



ENSP

ÉCOLE NATIONALE DE
LA SANTÉ PUBLIQUE

RENNES

Ingénieur du Génie Sanitaire

Promotion 2006

**Evaluation des actions préventives
menées sur le bassin versant du
Dragon pour lutter contre les
pollutions liées aux phytosanitaires
- Comparaison avec d'autres bassins versants -**

Présenté par

Anne-Marine ROBERT
Ingénieur ENSCR

Lieu du stage :

Eau de Paris
9, rue Schoelcher
75014 PARIS

Référent professionnel :

Bénédicte WELTE
Adjointe au Directeur de la Direction
Qualité Environnement

Référent pédagogique :

Michel CLEMENT
Enseignant EGERIES

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Bénédicte WELTE, adjointe au directeur de la Direction Qualité Environnement d'Eau de Paris, pour m'avoir proposé ce sujet, pour ses conseils avisés donnés pendant la réalisation de ce mémoire et pour le temps consacré à m'encadrer.

Je souhaite également remercier Michel CLEMENT, enseignant au département EGERIES à l'ENSP, pour les conseils donnés sur le thème de ce mémoire.

Mes remerciements vont ensuite à Manon ZAKEOSSIAN, responsable de la mission prévention eaux souterraines à Eau de Paris, et à Aurélien BEZANCON, technicien domaine et environnement à Eau de Paris, pour les nombreuses informations qu'ils m'ont apporté sur le contexte de l'étude du bassin du Dragon.

Je remercie Catherine DESCHAMPS, ingénieur agronome à ARVALIS – Institut du végétal, pour les données agronomes qu'elle m'a fourni.

Je souhaite remercier Aline GOURIER, qui a réalisé une thèse à Eau de Paris sur le sujet du bassin du Dragon, et qui m'a aidé dans la compréhension du fonctionnement hydrogéologique du bassin.

Enfin, j'adresse mes remerciements à l'ensemble des personnes travaillant au sein de la Direction Qualité Environnement d'Eau de Paris pour leur accueil chaleureux et leur sympathie, qui ont ainsi contribué au bon déroulement de ce stage.

Sommaire

Introduction.....	1
1 LES PESTICIDES.....	2
1.1 Présentation générale des pesticides.....	2
1.1.1 Présentation des pesticides.....	2
1.1.2 Pesticides et santé publique en France	2
1.1.3 Schéma global du devenir des pesticides dans l'environnement.....	6
1.2 Dégradation-transformation des pesticides dans le sol.....	8
1.2.1 Processus de dégradation des pesticides dans les sols.....	8
1.2.2 Facteurs influençant la dégradation dans les sols	10
1.3 Rétenion dans les sols.....	11
1.3.1 Adsorption sur les particules du sol.....	11
1.3.2 Effet des propriétés des composés	12
1.3.3 Effets des propriétés du sol sur l'adsorption	12
1.3.4 Effet de la composition de la solution de sol sur l'adsorption	13
1.3.5 Désorption : formation de résidus liés	14
1.4 Transport : contamination des eaux souterraines.....	15
1.4.1 Diffusion moléculaire.....	15
1.4.2 Transport.....	15
1.4.3 Importance de la structure du sol dans les transferts de pesticides.....	15
2 LE BASSIN DU DRAGON.....	16
2.1 Présentation du bassin versant du Dragon.....	16
2.1.1 Localisation de la zone d'étude	16
2.1.2 Occupation des sols.....	16
2.1.3 Contexte hydrogéologique	16
2.1.4 Historique des actions menées sur le bassin du Dragon.....	17
2.2 Avancées des actions	18
2.2.1 Bilan des résultats des enquêtes agricoles : matières actives utilisées	18
2.2.2 Caractérisation du contexte géologique et hydrogéologique	20
2.3 Contamination en pesticides sur le bassin du Dragon.....	22
2.3.1 Qualité des quatre sources naturelles	22
2.3.2 Campagne de carottage	33
3 COMPARAISON AVEC D'AUTRES SOURCES – EVALUATION DES ACTIONS PREVENTIVES MENEES SUR LE BASSIN DU DRAGON	37
3.1 Comparaison avec d'autres bassins voisins	37
3.1.1 Présentation des bassins voisins	37
3.1.2 Comparaison de l'évolution des teneurs en pesticides dans les sources	37
3.2 Données CRECEP / DDASS 75.....	46
3.3 Données DDASS 77	46
3.3.1 Produits recherchés	46
3.3.2 Détection	47
3.3.3 Niveau de contamination	47
3.4 Discussion sur l'évolution de la qualité des sources : effet des mesures préventives.....	48
3.4.1 Etude de la qualité des eaux de sources	48
3.4.2 Evaluation de l'action à l'aide des indicateurs CORPEN.....	49
3.5 Plan d'action pour le futur	50
3.5.1 Actions futures	50
3.5.2 Amélioration de l'évaluation	51
Conclusion.....	52
Bibliographie	53
Liste des annexes	I

Liste des figures

Figure 1 : Schéma récapitulatif : processus impliqués dans le devenir des pesticides dans l'environnement (BARRIUSO <i>et al.</i> , 1996)	8
Figure 2 : Moyennes annuelles des teneurs en atrazine sur les quatre sources du Dragon entre 1994 et 2005 (données ESPCI)	24
Figure 3 : Evolution de l'écart type calculé chaque année sur les teneurs en atrazine des quatre sources du Dragon de 1994 à 2005 (données ESPCI)	25
Figure 4 : Evolutions des teneurs moyennes en DEA de 1994 à 2005 (a) et évolution de l'écart type annuels pour la DEA de 1994 à 2005 (b) pour les 4 sources du Dragon (données ESPCI)	26
Figure 5 : Concentrations en métolachlore en 2005/2006 sur les quatre sources du Dragon (données SAGEP).....	30
Figure 6 : Pollution de la source des Vieux Moulins en 2000 par le chlortoluron (données ESPCI).....	31
Figure 7 : Evolution des moyennes annuelles des teneurs en atrazine sur les sources du Dragon et sur les sources voisines entre 1994 et 2005 (données SAGEP).....	38
Figure 8 : Evolution de l'écart type annuel sur les teneurs en atrazine pour les quatre source du Dragon (a) et sur les sources des bassins voisins (b) (données SAGEP)	39
Figure 9 : Evolution des moyennes annuelles des teneurs en DEA sur les sources du Dragon et sur les sources voisines entre 1994 et 2005 (données SAGEP)	40
Figure 10 : Evolution de l'écart type annuel pour la DEA sur les sources du Dragon (a) et pour les sources voisines (b) entre 1999 et 2005 (données SAGEP).....	41
Figure 11 : Evolution des quantités annuelles d'atrazine sorties des bassins versants du Dragon, de la Voulzie et du Durteint (données SAGEP).....	42
Figure 12 : Nombre de valeurs supérieures à la limite de détection pour les sources du Dragon et des bassins voisins (données SAGEP).....	44
Figure 13 : Evolution de la teneur en métolachlore dans la source Brocard entre 1994 et 1998 (données SAGEP).....	45

Liste des tableaux

Tableau 1 : Quantités d'herbicides appliquées sur le bassin du Dragon (en kg/an) sur certaines cultures en 2003/2004.....	19
Tableau 2 : Moyennes, minima et maxima des débits (Q en L/s)des quatre sources du bassin du Dragon pour la période 2003-2004.....	21
Tableau 3 : Coefficient de tarissement (A) pour la période de décrue de juin à décembre 2004 pour les quatre source du Dragon	21
Tableau 4 : Etat de contamination des quatre sources du Dragon en 1994 et 2005 : valeurs moyennes (µg/L) (données ESPCI).....	23
Tableau 5 : Diminution des teneurs en atrazine : pentes (en µg/L.an) sur les quatre sources du Dragon entre 1997 et 2005 (données ESPCI, calcul sur moyennes annuelles)	24
Tableau 6 : Paramètres décrivant l'état de contamination en atrazine des quatre sources du Dragon pour les périodes 1994-2000 et 2000-2005 (données ESPCI).....	25
Tableau 7 : Quantités d'atrazine, DEA et DDA (en kg) sorties des quatre sources du bassin du Dragon entre 1994 et 2005	27
Tableau 8 : Périodes d'apparition des autres pesticides rencontrés dans les eaux des quatre sources du Dragon entre 1995 et 2005 (données ESPCI)	28
Tableau 9 : Contamination par la simazine des quatre sources du bassin du Dragon (données ESPCI).....	28
Tableau 10 : Contamination des quatre sources par la terbuthylazine (données ESPCI)	29
Tableau 11 : Contamination des quatre sources du Dragon par la DET (données ESPCI)	29
Tableau 12 : Contamination des quatre sources du Dragon par l'isoproturon (données ESPCI).....	30
Tableau 13 : Contamination des quatre sources par le chlortoluron (données ESPCI)	31
Tableau 14 : Contamination de la source des Glatignys et des Pigeons par le diuron (données ESPCI).....	32
Tableau 15 : Contamination de la source des Glatignys par la métamitron (données ESPCI)	32
Tableau 16 : Bilan qualitatif de la contamination des quatre sources du Dragon par différentes matières actives entre 1994 et 2005.....	32
Tableau 17 : Caractéristiques des parcelles de la campagne de carottage (GOURRIER, 2006).....	34
Tableau 18 : Moyennes des débits (L/s) des sources étudiées sur les bassin voisins pour la période 2003/2004	37
Tableau 19 : Etat de la contamination en atrazine (µg/L) des sources du Dragon et des bassins voisins en 1994, juin 1997, février 1998 et 2005 et calcul du taux de diminution annuel (µg/L.an) (données SAGEP).....	38
Tableau 20 : Diminution de l'écart type pour l'atrazine entre 1994 et 2005 sur les sources des trois bassins (données SAGEP).....	40
Tableau 21 : Etat de la contamination en DEA des sources du Dragon et des sources voisines en 1999 et en 2005 (données SAGEP).....	41
Tableau 22 : Diminution de l'écart type de la DEA sur les quatre sources du Dragon et sur les bassins voisins entre 1999 et 2005 (données SAGEP)	42
Tableau 23 : Quantités d'atrazine (en g/km ²) ayant transitées via les sources entre 1994 et 2005 sur le bassin du Dragon, Voulzie et Durteint (données SAGEP).....	42
Tableau 24 : Matières actives (autres que l'atrazine et la DEA) détectées dans les sources du Dragon et les sources voisines entre 1994 et 2005 (données SAGEP).....	43
Tableau 25 : Années pour lesquelles les sources ont présenté un pic d'isoproturon supérieur à 0,1µg/L entre 1994 et 2005 (données SAGEP).....	43
Tableau 26 : Etat de contamination (µg/L) des sources du Dragon et des bassins voisins en 2005 (données SAGEP).....	45
Tableau 27 : Produits retrouvés (% de détection / nombre de recherche) dans les captages de Vulaines-lès-Provins et Lizines entre 1999 et 2006 (données DDASS 77) – Pourcentages de détection dans les sources du Dragon, de la Voulzie et du Durteint entre 1999 et 2006 (données SAGEP).....	47
Tableau 28 : Diminution annuelle des teneurs en atrazine et en DEA (µg/L.an) sur les captages de Vulaines-lès-Provins et Lizines entre 1999 et 2005 (données DDASS 77).....	47

