau 8 : nombre de jours de pluie et volume d'eau écoulé par an dans l'Orge à Athis-Mons

année	2007	2008	2009	2010
jours de pluie	176	182	149	162
Vol. d'eau Athis Mons (Mm ³)	111	111	98	119

Sachant la dynamique de transfert des pesticides d'origine urbaine, cette même analyse a été faite mais en tenant compte uniquement des jours de pluie et du volume d'eau écoulé pendant la période maximale d'application, c'est-à-dire entre le 1^{er} avril et le 31 août (Tableau 9).

Tableau 9 : nombre de jours de pluie et volume d'eau écoulé au cours de la période du 1er avril au 31 aout dan l'Orge à Athis-Mons

Période maximale	2007	2008	2009	2010
jours de pluie	76	67	52	53
Vol. d'eau Athis Mons (Mm ³)	48	41	35	39

La comparaison des jours de pluie de 2007 à 2010 montre que l'année 2007 est particulièrement pluvieuse, 76 jours contre 52 à 67 jours de 2008 à 2010. De même, le volume d'eau écoulé pendant cette période est plus élevé en 2007. 2007 semble donc être une année particulière et ne doit pas être considérée pour estimer l'effet de l'action phyt'Eaux Cités sur la qualité de l'Orge. C'est pourquoi l'année 2008 sera considérée comme une année de référence au lieu de 2007.

7.6 Estimation de l'effet de l'action Phyt'Eaux Cités sur la qualité de l'Orge

Le tableau 10 synthétise la diminution des flux entre 2008 et 2010. Du fait de la non prise en compte de l'année 2007, le bilan montre une diminution des flux moindre que précédemment (cf chapitre 7.3., Figure 20). Au lieu des 80% initialement calculés, la diminution du flux de glyphosate lié à l'action Phyt'Eaux Cités serait plutôt de l'ordre de 50 %. L'AMPA ne diminue que de 20%, mais ses origines multiples justifient en partie ce résultat.

Tableau 10 : Diminution en % des flux entre 2008 et 2010, susceptible d'être attribuée à l'action Phyt'Eaux Cités sur le bassin de l'Orge

Matières actives	Diminution 2008 – 2010
Diuron	93 %
Glyphosate	50 %
Aminotriazole	44 %
AMPA	20 %

La présence de l'AMPA peut également être due à une meilleure utilisation du glyphosate par les communes et donc une dégradation favorisée avant le transfert vers les eaux de surface. Pour cela, il faudrait réaliser le bilan des usages auprès des communes sur le bassin et vérifier leurs pratiques d'entretien après la formation des applicateurs dans le cadre du programme Phyt'Eaux Cités. Il serait intéressant de savoir si les quantités de pesticides utilisées en milieu urbain ont diminué au profit de méthodes alternatives, si seules les zones les plus sensibles ont été protégées (végétalisation des abords du cours d'eau) et / ou si le plan de traitement a été amélioré en fonction des conditions du milieu (surfaces imperméables, prise en compte des prévisions météorologiques...).

7.7 Répercussions au regard des normes de qualité environnementales (NQE)

L'étude réalisée dans le cadre du programme PIREN Seine et l'action Phyt'Eaux Cités sur l'Orge ont été lancés afin de comprendre la dynamique de transfert des pesticides en milieu urbain et d'améliorer la qualité du cours d'eau et ainsi protéger la ressource en eau potable en amont des principales prises d'eau de la Seine. Si les flux permettent de confirmer les effets du programme d'action sur la diminution des transferts de pesticides vers le cours d'eau, ils ne correspondent pas aux critères d'évaluation de la qualité d'un cours d'eau. Les NQE ont été établies molécule par molécule pour estimer leur toxicité sur le milieu récepteur et sont donc mieux adaptées que les précédentes qui considéraient tous les pesticides sans discernement. Les NQE sont en cours d'établissement et quelques unes ont déjà été établies, proposées ou à venir (Tableau 11) (INERIS, 2010, Official Journal of the European Union, 2008). De cette liste de molécules, seul le glyphosate est autorisé à usage urbain.

Le bilan de la contamination phytosanitaire pour l'Orge a été établi par la DIREN Ile de France à partir du bilan des analyses réalisées en 2004 / 2005. Les stations situées sur l'Orge aval étaient déclassées par les

concentrations moyennes en diuron supérieures à la NQE sur les moyennes annuelles (0,325, 0,222 et 0,34 µg/g sur l'Yvette à Epinay sur Orge, sur l'Orge à Morsang sur Orge et à Athis-Mons respectivement). Au regard des mesures réalisées en 2010, l'interdiction du diuron permet d'avoir un respect des NQE phytosanitaires sur ces stations. Cependant, cette interdiction a favorisé l'utilisation du glyphosate et le développement de nouvelles molécules comme le flazasulfuron. Les concentrations moyennes annuelles de 2010 du glyphosate et de l'AMPA étaient de 0,63 et 1,07 µg/l pour 81 et 97% de détection respectivement. Si leur NQE est de cet ordre, ces molécules déclasseraient alors l'Orge.