Liste des sigles utilisés

- AGPM** : Association Générale des Producteurs de Maïs
- CIRC** : Centre International de Recherche contre le Cancer
- CORPEN** : Comité d'Orientation pour les Pratiques agricoles respectueuses de l'Environnement
- CRECEP** : Centre de Recherche d'Expertise et de Contrôle des Eaux de Paris
- CSHPF** : Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France
- DDASS** : Direction Départementale des Affaires Sanitaires et Sociales
- DEA** : Déséthylatrazine
- DET** : Déséthylterbutylazine
- DIA** : Déisopropylatrazine
- DT 50** : Demi-vie du produit
- ESPCI** : Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris
- EVPP** : Emballages Vides de Produits Phytosanitaires
- IFEN** : Institut Français de l'Environnement
- ITCF** : Institut Technique des Céréales et de Fourrages
- Koc** : Constante de distribution, normalisée par rapport au carbone organique
- MOD** : Matière Organique Dissoute
- OHA** : Hydroxyatrazine
- OHT** : Hydroxyterbutylazine
- ORS** : Observatoire Régional de Santé
- PPNU** : Produits Phytosanitaires Non Utilisés
- REACH** : Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals
- SAGEP** : Société Anonyme de Gestion des Eaux de Paris
- SAU** : Surface Agricole Utile
- US EPA** : United State Environmental Protection Agency

Introduction

L'impact environnemental majeur de l'agriculture intensive actuelle est la dégradation de la qualité des eaux. Elle se traduit notamment par une pollution généralisée par les nitrates et les produits phytosanitaires des eaux superficielles et souterraines. Or si les études des phénomènes de transfert des nitrates vers les eaux ont commencé depuis longtemps, celles relatives aux phytosanitaires sont beaucoup plus récentes et difficilement généralisables. La compréhension de ces mécanismes est importante car un des compartiments contaminé par ces produits est l'eau.

L'eau du robinet est utilisée pour différents besoins (boisson, cuisine, hygiène...), et doit donc répondre à différents critères avant distribution afin de protéger la santé des consommateurs. Du fait de la dégradation de la qualité des eaux, de nombreux traitements curatifs existent, mais afin de limiter ces derniers, il apparaît nécessaire de protéger la ressource en amont.

Eau de Paris, Société d'Economie Mixte de la Ville de Paris, assure l'alimentation de la capitale en eau potable. Pour ce faire, environ 50 % de la ressource sont issus des eaux souterraines. Des sources sont entre autres captées dans la région de Provins, essentiellement agricole. Les contaminations latentes et diffuses par les produits phytosanitaires ont donc une importance prépondérante dans la dégradation de la qualité de l'eau sur ce secteur. L'atrazine est un pesticide qui a été très utilisé en agriculture et qui est aujourd'hui présent dans les eaux à des teneurs importantes.

En 1992, Eau de Paris a lancé un programme de substitution de l'atrazine sur un bassin versant pilote : le bassin du Dragon. Ce site a ensuite été intégré au groupe régional d'Ile de France « Phyt'eaux propres », avec pour objectif la réduction de pollutions ponctuelles.

Le présent travail a pour but d'évaluer les actions préventives menées sur le bassin du Dragon pour lutter contre la pollution des eaux souterraines par les produits phytosanitaires.

Pour ce faire, une bibliographie sur les transferts de pesticides dans l'environnement a été réalisée, puis une deuxième partie s'intéresse plus particulièrement au cas du bassin du Dragon. Elle comprend une présentation du bassin et des actions menées et une caractérisation de la pollution par les phytosanitaires des sources captées par Eau de Paris. Enfin, la dernière partie est consacrée à l'évaluation des actions préventives en comparaison avec d'autres bassins voisins, sur lesquels aucune mesure spécifique de lutte contre la pollution des eaux souterraines par les pesticides n'a été prise.

1 LES PESTICIDES

1.1 Présentation générale des pesticides

1.1.1 Présentation des pesticides

Au sens de la directive 91/414/CEE, les produits phytosanitaires désignent les substances actives et les préparations contenant une ou plusieurs substances actives visant à protéger les végétaux contre tous les organismes nuisibles ou à prévenir leur action.

Il existe différents types de produits phytosanitaires ayant chacun une action particulière : les insecticides, les fongicides, les herbicides, les acaricides, les nématicides, ou encore les régulateurs de croissance. Parmi chaque type, les composés sont regroupés en famille selon leur structure et les groupements fonctionnels qu'ils présentent. On peut citer parmi les herbicides, la famille des triazines (atrazine, simazine, terbuthylazine...), la famille des phénylurées (isoproturon, diuron...), la famille des chloroacétanilides (alachlore, métolachlore...) ... (cf. Annexe1).

1.1.2 Pesticides et santé publique en France

A) Etat des lieux de la contamination des eaux souterraines par les pesticides en France

Selon le 6^e bilan annuel sur les pesticides dans les eaux réalisé par l'IFEN, 1 169 captages sur 2 603 contrôlés en 2002 (soit 45 %) n'ont donné aucun résultat d'analyse permettant de mettre en évidence une concentration de pesticides, 878 (soit 34 %) présentaient des teneurs en pesticides qui n'imposaient aucun traitement, et 556 (soit 21 %) étaient déclarés impropres à la consommation et nécessitaient un traitement spécifique vis-à-vis des pesticides (ex. traitement sur charbon actif).

Ce bilan met donc en avant la contamination d'une part non négligeable des captages utilisés en France.

Par ailleurs, le rapport précise quelles sont les principales molécules retrouvées dans les eaux souterraines contaminées :

- la déséthylatrazine, métabolite de l'atrazine, est retrouvée dans 48% des cas,
- l'atrazine est retrouvée dans 39% des cas,
- puis vient la déséthylterbuthylazine, métabolite de la terbuthylazine (21%),
- la simazine (12%),
- les autres produits étant retrouvés dans moins de 10% des cas.

Les triazines représentent donc la famille d'herbicide la plus problématique : elles sont à l'origine de la majorité des contaminations des eaux souterraines, certainement du fait de leur utilisation massive depuis les années 1970.

B) Effets des pesticides- toxicité

a) *Voies d'exposition aux pesticides*

Les pesticides utilisés en agriculture engendrent une exposition de la population sous différentes formes :

- par la consommation d'eau ou d'aliments contenant des résidus de pesticides,
- par l'inhalation d'un air contaminé, en particulier à proximité (voire à distance si la circulation atmosphérique pousse le nuage) d'un épandage aérien où l'exposition peut être très importante.

Par ailleurs, il ne faut pas négliger l'exposition par la manipulation des pesticides pour le traitement des végétaux au jardin ou à la maison ni l'exposition des fœtus et des nouveaux-nés à la plupart des pesticides à travers le placenta ou par le biais du lait maternel.

b) Effets des pesticides sur la santé

Comme pour toute pollution, l'impact sur la santé dépend de plusieurs facteurs :

- de l'intensité de l'exposition (concentration du pesticide dans l'atmosphère respirée ou dans l'eau ou l'aliment ingéré),
- du temps pendant lequel la personne est exposée,
- de la sensibilité personnelle (antécédents, patrimoine génétique,...).

Il dépend aussi du type de pesticide, en particulier de sa classe chimique.

Les pesticides peuvent engendrer des intoxications aiguës, qui surviennent généralement à la suite d'une exposition professionnelle (graves troubles digestifs, respiratoires ou neurologiques, atteinte importante de l'état général).

Ils peuvent également engendrer des effets toxiques ponctuels (maux de tête, nausées, irritation des voies respiratoires, des yeux, de la peau, démangeaisons...) suite à la manipulation de pesticides.

Enfin, ils peuvent provoquer une toxicité chronique, suite à la consommation quotidienne d'aliments ou d'eau présentant des teneurs en pesticides faibles. Plusieurs études se sont intéressées à l'effet des pesticides sur la santé (ORS Bretagne, 2001). Il est difficile d'appréhender l'exposition des populations aux pesticides, et ce constat crée un biais dans la majorité des études. De plus, les connaissances actuelles sont surtout centrées sur la population exposée de façon professionnelle, l'exposition de la population générale étant difficile à quantifier. D'une manière générale, le bilan réalisé en 2001 par l'ORS Bretagne, qui s'appuie sur de nombreuses études épidémiologiques, met en avant deux effets principaux des pesticides sur la santé :

La perturbation endocrinienne

Les perturbateurs endocriniens sont des substances qui modifient les équilibres hormonaux en interférant avec les glandes endocrines. Des pesticides tels que des organochlorés, des triazines, des pyréthrinés de synthèse, le linuron, le chlorpyrifos, le dicofol, le glyphosate sont suspectés d'être des perturbateurs endocriniens.

L'exposition à des pesticides pourrait également entraîner une baisse de la fertilité, par le biais d'une perturbation endocrinienne.

La cancérogénicité

La question de la cancérogénicité de certains pesticides chez l'homme, en dehors des expositions professionnelles, est sujette à débat. Les risques semblent concerner surtout les enfants. En effet, plusieurs études épidémiologiques semblent montrer une augmentation du risque de certains cancers chez l'enfant en relation avec une exposition aux pesticides de l'enfant lui-même, ou de la mère pendant la gestation, voire même suite à l'exposition parentale avant la conception. Les types de cancer les plus souvent rapportés sont la leucémie, le lymphome non hodgkinien, le neuroblastome et les tumeurs cérébrales.

Ainsi, pour le CIRC, l'atrazine est une substance non classifiable quant à sa cancérogénicité pour l'homme car les données sont insuffisantes (groupe 3) et l'US EPA classe cette substance comme possiblement cancérogène pour l'homme (catégorie C).

Dans les études, la difficulté principale réside dans l'évaluation de l'exposition aux pesticides des populations. Néanmoins, le nombre de celles mentionnant une augmentation du risque fœtal et du risque cancéreux chez l'enfant est suffisant pour interpeller et justifier l'application du principe de précaution, et ce, d'autant plus que les effets cocktails des pesticides sont aujourd'hui difficiles à appréhender (possibles effets synergiques ou antagonistes lorsque des molécules différentes sont présentes dans le même aliment ou la même eau de boisson).

En raison du grand nombre de substances actives, la toxicité des pesticides est une question de grande ampleur et les inconnues sont encore nombreuses du fait de la mise sur le marché de nouvelles substances chaque année. La procédure REACH permettra sans doute de palier certaines de ces inconnues. En effet, cette procédure établit une nouvelle réglementation pour la gestion des produits chimiques : les industries chimiques

devront alors fournir des données de sûreté sanitaire et environnementale sur toutes les substances qu'elles produisent.

C) Cas des herbicides

Cette étude porte principalement sur le devenir des herbicides car ce sont les composés les plus problématiques. En effet, alors que les fongicides ou insecticides sont appliqués sur les feuilles, les herbicides sont généralement appliqués sur le sol. Ainsi, la contamination du sol et de l'environnement se fait essentiellement par les herbicides, d'où l'intérêt de connaître leur devenir dans ce compartiment. De plus, les herbicides sont plus solubles dans l'eau que les insecticides ou les fongicides et y sont donc plus retrouvés.

Le principe fondamental du désherbage en agriculture est de détruire ou d'empêcher le développement de l'ensemble des nuisibles d'une culture donnée, tout en épargnant cette culture. La sélectivité d'un produit peut provenir d'un effet de position (herbicide seulement en surface, au dessus de la zone de prélèvement des racines), ou d'une séparation dans le temps de l'action du pesticide et du développement de la plante, ou encore de l'aptitude biologique de la plante à métaboliser la substance en produits dérivés dépourvus de phytotoxicité.

L'atrazine a été utilisée massivement depuis les années 70. La sélectivité de cet herbicide par rapport à la culture du maïs est liée à l'aptitude de cette culture à transformer et neutraliser l'atrazine (par hydroxylation ou conjugaison). Cette particularité du maïs est vraie pour la famille des s-triazines (dont l'atrazine), qui constitue donc une famille essentielle en culture de maïs. Les triazines ont été introduites dès 1962 et elles représentent la famille des herbicides la plus utilisée pendant ces vingt dernières années.

La contamination importante des eaux par l'atrazine trouve deux explications : l'atrazine doit être maintenue assez longtemps pour aboutir à l'action herbicide recherchée et l'atrazine doit être appliquée à des concentrations telles que la concentration dans la solution de sol soit supérieure à une concentration critique déterminée. Ainsi la dose appliquée est bien supérieure à celle strictement nécessaire à la neutralisation du développement des adventices. L'excédent est donc libre de circuler dans l'environnement ou de s'accumuler dans le sol.

L'arrêté du 28 septembre 2001 du Ministère de l'Agriculture et de la Pêche a fixé le retrait du circuit de la commercialisation pour les triazines à partir du 30 septembre 2002 et a interdit leur utilisation à partir du 1^{er} juillet 2003.

D) Actions engagées pour la protection de la santé publique

Une exposition chronique aux pesticides peut présenter un risque sanitaire pour les populations. Ainsi, l'Etat a souhaité agir sur cette problématique par différents moyens.

a) *Création de groupe Phyt'eau*

Afin d'agir sur la problématique liée à la pollution des eaux par les produits sanitaires, des groupes régionaux «Phyt'eaux propres » ont été créés en juin 1998. Les travaux des groupes régionaux font partie intégrante du programme national d'action en faveur de la réduction des pollutions par les produits phytosanitaires dont les modalités de mise en œuvre sont définies par la circulaire du 1^{er} août 2000 qui se décline de la façon suivante :

- Au niveau national à travers le renforcement des contrôles en matière d'utilisation des produits phytosanitaires, la mise en place d'un programme de récupération des emballages vides de produits phytosanitaires, et des produits phytosanitaires non utilisables, la mise au point et le développement de techniques alternatives et de modalités de gestion des phytosanitaires,
- Au niveau régional, par la mise en œuvre par les groupes régionaux d'actions visant à réduire les pollutions de l'eau par les produits phytosanitaires. La priorité est accordée à la mise en œuvre d'actions basées sur le volontariat. Les mesures soutenues par l'Etat sont centrées sur des actions préventives développées sur des bassins versants prioritaires. Ces actions comprennent un diagnostic des causes de pollution par bassin, un plan d'actions comprenant de la formation et du conseil, des diagnostics des pollutions diffuses et ponctuelles au niveau des

exploitations, la mise en place de zones tampons ainsi que des investissements collectifs limitant les transferts de pesticides vers les eaux.

C'est dans ce cadre que le bassin du Dragon, qui fait l'objet de cette étude, a été choisi par le groupe Phyt'eaux propres de la région Ile de France comme bassin versant expérimental avec pour objectif principal la lutte contre les pollutions ponctuelles.

b) Réglementation

La présence des pesticides et des résidus de pesticides dans les eaux d'alimentation ne doit pas être négligée, même si ces apports ne représentent qu'une faible part des apports totaux de pesticides par ingestion (10% selon l'OMS).

Valeurs limites réglementaires

La législation en vigueur (décret n°2001-1220 du 20/12/2001) transpose les directives européennes 98/83/CE, relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine et 75/440CEE du 16 juin 1975 modifiée relative à la qualité requise des eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire. Ce décret a été codifié dans le Code de la Santé Publique aux articles R1321-1 à R1321-6 et aux annexes 13-1 à 13-3, qui présente les valeurs limites imposées aux substances chimiques dans les eaux brutes et traitées destinées à la consommation humaine.

Pour les pesticides et métabolites pertinents, le Code de la Santé Publique impose les limites de qualité suivantes :

- dans les eaux destinées à la consommation humaine :
 - o 0,03 µg/l pour aldrine, dieldrine, heptachlore et heptachlorépoxyde,
 - o 0,10 µg/l pour chacun des autres pesticides ou leurs produits de dégradation,
 - o 0,50 µg/l pour le total des pesticides.
- dans les eaux brutes utilisées pour la production d'eau de consommation :
 - o 2 µg/l pour chaque pesticide,
 - o 5 µg/l pour le total pesticides.

En cas de non conformité de l'eau distribuée pour la consommation, ce sont les recommandations du CSHPF (CSHPF, avis du 7 juillet 1998) qui dictent la conduite à tenir. L'avis du CSHPF fait notamment référence à la valeur sanitaire maximale (Vmax) établie par l'OMS pour définir les situations dans lesquelles il y a lieu de restreindre l'utilisation de l'eau distribuée pour la boisson et la préparation des aliments. Il prévoit également un suivi renforcé, au moins mensuel, dès que la concentration en pesticides dépasse 0,1 µg/l pour une substance donnée.

Les valeurs limites européennes sont différentes des valeurs guide définies par l'OMS (cf. Annexe 2). Par exemple, alors qu'en France, l'atrazine a pour valeur limite 0,1µg/L dans les eaux de consommation, l'OMS fixe la limite à 2µg/l pour cette même substance. En Europe, elles ont été déterminées par rapport aux limites analytiques de détection de l'époque, alors que l'OMS les a défini suite à une démarche d'évaluation de risques.

Malgré l'existence de cette réglementation, en 2003, on estime que 8 à 9 % de la population a reçu au moins une fois dans l'année une eau dont la teneur en pesticides dépassait la norme sans pour autant justifier du point de vue réglementaire une restriction d'usage de l'eau au titre de la sécurité sanitaire. Une telle situation concernait 20% de la population française en 1993 (Ministère de la Santé et des Solidarités, 2005).

La directive cadre sur l'eau

Au niveau européen, la directive cadre sur l'eau (directive 2000/60/CE adoptée le 23 octobre 2000) impose aux états membres de protéger, d'améliorer et éventuellement de restaurer toutes les masses d'eau de surface, souterraines ou artificielles d'ici 2015. Cette directive donne une liste indicative des principaux polluants dont les états membres doivent prévenir ou limiter le rejet dans les eaux souterraines.

La décision modificatrice du 20 novembre 2001 fixe la liste des "substances prioritaires" dont les états membres doivent réduire progressivement les rejets et la liste des "substances dangereuses prioritaires" dont les rejets doivent être progressivement supprimés. Cette directive concerne l'ensemble des polluants de l'eau, mais on notera que parmi la liste des substances prioritaires figurent plusieurs pesticides répandus et

ayant une toxicité élevée. Il s'agit des composés suivants : alachlore, diuron, chlorfenvinphos, chlorpyrifos, endosulfan, trifluraline, atrazine, simazine, isoproturon et lindane.

La directive cadre européenne sur l'eau a été transposée en droit français le 21 avril 2004 (loi n°2004-338).

c) *Le Plan National Santé Environnement 2004-2008*

Le PNSE intervient dans la prévention des risques prioritaires. Pour cela, son but est de « protéger la santé publique en améliorant la qualité des milieux ». Des actions sont donc définies afin de traiter les conséquences sanitaires de la détérioration de la qualité de l'air et de l'eau. Concernant le domaine de l'eau, le PNSE affiche, entre autres, les actions suivantes :

- « Améliorer la qualité de l'eau potable et préserver les captages des pollutions ponctuelles et diffuse » : c'est la 10^{ème} action, jugée prioritaire,
- la 11^{ème} étant de « limiter les pollutions des eaux et des sols dues aux pesticides et à certaines substances potentiellement dangereuses ».

Ainsi, on constate qu'il existe aujourd'hui plusieurs textes réglementaires visant à l'atteinte d'un bon état des ressources. La contamination des eaux souterraines par les produits phytosanitaires est un problème important à résoudre afin de parvenir à cet objectif général, qui vise à protéger les populations et, de manière plus globale, à préserver l'environnement.

1.1.3 Schéma global du devenir des pesticides dans l'environnement

Une grande part de la substance active apportée n'atteint pas sa cible et ne joue pas de rôle agronomique. Elle est alors susceptible de contaminer différents compartiments environnementaux à la suite de processus de transferts, d'être stockée dans le sol ou encore de se dégrader à la suite de processus biotiques ou abiotiques. Ces phénomènes sont responsables de l'exposition des populations aux pesticides par l'eau de boisson notamment.

A) Transferts vers d'autres compartiments

Les produits phytosanitaires ne présentent un intérêt agronomique que pendant le temps où ils préservent la plante des adventices, des nuisibles ou des maladies. Lorsque, sous l'influence de paramètres environnementaux physico chimiques, ces produits quittent leur site d'application, ils sont considérés comme des micropolluants organiques, entraînant une pollution diffuse du milieu. Le transfert des pesticides dans les différents compartiments de l'environnement dépend de leurs propriétés intrinsèques, mais aussi de la dose et de la fréquence d'application. Ces transferts sont de plusieurs natures :

- transfert vers l'atmosphère par volatilisation,
- transfert horizontal à la surface du sol vers les eaux de surface par ruissellement ou érosion,
- transfert vertical à l'intérieur du sol vers les eaux souterraines par lixiviation.

a) *Pertes par volatilisation*

La volatilisation (dispersion de résidus dans l'atmosphère) peut se produire au moment de l'application, depuis la surface du sol ou même, dans certains cas où la molécule est très volatile, depuis l'intérieur du sol. Les pertes engendrées peuvent atteindre, selon les auteurs de 10 à 70 % des quantités épandues (CALVET et CHARNAY, 2002 ; SCHIAVON *et al.* 1991). Les valeurs rencontrées dans la littérature sont souvent discordantes et on considère que la matière active est soumise à des réactions de surface par lessivage et dégradation, et que la volatilisation joue un rôle mineur dans la dissipation.