Tableau 11 : Concentrations de référence des normes de qualité environnementales (NQE) établies ou proposées pour certains pesticides (en µg/l)

Nom des substances	Moyenne annuelle eaux de surface (µg/l)	Valeur maximale acceptable Eaux de surface (µg/l)
Alachlor	0,3	0,7
Atrazine	0,6	2,0
Chlortoluron (proposé)	0,1	0,2
Diuron	0,2	1,8
Isoproturon	0,3	1,0
Simazine	1,0	4,0
Trifluraline	0,03	-
Glyphosate	A venir...	
AMPA	A venir...	

7.8 Autres incertitudes

Les données de Phyt'Eaux Cités peuvent être considérées comme homogènes, car elles sont issues d'un protocole établi depuis le début du programme : même protocole de prélèvement, même laboratoire d'analyse. Cela permet d'éviter des discontinuités généralement rencontrées pour ces raisons.

Les débits sont issus de la Banque Hydro et correspondent à des débits moyens journaliers. Pourtant, l'étude des débits maximum montrent que l'évolution dans l'Orge est importante au cours de la journée et que le calcul d'un flux de substances essentiellement lié au ruissellement nécessiterait une étude à un pas de temps plus fin.

La distinction temps sec / temps de pluie a été faite en prenant en compte les jours de pluie, sans distinction de l'intensité de pluie. Cette approche très approximative nécessiterait d'être améliorée.

L'approche détaillée ici n'a permis de considérer que les écarts liés au calcul du flux annuel des pesticides les plus fréquemment détectés dans le cours d'eau afin d'effectuer un bilan sur les molécules les plus préoccupantes. L'ensemble des données recueillies dans le cadre de Phyt'Eaux Cités est largement sous-exploité dans cette synthèse, mais leur analyse nécessiterait de prendre en compte les incertitudes liées à l'analyse des pesticides. Elles sont généralement comprises entre 10 et 30 % selon les molécules. A cela s'ajoute les valeurs différentes de limites de détection. En effet, quand les molécules ne sont pas présentes toute l'année au delà du seuil de détection, le flux calculé doit prendre en compte une fourchette de valeurs comprises entre 0 et la limite de quantification (ce n'est pas parce qu'une molécule n'est pas détectée qu'elle est absente !).

8 Conclusions et perspectives

L'Orge est un cours d'eau classé comme masse d'eau fortement modifiée. De ce fait, il n'est pas possible d'atteindre le bon état projeté en 2015. Pour ces masses d'eau, l'objectif est d'atteindre « le meilleur état atteignable sans remettre en cause les usages liés au caractère artificiel quand le maintien des activités humaines est nécessaire ». Pour l'Orge, les objectifs fixés par le SDAGE s'échelonnent ainsi (SIVOA 2009) : atteinte du bon état chimique en 2021, du bon potentiel biologique et du bon état global en 2027. La contamination phytosanitaire et surtout celle d'origine urbaine fait partie des axes prioritaires, avec celle par les métaux et les HAPs. Ces 4 années d'études et d'actions conjointes entre le PIREN Seine et Phyt'Eaux

Cités à permis de mettre en évidence qu'il était possible de réduire considérablement le flux de pesticides des cours d'eau urbains. Cette diminution a été estimée à 50% pour le glyphosate pendant la durée du programme d'action, malgré l'interdiction du diuron pendant cette période (et donc une utilisation plus importante du glyphosate).

Le bilan reste cependant incomplet. Pour permettre une généralisation de la démarche employée par Phyt'Eaux Cités, il serait nécessaire de réaliser également un bilan des usages de pesticides par les utilisateurs urbains après l'action Phyt'Eaux Cités. Un premier bilan avait été réalisé par le bureau d'étude Asconit Consultants afin de définir « l'état zéro » de Phyt'Eaux Cités (Hamelet, 2007). La connaissance plus précise de ce qu'a engendré les formations des applicateurs et ce qu'ils en ont gardé est primordiale pour appliquer cette action sur d'autres bassins versant. Des projets similaires existaient déjà (C. Fabry, 2009) : BV Ancoeur (Aqui'Brie). Aujourd'hui, de nouveaux projets sont menés sur des bassins versant d'Ile de France : Phyt'Essonne (SIARCE), Phyt'eau Bièvre (SIAVB), BV Mauldre (COBAHMA) BV des Rus du Roy (PNR Vexin), Nappe de Champigny (Aqui'Brie)... Il faut s'assurer que la démarche s'inscrit sur le long terme et permettra de réduire efficacement et durablement le transfert des pesticides vers les cours d'eau.