De nombreux facteurs interagissent et influencent le taux de volatilisation d'un pesticide : les propriétés chimiques du pesticide (pression de vapeur saturante, coefficient de la loi de Henry, coefficient de partition sol-eau, taux de dégradation dans le sol), les facteurs liés aux pratiques phytosanitaires (mode et taux d'application et concentration des résidus résultants), le type de sol (valeur et variation de l'humidité et du flux d'eau dans la couche

contenant la molécule), et les facteurs climatologiques (température, précipitations, rayonnement solaire incident et vitesse du vent)....

b) Pertes par ruissellement

Les pesticides sont appliqués sur les plantes et la surface du sol. En tant que molécules organiques, ils montrent une forte affinité avec la surface des sols. Les transferts latéraux à la surface du sol peuvent se faire sous forme hydrosoluble ou particulaire, après adsorption sur des particules du sol issues de l'érosion. Ces transferts sont particulièrement importants pendant les deux premiers mois qui suivent l'application.

Les facteurs influençant le ruissellement sont : les conditions climatiques (pluies après période sèche, pluviométrie...), le type de sol (perméabilité de surface, capacité de rétention d'eau du sol), la topographie (valeur de la pente), l'utilisation du sol (couvert végétal favorisant l'infiltration).

c) Pertes par lixiviation

Les substances sont entraînées dans le sol par infiltration des eaux de pluie puis elles s'y déplacent selon les modalités de la circulation de l'eau. Lorsque les molécules sont en solution, on parle généralement de lixiviation ; si les molécules sont associées à la phase solide, on parle de lessivage (CALVET et CHARNAY, 2002). Ces transferts sont dus à des phénomènes élémentaires de transport : diffusion moléculaire, convection et dispersion hydrodynamique. Quand il n'y a pas de pluies intenses qui suivent l'application du produit, les transferts vers la nappe sont compris entre 0,1% et 1% et peuvent atteindre occasionnellement 5%. (FLURY, 1996).

B) Devenir dans le sol

Il est intéressant de comprendre le devenir des pesticides dans les sols puisqu'il contient une part importante du produit initialement épandu.

Les pesticides peuvent connaître deux devenirs dans le sol :

- ils peuvent être captés par l'eau qui circule dans le sol et donc être entraînés en profondeur, jusqu'à la nappe phréatique (c'est la lixiviation ou le lessivage),
- ou bien, ils peuvent être piégés par les particules du sol, et s'accumuler ou se dégrader (rétention, dégradation).

Le sol joue un double rôle car il possède à la fois un pouvoir de stockage des polluants et un pouvoir épurateur, entraînant la transformation des polluants dans les sols.

La manifestation du caractère polluant de composés organiques est étroitement liée à leur devenir dans les sols. Outre la toxicité propre du polluant, qui dépend de sa concentration et de la nature de la cible considérée, sa rétention par le sol et sa persistance sont les deux facteurs fondamentaux conditionnant le caractère polluant et/ou sa manifestation.

Des critères décrivant le comportement des composés dans le sol ont ainsi été définis :

- la DT 50 (temps de dissipation de 50% du produit, en jours) : elle caractérise la capacité du produit à persister dans le sol dans des conditions pédoclimatiques données. Plus cette présence est longue, plus la possibilité d'un transfert est importante.

Pour les pesticides, les DT50 vont de quelques jours à quelques mois pour les produits les plus persistants.

- le Koc (coefficient de partage carbone organique-eau, en cm^3/g) : il provient de la normalisation du coefficient de partage ou de distribution entre les phases solide et liquide K_d (qui caractérise classiquement la rétention des composés) par rapport à la teneur en matière organique du sol ¹. Ceci permet de comparer l'adsorption d'une même molécule sur des sols ayant des teneurs en matière organique différentes. Le Koc, représente la tendance qu'a le produit à se fixer sur le complexe argilo-humique et à ne pas passer dans la solution du sol. Un produit caractérisé par un Koc élevé est fortement adsorbé par les colloïdes du sol, ainsi il aura moins tendance à être entraîné par les eaux de ruissellement.

NB : Comme pour la DT 50, le Koc peut fluctuer selon les auteurs et les conditions expérimentales.

¹ $K_d = (x/m)/C_e$; où (x/m) est la quantité de polluant adsorbée sur le sol ; C_e la concentration du polluant en solution, en équilibre avec la phase adsorbée.

C) Bilan

La part de produit réellement exploitée pour l'action herbicide ne représente qu'environ 15% du produit appliqué. Les pertes environnementales se divisent en trois voies principales : la volatilisation (environ 2%), le ruissellement (environ 5%) et le lessivage des sols (environ 1%), comme le montre la figure suivante (SCHIAVON *et al.* 1991, BARRIUSO *et al.* 1996). L'importance de chaque voie de transfert dépend des propriétés physico-chimiques du produit et des conditions climatiques (température, humidité, pluviométrie...). Une grande partie de la matière active appliquée s'accumule donc dans les sols (environ 75%).

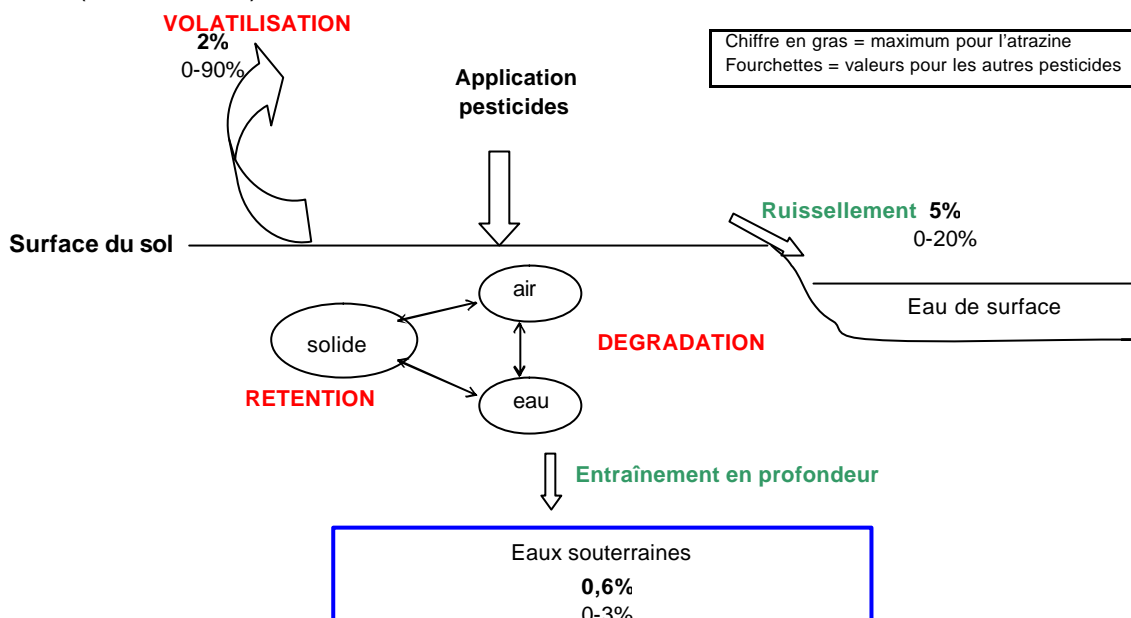


Figure 1 : Schéma récapitulatif : processus impliqués dans le devenir des pesticides dans l'environnement (BARRIUSO *et al.*, 1996)

Les pesticides peuvent donc atteindre les eaux de surface ou les nappes phréatiques. Si ces eaux sont utilisées pour l'approvisionnement en eau potable des populations, elles peuvent représenter un risque pour la santé de ceux qui les consomment (eau présentant des pics de pollution ou teneurs faibles en pesticides toute l'année).

1.2 Dégradation-transformation des pesticides dans le sol

La connaissance de la persistance des polluants constitue une étape clé dans la prévision des risques. Le paramètre le plus couramment utilisé pour décrire cette persistance est la durée de dissipation DT50, qui est le temps nécessaire pour réduire de moitié une quantité initiale d'un produit donné. Cette valeur est principalement déterminée par la dégradation ; elle dépend de la nature chimique du composé considéré, du type de sol et des conditions climatiques.

1.2.1 Processus de dégradation des pesticides dans les sols

A) Description générale

La molécule de pesticide peut subir un certain nombre de processus de transformation engendrant de nouvelles substances. La succession des différentes transformations peut aller jusqu'à une dégradation totale du produit (ou minéralisation). Dans ce cas, le pesticide est converti en composés simples tels que CO₂ ou H₂O. Les premières étapes de la dégradation transforment la structure moléculaire de la matière active avec apparition de métabolites, ayant des propriétés physico-chimiques (solubilité, toxicité...) différentes de la molécule mère. La minéralisation du polluant avec transformation du carbone organique en CO₂ est le processus ultime de dégradation, qui entraîne l'élimination du polluant.

Cette dégradation peut être d'origine chimique, photochimique (photolyse) ou biologique. Les transformations abiotiques et biotiques des pesticides ont lieu simultanément dans

l'environnement. Il est difficile de faire la part entre des phénomènes biotiques et abiotiques, car, le plus souvent, ils sont simultanés et les produits de transformation sont similaires.

a) *Dégradation biotique*

La dégradation biotique résulte de l'action de microorganismes provoquant des réactions chimiques catalysées par des systèmes enzymatiques. Elle se produit dans les milieux riches en microorganismes : dans le sol et dans les eaux. Les principales réactions mises en jeu dans la dégradation biologique des triazines par les bactéries et les champignons sont l'hydrolyse, l'oxydation (principalement la N-désalkylation) et la réduction.

En règle générale, la dégradation biologique est quantitativement la plus importante dans les sols. Il est en effet souvent supposé que les transformations biotiques contrôlent la dégradation des pesticides dans l'environnement car la grande diversité métabolique des microorganismes du sol, leur capacité d'adaptation et de mutation leur permettent de se développer dans des conditions très variées et de dégrader un grand nombre de molécules.

Cependant, la toxicité d'un polluant peut provoquer un ralentissement de l'activité de la biomasse microbienne du sol et la sélection des populations les mieux adaptées pour résister au polluant ou pour l'utiliser comme source de carbone. Cela peut se traduire par des réajustements microbiens pouvant être associés à des modifications des caractéristiques physiologiques de la microflore. L'adaptation microbienne peut même parfois se traduire par une augmentation de la vitesse de dégradation du pesticide due à la sélection de souches de microorganismes ayant des systèmes enzymatiques spécialisés dans la dégradation du composé considéré. Une bactérie capable de minéraliser l'atrazine a ainsi été isolée par RADOSEVICH *et al.* (1995).

Le plus souvent une seule espèce microbienne ne possède pas tout le système enzymatique capable de dégrader un polluant jusqu'à sa minéralisation. Celle-ci nécessite l'action de plusieurs populations microbiennes spécialisées chacune dans des étapes spécifiques de la dégradation. Si cet équilibre est modifié, alors la minéralisation ne sera pas complète, entraînant l'apparition de métabolites qui auront tendance à s'accumuler.

b) *Dégradation abiotique*

Dans certains cas, et malgré la difficulté de dissocier in situ les deux types de transformation, la prépondérance des transformations abiotiques peut être démontrée. En effet, les pesticides, une fois lessivés sous la zone racinaire peuvent encore subir des transformations. Les concentrations en nutriments, le taux de matière organique et le taux de gaz échangé décroissent avec la profondeur, ce qui engendre une baisse de la population microbienne et avec elle, une baisse de la probabilité d'occurrence de la plupart des transformations biotiques. Les transformations abiotiques contrôlent alors la dégradation de nombreux pesticides à des profondeurs suffisantes. Les milieux à fortes concentrations en matières toxiques (décharges), inhibant les populations microbiennes, les zones arides et très fortement irriguées seraient également des milieux favorables aux transformations abiotiques (WOLFE *et al.*, 1990 ; BARRIUSO *et al.*, 1996). La dégradation abiotique est favorisée dans les milieux pauvres en microorganismes, ce qui est le cas dans la zone non saturée des sols calcaires.

La dégradation abiotique concerne tous les processus de dégradation dont les réactions ne sont pas catalysées par des systèmes enzymatiques ; l'hydrolyse est la principale réaction. Des réactions d'oxydo-réduction peuvent également avoir lieu.

B) *Dégradation de l'atrazine*

L'atrazine a longtemps été considérée comme récalcitrante à la minéralisation (KAUFMAN et KEARNEY, 1970), mais des études ont montré qu'il existait des voies biotiques et abiotiques conduisant à sa minéralisation. Le mécanisme est aujourd'hui assez bien connu et est présenté en Annexe 3. La dégradation de l'atrazine dans les sols se fait par déalkylation (départ du groupement éthyle et/ou isopropyle), hydroxylation (remplacement du chlore par un groupement hydroxyle) puis ouverture du noyau triazinique (KAUFMAN et KEARNEY, 1970 ; KRUGER *et al.*, 1993). La dégradation peut être partielle ou totale (minéralisation). La dégradation incomplète de l'atrazine a été mise

en évidence : plusieurs expériences montrent que des concentrations importantes en métabolites de l'atrazine sont retrouvées dans les eaux de drainage (KRUGER *et al.*, 1993). La déalkylation est la transformation de l'atrazine la plus importante. Les métabolites résultants sont la déséthylatrazine DEA et, en moindre quantité, la désisopropylatrazine DIA car la chaîne éthyle de l'atrazine est plus facilement métabolisée que la chaîne isopropyle. La toxicité de la DEA est similaire à celle de l'atrazine. L'hydroxylation, dégradation abiotique, conduit à la formation d'hydroxyatrazine OHA.

1.2.2 Facteurs influençant la dégradation dans les sols

A) Influence du pH

HUOT *et al.* (1998) ont montré que la dégradation de l'atrazine est corrélée avec le pH des sols : dans des sols à des pH supérieurs à 7,60, 80% de l'atrazine initiale sont minéralisés à la fin de l'incubation (environ 35 jours). Inversement, dans des sols à pH acides, la minéralisation ne dépasse pas 20%, et l'OHA est le métabolite prépondérant.

Cette forte corrélation de la minéralisation de l'atrazine avec le pH peut trouver une explication. En effet, le pH acide de certains sols peut entraîner l'ionisation de l'atrazine, ce qui lui permet d'établir de plus fortes liaisons avec des constituants du sol, eux-mêmes protonés, et en particulier avec la matière organique. Ceci ralentit donc sa minéralisation. De plus, l'hydroxylation par voie physicochimique est favorisée en milieu acide et peut également ralentir sa dégradation, cette molécule étant très facilement adsorbable à pH acide. Par ailleurs, certaines conditions de pH pourraient également empêcher le développement de microorganismes adaptés à la dégradation complète de l'atrazine.

Ainsi, on constate que la demi vie de l'atrazine augmente quand le pH du sol diminue.

B) Humidité, température

L'humidité et la température sont, entre autres, des paramètres pouvant avoir une forte influence sur les valeurs de DT50 mesurées.

Un sol ayant une teneur en eau élevée favorise la minéralisation de l'atrazine (NAIR *et al.*, 1994). Ceci peut être dû au fait que lorsque la teneur en humidité du sol est plus importante, les conditions sont plus favorables aux dégradations chimiques (hydrolyse...). Ainsi, elles constituent des transformations possibles supplémentaires pour la molécule (biotique+abiotique), entraînant donc une diminution de sa persistance (KRUGER *et al.*, 1993).

La température joue un rôle dans l'activité microbienne. En effet, cette dernière est favorisée lorsque la température augmente (DURAND *et BARCELO*, 1992). Ainsi, la minéralisation de l'atrazine augmente avec la température. Les vitesses de minéralisation mesurées à 25°C sont dix fois plus élevées qu'à 5°C (SCHIERHOLZ *et al.* 2000).

C) Teneur en oxygène du sol

La minéralisation de l'atrazine dans des conditions dénitrifiantes ou anaérobies est beaucoup plus lente (NAIR *et al.*, 1993 ; TOPP *et al.*, 1995, ACCINELLI *et al.*, 2001). Ceci signifie donc que la minéralisation rapide de l'atrazine est assurée par des microorganismes aérobies.

D) Teneur en matière organique

La teneur en matière organique favorise la minéralisation (NAIR *et al.*, 1994). La matière organique est une source importante de nutriments pour les microorganismes, une teneur élevée en matière organique dans le sol est donc un facteur favorable à l'activité microbienne.

E) Effet des applications répétées

Il est observé une dégradation accélérée au fil des applications répétées, ce qui traduirait une adaptation de la microflore des sols à la dégradation des substances. Ainsi, la vitesse de dégradation de l'atrazine est décuplée par des applications annuelles pendant 15 années, comparée à des applications bisannuelles (HOUOT *et BARRIUSO*, 1996).

Au niveau des conditions de dégradation, il se pourrait donc que l'alternance de différents produits phytosanitaires sur des parcelles culturales ne soit pas conseillée.

F) Influence de l'activité microbienne sur la dégradation : lien avec la profondeur

Certains paramètres tels que la température, l'humidité, l'aération favorisent la minéralisation des pesticides. Ceci est en fait le résultat de leur rôle moteur dans l'activité microbienne.

Ainsi, du fait du changement des conditions environnementales et de la teneur en nutriments disponibles avec la profondeur, la dégradation de l'atrazine dans le sous-sol se déroule à des taux beaucoup plus faibles qu'à la surface du sol car l'activité microbienne est plus faible. En effet, les propriétés du sous-sol varient en fonction de la profondeur : ainsi, la teneur en matière organique diminue quand la profondeur augmente. Le développement bactérien est lié à la source de carbone : les bactéries se multiplient d'autant plus que le carbone disponible est facilement assimilable. Cependant, il n'y a pas toujours de corrélation simple entre la teneur en matière organique ou le pH et le nombre de bactéries (ISSA et al., 1999). La comparaison entre la dégradation de l'atrazine dans un sol stérilisé et dans un sol naturel montre que les bactéries sont impliquées dans le processus de dissipation de l'atrazine car les taux d'atrazine dégradée sont beaucoup plus faibles dans le sol stérilisé (aux environs de 10% quelque soit la profondeur dans le sol stérilisé, et entre 25 et 90% dans le sol naturel selon la profondeur) (ISSA et al., 1999 - KRUGER et al., 1993). Ils ont également mis en évidence que le paramètre jouant un rôle important dans la dégradation est la population microbienne, plus que la teneur en matière organique. En effet, il convient que la population bactérienne soit présente et capable de dégrader la molécule active sous les conditions des couches profondes. Ainsi, les amendements réalisés sur les couches profondes n'ont permis d'améliorer la dégradation de l'atrazine que lorsque ces amendements étaient constitués de matériaux de la couche de surface, qui contiennent des bactéries capables de dégrader l'atrazine et leurs nutriments nécessaires.

La diminution de la vie biologique avec la profondeur semble donc étroitement liée avec des temps de demi vie plus élevés en profondeur qu'en surface.

1.3 Rétention dans les sols

1.3.1 Adsorption sur les particules du sol

A) Généralités

Les pesticides sont des composés organiques et peuvent donc présenter des affinités pour la matière organique du sol. La rétention des pesticides dans les sols se fait par des mécanismes d'adsorption sur les particules de sol. L'adsorption dans le sol est un phénomène de surface qui peut avoir lieu aussi bien pour les molécules actives que pour les métabolites issus de leur dégradation.

A une température donnée, l'adsorption est déterminée à la fois par les propriétés de la molécule et par les conditions environnementales. Il convient de prendre en compte :

- les propriétés moléculaires de la substance active, telles que son caractère ionisable (acide ou base faible) et son affinité pour l'eau (hydrophobe/hydrophile),
- les propriétés adsorbantes du sol : teneur, nature et propriétés des constituants minéraux et organiques,
- les propriétés de la phase liquide du sol : composition ionique (pH en particulier), quantité et répartition de la solution dans l'espace poreux (CALVET et CHARNAY, 2002).

La zone principale de rétention des sols se situe dans les premiers centimètres du sol, principalement la couche de labour, qui atteint environ 40 cm. En effet cette zone est favorable à la circulation d'eau du fait des remaniements fréquents, et elle est également riche en matière organique, qui favorise la rétention de l'atrazine dans les sols.

B) Différents types d'adsorption

Il existe deux principaux sites d'adsorption, qui ont des caractéristiques différentes définissant le devenir du composé piégé (BARRIUSO et CALVET 1994) :

- les sites d'adsorption facilement accessibles : ils sont généralement positionnés à la périphérie de la matière organique. Les molécules situées sur ces sites peuvent subir des dégradations suite à l'action des microorganismes du sol. Ils sont également susceptibles d'être lessivés au contact de la solution de sol, car ces sites sont en surface. Il s'agit de la première phase de l'adsorption, cette étape est rapide.
- Elle est suivie d'une phase lente, correspondant à la diffusion du composé dans la microporosité du sol. Lors de cette étape, le produit se lie plus fortement au sol. Ces sites sont difficilement accessibles par le flux de la solution de sol. Ces sites d'accumulation à long terme sont également difficilement accessibles pour les microorganismes responsables de la biodégradation. Ainsi, les produits de ces sites ne subissent pas de transformation. Ce type, d'adsorption conduit à la formation de **résidus liés**.