9 Remerciements

Ces études n'auraient pas pu être réalisées sans le concours de Phyt'Eaux Cités porté par le Syndicat des Eaux d'Ile de France et de l'ensemble de ses partenaires : Véolia Eau, Lyonnaise des Eaux Suez, Eau de Paris, l'Agence de l'eau Seine Normandie, le Syndicat de la Vallée de l'Orge Aval, le Syndicat de la Vallée de l'Yvette, la Région Ile de France, le CG de l'Essonne, le CG des Yvelines.

10 Bibliographie

Amaouri N. (1996). Etude des phénomènes d'infiltration dans des sols non saturés. Institut National Polytechnique de Lorraine. 321 Pages.

Banque Hydro <http://www.hydro.eaufrance.fr/>

Botta F. (2009) Contamination des eaux de surface du bassin versant de l'Orge par les pesticides : étude de la contribution des rejets urbains et des apports agricoles. Thèse de doctorat de l'EPHE, Spécialité : Systèmes Intégrés, Environnement et Biodiversité, 230p.

F.Botta, G. Lavison-Bompard, G. Couturier, F. Alliot, M. Chevreuil & H. Blanchoud (2010) Origine urbaine de la contamination de l'Orge par les pesticides, estimation des apports de glyphosate et d'AMPA. Rapport Piren-Seine, 36p. http://www.sisyphes.upmc.fr/piren/?q=webfm_send/882

F. Botta, G. Lavison, G. Couturier, F. Alliot, E. Moreau-Guigon, N. Fauchon, B. Guery, M. Chevreuil and H. Blanchoud (2009). Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage system. *Chemosphere* 77, 133-139

Bricon C., Ménillet F. (1969) Carte géologique au 1 / 50 000 de Dourdan (n°256). BRGM Edition.

Cerdan O, Souchère V, Lecomte V, Couturier A, Le Bissonnais Y. (2001) Incorporating soil surface crusting processes in an expert-based runoff and erosion model STREAM (Sealing Transfer Runoff Erosion Agricultural Modification). *Catena* 46: 189–205.

DIREN IDF (2006) Info phytos n.5. DIREN d'Ile-de-France. p.26 <http://www.ile-de-france.ecologie.gouv.fr/docenconsult/phyto/infophyto5.pdf>.

Fabry C. (2008) Etat de la contamination des eaux superficielles par les produits phytosanitaires. Journée "suivi de la contamination et connaissance des pratiques culturelles". 12 Juin 2008. DIREN. Gentilly. 7 p.

Fabry C. (2009) Groupe régional de lutte contre la pollution de l'eau par les produits phytosanitaires de la région Ile de France. Séminaire Micropolluants, 16 octobre 2009 Diren Ile de France, Gentilly.

Gerecke C., Scharer M., Singer H., Muller S.R., Schwarzenbach R.P., Sagesser M., Ochsenein U. et Popow G. (2002) Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: Pesticide load through waste water treatment plants – current situation and reduction potential. *Chemosphere* 48. 307–15.

Graham S., Wilson, B.R. & Reid, N. (2004). Scattered paddock trees, litter chemistry and surface soil properties in pastures of the New England Tablelands, NSW. *Australian Journal of Soil Research* 42 (8), 905–912.

Hamelet D. (2007) Rapport d'enquête sur les pratiques phytosanitaires des applicateurs non-agricoles du périmètre d'action de Phyt'Eaux Cités. ASCONIT Consultants. 95 p.

INERIS Portail substances chimiques <http://www.ineris.fr/substances/fr/page/9>

Lecomte, V. (1999). Transfert de produits phytosanitaires par le ruissellement et l'érosion de la parcelle au bassin versant—processus, déterminisme et modélisation spatiale. Thèse de doctorat de l'École Nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts, Spécialité Science de l'Eau, 212 p.

Mohanty B.P., Ankeny M.D., Horton R., et Kanwar R.S. 1994, Spatial analysis of hydraulic conductivity measured using disc infiltrometers, *Water Resources Research*, 30, 2489-2498.

Morvan X., 2004. Influence de la variabilité spatiale de différentes caractéristiques du milieu aux échelles de la parcelle expérimentale et du bassin versant hydrogéologique sur la contamination d'un aquifère sableux par les phytosanitaires. Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, 527 p.

McCulloch J.S.G., Robinson M. (1993). History of forest hydrology. *Journal of Hydrology* 150, 189–216.

Official Journal of the European Union (2008) DIRECTIVE 2008/105/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 16 December 2008

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:348:0084:0097:EN.PDF>

Pommerol C., Bricon C., Guernet C., Ménillet F., Michel J.P., Turland M., 1969. Carte géologique au 1 / 50 000 d'Etampes (n° 257). BRGM Edition.

Roque J., 2003. Référentiel régional pédologique de l'Île de France (1/250 000ème). Régions naturelles, pédopaysages et sols. Carte et notice explicative. QUAE Éditions.

SIVOA (2009) Qualité des eaux superficielles du bassin de l'Orge, rapport annuel, 67p. <http://www.sivoa.fr/decoupes/pdf/publications/rq2009.pdf>