1.3.2 Effet des propriétés des composés

Les propriétés des pesticides conditionnent en partie leur devenir dans l'environnement. Ainsi, plus le K_{oc} d'un composé est élevé, plus le composé a tendance à s'adsorber sur le sol. De même, si la solubilité du composé est grande, alors on peut s'attendre à une perte rapide du composé, et donc à une faible dégradation et une faible rétention, car les transferts sont rapides. Une fois appliquées, les matières actives peuvent subir des dégradations biotiques et/ou abiotiques dans le sol. Les métabolites ainsi formés ne possèdent pas les mêmes propriétés que la molécule mère ; ils n'ont donc pas le même comportement face aux phénomènes d'adsorption.

LABANOWSKI et *al.*, 2001 ont ainsi mis en évidence que les métabolites hydroxylés de l'atrazine sont plus adsorbés que les composés déalkylés ou l'atrazine elle-même. L'apparition d'un groupement hydroxyle favorise certainement les liaisons hydrogène entre le composé et la matière organique du sol.

DOUSSET et *al.* (1997) ont également montré que la terbuthylazine est moins mobile que l'atrazine : entre 30 et 40 % de terbuthylazine retenue dans des sols calcaires à argileux, et entre 19 et 22% pour l'atrazine dans ces mêmes sols. Cette plus faible mobilité de la terbuthylazine peut être liée à une biodégradation de l'atrazine plus rapide dans ces sols ou à une rétention de l'atrazine plus faible et donc à un transfert en profondeur.

Par ailleurs, ces auteurs ont également étudié le comportement des matières actives en mélange avec leurs métabolites. Ils ont ainsi démontré que les composés moins retenus entrent en compétition entre eux car les composés les plus retenus occupent rapidement une grande partie des sites d'adsorption : par exemple il existe une compétition entre l'atrazine et la DEA alors que l'OHA reste adsorbée. Ceci entraîne une augmentation de la mobilité des composés les moins retenus.

1.3.3 Effets des propriétés du sol sur l'adsorption

A) Effet de la matière organique

Tout d'abord, il est important de noter que l'adsorption des pesticides, pour les molécules non ionisées principalement, est favorisée par une teneur importante en matière organique. En effet, plusieurs études ont observé une tendance à l'augmentation de la rétention des pesticides et de leur métabolites avec la teneur en matière organique (BARRIUSO et CALVET, 1992 – DEMON et *al.*, 1994 - BARRIUSO et *al.*, 1996 – CHUNG *et al.*, 2002 – HUANG et *al.*, 2003).

B) Effet du pH

L'atrazine est une base faible, avec un pK_a de 1,7, qui peut facilement se protoner à pH acides. A des pH compris entre 4 et 6, l'adsorption d'atrazine est plus importante comparée à des pH 7 ou supérieurs. Aux pH acides, les interactions cationiques

prédominant alors qu'à pH neutre, les liaisons hydrogène et les interactions hydrophobes sont prépondérantes (KOSKINEN et CLAY, 1999).

Ce résultat peut se généraliser à d'autres pesticides, **des sols à pH faibles favorisent les interactions et donc l'adsorption.**

C) Effet de la date d'application de l'atrazine (« âge de l'atrazine »)

Plus la date d'application de l'atrazine est ancienne, plus la molécule est retenue dans le sol. En effet les interactions avec le sol deviennent de plus en plus fortes au fil du temps, et l'atrazine devient difficilement désorbable du fait d'une adsorption dans la microporosité du sol (PIGNATELLO et *al.*, 1991).

1.3.4 Effet de la composition de la solution de sol sur l'adsorption

A) Effet de l'apport de carbone organique dissout

Les boues de station d'épuration sont couramment épandues sur les champs car elles apportent des minéraux et de la matière organique au sol afin de favoriser le développement des cultures. Ces amendements sur les terres agricoles peuvent, selon leur composition, avoir un effet non négligeable sur les phénomènes d'adsorption des pesticides. En effet, un apport important de matière organique peut déplacer les équilibres de rétention puisque plus la teneur en matière organique du sol est importante, plus l'adsorption est favorisée. Cependant, les boues de stations apportent également du carbone organique dissout, présent dans la solution de sol, qui est donc susceptible de stabiliser le pesticide en solution, en créant des interactions matière organique dissoute–pesticide. De plus, il peut exister une compétition entre l'adsorption de la matière organique dissoute et l'adsorption du pesticide sur le sol. Les phénomènes peuvent donc être de nature très différente, et il est difficile de prévoir le type d'interaction mis en jeu.

CELIS et *al.* (1998) ont étudié l'effet de la matière organique dissoute apportée par des boues de station sur l'adsorption de l'atrazine. Ils ont ainsi montré que :

- l'adsorption de l'atrazine est plus importante sur les boues que sur un sol ;
- un sol ayant reçu des amendements de boues, favorise l'adsorption de l'atrazine (sauf pour les boues chaulées) et cette relation est fonction de la quantité de boues amendées ;
- la matière organique dissoute (MOD) présente aussi un effet sur l'adsorption–désorption de l'atrazine. L'ajout d'extraits de MOD de boues entraîne une diminution de l'adsorption d'atrazine. Ceci peut s'expliquer par la compétition d'adsorption entre MOD et atrazine sur le sol. Ceci ne se vérifie pas si l'atrazine présente une grande affinité avec le type de boue, car dans ce cas, la MOD de boues adsorbées sur le sol devient elle-même site d'adsorption pour l'atrazine. L'ajout d'extraits de MOD de boues provoque l'augmentation de la désorption de l'atrazine par rapport à l'ajout de CaCl_2 . La MOD prend la place de l'atrazine sur les sites d'adsorption du sol, et libère ainsi la molécule active.

Ainsi, outre des caractéristiques du sol et de la nature du composé, les propriétés spécifiques des amendements organiques jouent un rôle important dans les interactions entre le sol et les pesticides.

B) Effet de la concentration en atrazine appliquée

Des études montrent que plus la concentration en atrazine appliquée est élevée, plus le pourcentage d'atrazine adsorbée est faible (KOSKINEN et *al.*, 1997). Ceci est logique puisque lorsque la concentration en atrazine augmente, le nombre de molécules à fixer augmente. Les sites d'adsorption du sol sont donc plus rapidement saturés et la concentration en atrazine dans les lixiviats est alors plus élevée.

C) Teneur en eau de solution de sol

Le coefficient d'adsorption de l'atrazine augmente avec la teneur en eau du sol (KOSKINEN et *al.*, 1997). Cependant, le phénomène d'adsorption a lieu majoritairement en zone non saturée : aucune capacité d'adsorption de l'atrazine en zone saturée dans les roches aquifères de la région parisienne n'a été mise en évidence (BERSILLON et *al.*, 1994).

1.3.5 Désorption : formation de résidus liés

A) Phénomène d'hystérésis

L'adsorption est réversible, ce qui est une des causes principales de la persistance des produits et de leur transport vers les eaux de surface ou les eaux souterraines. La désorption consiste à remobiliser les solutés présents sur la matrice solide. Elle a lieu suite à des transformations chimiques de la matrice solide ou, le plus souvent, suite à une modification de la composition de la solution de sol. Si des solutions de sol moins concentrées percolent; alors les produits adsorbés deviennent plus facilement mobilisables.

Des phénomènes d'hystérésis sont très souvent observés dans les études d'adsorption-désorption dans les sols : c'est à dire que l'adsorption d'un herbicide sur un sol et sa désorption ultérieure n'est pas une fonction unique et donc qu'une part des pesticides adsorbés est apparemment résistante à la désorption, avec apparition rapide de résidus non désorbables (WALKER, 1987 DOUSSET *et al.*, 1994).

Il existe un équilibre entre la part des pesticides sur les sites facilement désorbables et sur les sites difficilement accessibles. Cet équilibre varie en fonction du temps. Les pourcentages de composés désorbés diminuent quand leur temps de résidence dans le sol augmente. Cette diminution des pourcentages désorbés confirme la diffusion des molécules dans des sites moins accessibles à des solvants ne destructurant pas le sol.

Le phénomène d'hystérésis pourrait être dû à la diffusion au sein de la microporosité (expliquant les processus de rétention à long terme), à la non réalisation de l'équilibre durant les phénomènes de désorption, à la création de résidus fortement liés aux surfaces du sol ou dont la cinétique de désorption est extrêmement lente par rapport à celle de l'adsorption, ou encore à la méthodologie de l'expérience elle-même (non prise en compte de la dégradation dans l'hystérésis apparente par exemple).

B) Les résidus liés

Les résidus liés sont définis comme étant des espèces chimiques provenant de pesticides, non extractibles par des méthodes qui ne changent pas de manière significative la nature de ces résidus. Il a cependant été montré que les résidus non extractibles peuvent être libérés grâce à l'activité microbienne, sous l'action de rayonnement UV, à la suite d'un changement du pH (changement des interactions ioniques susceptibles de déplacer les équilibres), après une dessiccation du sol, ou encore sous l'effet de fertilisation (BERTIN *et al.*, 1989). Les résidus liés peuvent représenter jusqu'à 90% des quantités initialement appliquées (CALDERBANK, 1989 - KRUGER *et al.*, 1993 b). Différentes hypothèses peuvent expliquer la formation de ces résidus liés (BERTIN *et al.*, 1989 – DURAND et BARCELO, 1992 – BENOIT, 1994) :

- formation de liaisons covalentes avec des constituants organiques du sol,
- incorporation dans des condensats au cours de leur condensation, ou emprisonnement dans le réseau tridimensionnel des macromolécules humiques,
- bio-incorporation dans des structures cellulaires due à l'activité microbienne métabolique,
- blocage dans la microporosité des structures colloïdales organiques.

Toutes ces hypothèses font ressortir le rôle fondamental de la matière organique et de l'activité biologique du sol.

Une molécule adsorbée n'est plus ni en solution ni en phase gazeuse, ce qui entraîne :

- une biodisponibilité diminuée et des effets biologiques supprimés ou limités,
- une moindre dégradation par les micro-organismes du sol, donc une augmentation de la persistance, car la rétention conditionne la disponibilité des polluants et peut donc jouer un rôle de protection à l'égard de la dégradation biologique. (LOISEAU 2001, GUO *et al.*, 2000).
- une immobilisation, ce qui limite la pollution chimique des eaux (cependant les molécules retenues peuvent être entraînées par érosion avec les constituants du sol sur lesquels elles sont adsorbées).

La formation de résidus liés pose un problème car leur comportement à long terme est mal connu et ils peuvent être relargués plusieurs mois après (SCHIAVON *et al.* 1991).

Ainsi, la teneur en matière organique est un facteur favorisant la rétention des pesticides et leur accumulation dans des résidus liés. Cependant, c'est un élément nécessaire au développement bactérien, qui favorise donc la transformation biotique des pesticides dans le sol (partie 1.2.2). Le rôle de la matière organique n'est donc pas simple à appréhender et illustre la complexité du comportement des pesticides dans le sol où les mécanismes de dégradation et de sorption sont en compétition. En effet, la dégradation forme de nouveaux produits, ayant des propriétés spécifiques qui conditionnent leur adsorption. L'adsorption, quant à elle, stabilise les produits et rend donc leur dégradation plus difficile.

Les données sur les Koc et DT 50 des composés peuvent permettre d'avoir une idée générale de leur comportement dans l'environnement (cf. Annexe 4).

1.4 Transport : contamination des eaux souterraines

L'eau constitue le moteur du transfert des pesticides et de leurs métabolites. Ils sont soumis aux processus de diffusion et de convection-dispersion, responsables de leur entraînement en profondeur. Ces transferts sont fonction de la structure du sol.

1.4.1 Diffusion moléculaire

Le flux de pesticides lié à la diffusion moléculaire dépend de la quantité de molécules actives présentes dans la solution de sol. En effet, la diffusion moléculaire se produit sous l'effet d'un gradient de concentration. L'adsorption ou la dégradation d'une molécule diminuent son flux de diffusion. La dégradation d'une molécule peut par contre entraîner l'augmentation du flux des métabolites générés. Ainsi, la diffusion entraîne la migration des pesticides de la solution de sol vers les particules de sol si la solution de sol est concentrée : c'est l'adsorption. La migration est inversée si la solution de sol est peu concentrée : c'est la désorption.

1.4.2 Transport

Les eaux de recharge peuvent provoquer deux phénomènes : le ruissellement en surface ou l'infiltration. Ces phénomènes dépendent de la vitesse d'infiltration de l'eau et des caractéristiques du sol. Le ruissellement peut se produire à la suite de précipitations fortes, ou lorsque la capacité de rétention du sol est faible. La percolation de l'eau dans le sol et la zone saturée est à l'origine de la lixiviation des pesticides et de leur redistribution en profondeur. Au moment des pluies efficaces, les polluants adsorbés sur la matière organique peuvent être désorbés au passage de la solution de sol, si elle est peu concentrée en matière active, et atteindre ainsi des couches inférieures du sous-sol, où ils peuvent être à nouveau adsorbés (effet de la diffusion). Ce phénomène peut se répéter jusqu'à ce que le polluant atteigne la nappe phréatique. Les substances ne possèdent pas les mêmes caractéristiques (rétention, solubilité...) ; leur mobilité est donc différente. Parallèlement à ce transport, la dégradation éventuelle du produit doit être considérée.

Les cinétiques de transport d'un pesticide dépendent de sa facilité à être sous forme soluble et de la vitesse d'infiltration de l'eau dans la zone saturée, qui dépend des caractéristiques intrinsèques des roches traversées (porosité, perméabilité, humidité...).

1.4.3 Importance de la structure du sol dans les transferts de pesticides

Les milieux fissurés entraînent des flux préférentiels et des transferts rapides donc un risque de contamination élevé. Dans le sol, la vie biologique (lombrics, racines) induit la formation de nombreux pores tubulaires de quelques millimètres de diamètre à plusieurs dizaines de centimètres de long. Ces pores peuvent conduire à des écoulements préférentiels rapides lorsque le sol est proche de la saturation en eau. Les expériences de NOVAK *et al.* (2001) mettent en évidence le rôle prépondérant de la structure du sol sur ce type de transfert des pesticides. La comparaison d'un sol lessivé et d'un sol argileux présentant des fentes de retrait (vertisol) montre des exportations 3 à 7 fois supérieures dans le deuxième sol. De même, SADEGHI *et al.* (2000) ont confirmé ces phénomènes d'écoulements préférentiels. L'existence de chemins préférentiels dans le sol peut rendre la prédiction de migration des composés en fonction de leur coefficient de distribution incertaine (MALONE *et al.*, 2004).

2 LE BASSIN DU DRAGON

Eau de Paris a décidé en 1992 d'agir afin de lutter contre la pollution par les phytosanitaires, après le constat d'une pollution importante des eaux souterraines du bassin du Dragon qu'elle exploite. Depuis 1999, le bassin versant du Dragon a été choisi comme site expérimental sur les pollutions ponctuelles par le groupe régional Phyt'eaux propres d'Ile de France. Il est représentatif des cultures d'Ile de France et les agriculteurs se montrent volontaires pour agir depuis 1992 ; c'est la raison pour laquelle il a été retenu.

2.1 Présentation du bassin versant du Dragon

2.1.1 Localisation de la zone d'étude

Le bassin du Dragon est situé à une dizaine de kilomètres à l'ouest de Provins, dans l'est de la Marne. Il a une superficie de 27,6 km² et appartient à l'extrémité est de la région naturelle de la Brie. (cf. Annexe 5)

Sept communes y sont présentes partiellement : Cucharmoy, La Chapelle St Sulpice, Lizines, Maison Rouge, St Loup de Naud, Sognolles et Vulaines-lès-Provins.

2.1.2 Occupation des sols

La région est reconnue comme étant un secteur de polycultures. Les surfaces agricoles représentent près de 85% du bassin versant. Les 15% restant sont des surfaces boisées (11%), ou des zones urbaines, industries (rares) ou voiries (4%). Le réseau hydrographique n'occupe qu'une faible part du bassin.

A) Zones urbanisées

Les espaces urbains sont occupés par environ 600 habitants sur le bassin du Dragon.

Deux types de voiries sont à considérer sur le bassin :

- la voie ferrée reliant Paris à Bale : elle traverse le sud du bassin d'est en ouest ; le désherbage y est fréquent.
- le réseau routier : la route nationale 19 traverse le nord du bassin d'est en ouest ; le désherbage y est également fréquent.

B) Surfaces agricoles

Trente cinq agriculteurs sont présents sur le bassin. Le type de cultures et leurs proportions varient peu d'une année sur l'autre sur le bassin versant du Dragon. Le blé tendre est la culture la plus répandue sur le bassin : elle représente près de 50% de la Surface Agricole Utile (SAU). Trois cultures d'assolement se retrouvent à des niveaux proches entre 12 et 14% : le pois, le maïs grain, et la betterave sucrière. A des niveaux plus faibles, on trouve le colza, les orges de printemps et d'hiver.

C) Réseau hydrographique

Le réseau hydrographique est peu densifié et localement temporaire. Sa largeur est de 1m à quelques mètres. Il est constitué de rus pérennes (ravin de la Forge, ru des Vieux Moulins, ru des Glatignys) et de rus temporaires (ru du Fossé Mou, ravine d'Ariot). Il est orienté selon deux axes : l'axe Nord –Sud constitué par le ru des Glatignys, et l'axe Est-Ouest constitué par le ru des Vieux Moulins.

De nombreuses mares sont observées sur le plateau. Elles indiquent une rétention d'eau dans des niveaux argileux. Il existe également un réseau important de drains agricoles, situé généralement à 60-80 cm de profondeur dans les terrains argileux afin de limiter les zones humides en terrains cultivés. Cependant, ces drains agricoles sont anciens, leur état est mal connu et aucune cartographie précise n'existe.

2.1.3 Contexte hydrogéologique

Le bassin du Dragon est situé dans le bassin parisien ; les terrains affleurant sur ce secteur sont d'âge tertiaire, les formations Eocène étant les plus présentes.

Les eaux captées par Eau de Paris proviennent de l'aquifère multicouche des Calcaires de Champigny. C'est un aquifère où niveaux perméables et semi-perméables se succèdent.

A) Géologie

Les terrains constitutifs de l'aquifère ont été décrits dans la thèse de Aline GOURRIER (2006), à partir d'une synthèse de différents documents. Les formations géologiques principales sont les suivantes (de la surface vers les couches profondes) :

- Limons de plateaux
- Sables et grès de Fontainebleau – STAMPIEN
- Argiles et marnes LUDIEN – SANOISIEN
- Calcaires – EOCENE
- Formation argilo sableuse – YPRESIEN
- Craie – SENONIEN.

La carte géologique simplifiée du bassin du Dragon est présentée en Annexe 6.

Sur le bassin versant, plusieurs types de sol sont rencontrés ; on peut citer : rendzine sur calcaire dur, sol alluvial brunifié, sol brun lessivé.... Les caractéristiques de ces sols étant différentes (granulométrie, pH ou encore teneur en matière organique), les transferts de produits appliqués sur le sol vers le sous-sol et la nappe ne sont donc pas homogènes sur tout le bassin.

B) Hydrogéologie

Sur le secteur d'étude, deux aquifères sont identifiés : l'aquifère multicouches des Calcaires de Champigny (Eocène), et l'aquifère de la Craie (Crétacé). De plus, il est important de noter la présence d'une nappe perchée sur le plateau, contenue dans les niveaux argileux de l'Oligocène. La formation de mares sur certaines communes témoigne de la présence de cette nappe.

La nappe des Calcaires de Champigny est une nappe libre sur l'ensemble du bassin étudié. Sa puissance est d'une trentaine de mètres sous le plateau et diminue fortement au niveau des points d'émergence. Les argiles plastiques du Sparnacien constituent le substratum de l'aquifère. L'eau constituant la nappe des Calcaires de Champigny n'est pas influencée par une drainage ascendante car le substratum de cette nappe est considéré comme imperméable. Les changements de faciès latéraux et verticaux engendrent une hétérogénéité de la perméabilité de l'aquifère.

La concordance est bonne entre les limites des bassins versants hydrogéologique et topographique.

Le bassin du Dragon est divisé en deux périmètres sourciers. Sur chacun, Eau de Paris capte deux sources par gravité dans la nappe des Calcaires de Champigny : Glatignys et Pigeons pour l'un, Vieux Moulins et Gauthières pour l'autre.

2.1.4 Historique des actions menées sur le bassin du Dragon

Afin de lutter contre la pollution des eaux souterraines par les phytosanitaires, des actions ont été mises en œuvre sur le bassin du Dragon avec un partenariat actif de la profession agricole. Deux périodes se distinguent :

- la période de 1992 à 1999, pendant laquelle les actions étaient à l'initiative de Eau de Paris (anciennement SAGEP) et de l'AGPM,
- depuis 2000, année où les actions se sont inscrites dans le cadre du groupe Phyt'eaux propres de la région Ile de France, l'objectif sur le bassin du Dragon étant la réduction des pollutions ponctuelles.

Les actions suivantes ont été entreprises entre 1992 et 1999 :

- Substitution de l'atrazine dès 1992 : les produits phytosanitaires de substitution sont distribués gratuitement aux agriculteurs par Syngenta puis Bayer. Tous les agriculteurs utilisent le même substituant pour l'atrazine afin d'éviter les phénomènes de dilution, qui masqueraient l'éventuelle apparition de ces produits de substitution dans les eaux souterraines. Il est alors plus facile de cibler quelles molécules actives sont à rechercher dans les eaux,

- Contacts pris avec les utilisateurs non agricoles pour arrêt d'application d'atrazine (SNCF, collectivités locales),
- Enquêtes agricoles annuelles afin de caractériser les pratiques agricoles (produits utilisés, quantités, types de culture...), réalisées par l'AGPM, puis ARVALIS – Institut du végétal (résultant de la fusion entre l'ITCF et l'AGPM).
- Suivi analytique de la qualité des eaux des quatre sources : une trentaine de composés analysés tous les quinze jours sur les sources (SAGEP, ESPCI).

Les actions entreprises dans le cadre du projet 2000-2005, ayant pour objectif la réduction des pollutions ponctuelles, sont les suivantes :

- Poursuite des actions engagées entre 1992 et 1999 : substitution de l'atrazine, enquêtes agricoles et suivi analytique.
- Compréhension de l'hydrodynamisme du bassin
 - o Caractérisation des différents rus (établissement de profils) en 2000
 - o Test de porosité des rus en 2000
 - o Traçage à partir de différents points d'engouffrement en 2000 et 2001
 - o Analyse des eaux superficielles : drains, rus permanents et temporaires (2000-2002)
 - o Co-financement d'une thèse avec l'université de Paris XI afin d'étudier l'hydrodynamisme des écoulements sur le bassin du Dragon (2003-2006).
- Diagnostic des cours de ferme de chaque agriculteur du bassin versant et rédaction d'un document proposant des améliorations (2003-2004).
- Aménagement des cours de ferme entre 2003 et 2005 (amélioration des locaux de stockage, des points de remplissage et des pulvérisateurs).
- Actions de communication (rédaction de bulletins).

La sensibilisation en zone non agricole est assurée par Aqu'iBrie, association qui étudie la nappe des calcaires de Champagne.

2.2 Avancées des actions

2.2.1 Bilan des résultats des enquêtes agricoles : matières actives utilisées

A) Substitution de l'atrazine

L'atrazine n'est plus utilisée depuis 1992 sur le Dragon. Pour les utilisations agricoles, les différents substituants de l'atrazine utilisés sur le bassin du Dragon ont été :

- 1992-1994 : mélange alachlor – terbuthylazine
- A partir de 1995 : arrêt de l'alachlore pour des raisons de manque d'efficacité : un mélange métolachlore – terbuthylazine est alors utilisé.
- Puis, l'arrêté du 28 septembre 2001 du Ministère de l'Agriculture indique le retrait des triazines du circuit de commercialisation à partir du 30 septembre 2002. Les produits préconisés sur le bassin du Dragon sont alors le S-métolachlore, le callisto (matière active : mésotrione), le milagro (matière active : nicosulfuron) et l'éclat (mélange de prosulfuron et de bromoxynil phénol). Des traitements de post-levée (avant la levée de la culture et des mauvaises herbes) et des traitements de pré-levée (après l'apparition d'adventices sur la cultures) peuvent être mis en œuvre (cf. Annexe 7). Ce choix revient à l'agriculteur.

En 2002 : 12 agriculteurs ont utilisé un traitement pré levée (S-métolachlore) et post levée (milagro) ; 8 agriculteurs ont utilisé un traitement en post levée avec deux passages (callisto et milagro).

En 2003, le Dual Gold (matière active = mélange de métolachlore+benoxacor) a été utilisé en pré levée et un mélange callisto+Milagro a été utilisé en post levée.

En 2004, 16 agriculteurs ont planté du maïs. Le programme de désherbage pour le maïs a été le suivant : 105 ha ont été traité avec le programme tout en post levée et 141 ha ont été traités avec le programme pré puis post levée.

- Depuis 2004 : la sulcotrione a été utilisée, associée si nécessaire au bromoxynil.
- En 2005 : Mikado (matière active=sulcotrione) pour programme tout en post levée
Lagon (matière active=aclofen) puis Mikado en pré levée puis post levée

La SNCF a substitué l'atrazine par du glyphosate ou du glufosinate pour l'entretien de ses voies. La DDE a également arrêté d'utiliser l'atrazine, et elle déclare ne plus appliquer de produits phytosanitaires depuis 2002 dans ce secteur.

B) Evolution du nombre de matières actives appliquées et du nombre d'applications

Sur le bassin du Dragon, en 2004, les herbicides restent la famille de produits avec la plus grande diversité de matières actives (près de 50%) devant les fongicides (environ 30%), les insecticides (près de 15%) puis les régulateurs (7%).

Les céréales à paille concentrent le plus grand nombre de matières actives différentes. Le pois dispose d'un choix de matières actives assez important, suivi de la betterave et du colza. Cette diversité est moins grande sur le maïs, cette culture n'exigeant pas de traitements fongicides ou régulateurs.

Les herbicides sont les produits les plus appliqués : 45% du total, suivi des fongicides (environ 35%), puis les insecticides (10 à 12%) et les régulateurs (environ 8%).

En 2004, le nombre d'applications d'herbicides a augmenté (les autres étant restés constants) car :

- la surface enquêtée est plus grande,
- la procédure d'homologation des mélanges depuis 2004 oblige parfois à réaliser deux passages au lieu d'un,
- la maîtrise des mauvaises herbes pose des difficultés plus importantes.

Le blé tendre est la culture qui concentre le plus d'applications de produits phytosanitaires suivi de la betterave, puis du pois. Cependant, la betterave est la culture qui présente le plus d'applications d'herbicides.

C) Evolution des quantités de matières actives d'herbicides appliquées

Les quantités de matières actives épandues (quantité de produit x concentration des matières actives x surface traitée) ont augmenté de 1991 à 1999. Ceci est lié à l'augmentation des surfaces prises en compte dans l'enquête. Une diminution est ensuite constatée. Elle peut être attribuée à l'évolution des produits et de leur dosage (substitution par des produits utilisés à plus faible dose/ha), en particulier pour les herbicides.

On note également que les herbicides représentent la part la plus importante avec environ 50% des quantités appliquées. Ceci trouve deux explications :

- le nombre d'applications d'herbicides est plus important que celui des autres familles,
- les matières actives des herbicides sont très souvent efficaces à de plus fortes doses que pour d'autres types de produits comme les fongicides et les insecticides. Ceci est moins vrai pour les nouveaux produits.

Tableau 1 : Quantités d'herbicides appliquées sur le bassin du Dragon (en kg/an) sur certaines cultures en 2003/2004

Blé tendre	Betteraves	Pois	Maïs
1000	800	600	200

La quantité la plus importante de produits appliqués se trouve sur le blé tendre, suite logique à l'importance de sa surface sur le bassin.

Les matières actives dont les quantités épandues sont les plus importantes sur la période 1992-2005 sont, par ordre décroissant : (cf. Annexe 8)

- L'**isoproturon**. Ces quantités sont à mettre en relation avec les surfaces qu'occupent les céréales à paille sur le bassin (48%). Les quantités appliquées sont en diminution depuis 2004 (525 kg en 2003/2004). Cette matière active s'applique à l'automne ou en sortie d'hiver à une dose comprise entre 1000 et 1500g/ha selon la teneur en argile et en matière organique du sol. Depuis le 1^{er} janvier 2004, la réglementation impose une limitation de cette dose à 1200 g/ha au lieu de 1800 g/ha et à une application par an pour l'isoproturon. La diminution peut être liée à cette limitation ou à l'utilisation d'autres produits.
- Le **métolachlore** n'est plus utilisé depuis 2002 suite à sa détection dans les eaux. (applications autour de 600 kg/an auparavant). Cette molécule était utilisée sur le

maïs en substitution de l'atrazine depuis 1992. Elle était moins appliquée que l'isoproturon mais à des doses importantes (3000 g/ha).

- La **métamitron** est une matière active appliquée sur la betterave (autour de 500 kg/an en 2003/2004). Ces quantités importantes sont liées à des doses/ha élevées (dose homologation : 2800 kg/ha).
- L'**alconifen** est utilisé sur protéagineux (environ 200 kg/an). La dose à l'hectare est importante. L'augmentation de l'application en 2004 est due à son introduction dans le programme de désherbage maïs (Lagon en pré-levée).
- La **trifluraline** est utilisé sur le colza (autour de 200 kg/an). La dose à l'hectare est importante.
- Le **chlortoluron**, désherbant des céréales, est moins appliqué sur le bassin (environ 30 kg/an en 2003/2004). Depuis le 1^{er} septembre 2004, il, existe une limite réglementaire pour ce produit à 1800 g/ha au lieu de 2500 g/ha.

D'autres substances actives sont appliquées sur le bassin maïs à des quantités beaucoup plus faibles : environ 100 kg/an ou inférieures. Les produits utilisés à faibles doses (sulfonylurées, produits foliaires...) représentent logiquement des quantités plus faibles.

2.2.2 Caractérisation du contexte géologique et hydrogéologique

A) Alimentation de la nappe

L'aquifère ici étudié est celui constitué par les Calcaires de Champigny. Il est alimenté de trois façons :

- par impluvium direct sur les affleurements de Calcaires de Champigny ; dans ce cas une partie des pluies s'infiltrer directement dans la roche réservoir ;
- par alimentation directe de la nappe par les eaux des cours d'eaux et des vallons ; ces axes d'écoulement ont souvent largement mis à nu les Calcaires de Champigny. Cette contribution peut être importante et rapide (observation de pertes en rivières le long du Ru des Glatignys et des Vieux Moulins rappelant le caractère fissuré des calcaires et la vulnérabilité de l'aquifère) ;
- par infiltration à travers le manteau marneux et les couches superficielles ;

La recharge a lieu pendant la période de pluies efficaces, à savoir de octobre à mars. Cependant, l'hypothèse d'une recharge estivale a été soumise à partir de l'analyse isotopique de la recharge et de l'étude des hydrogrammes de crue (teneurs isotopiques des sources enrichies par rapport à la moyenne des précipitations – apports d'isotopes lourds en période plus chaude) (GOURRIER, 2006).

B) Exploitation de la nappe

Trois forages sont destinés à l'alimentation en eau potable des communes de la Chapelle St Sulpice, Lizines et Vulaines-lès-Provins. Les forages de Lizines (58 m) et Vulaines (45 m) captent l'aquifère étudié. Par contre, l'ouvrage de la Chapelle St Sulpice (75 m) capte les niveaux sableux de l'Yprésien.

Les prélèvements de la nappe sur le bassin du Dragon sont relativement faibles et localisés.

C) Expériences de traçage

Des expériences de traçage ont été menées en 2000 et 2001 à partir de différents points d'engouffrement (cf. Annexe 9). Elles ont permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes :

- un axe d'écoulement Nord-Sud très fort, qui touche en particulier la source des Glatignys et le ru des Glatignys mais beaucoup plus tardivement,
- un axe Ouest-Est, qui touche rapidement la source des Vieux Moulins et la source des Pigeons. La source Glatignys est concernée mais avec un délai plus long,
- la source Gauthières n'est pas influencée par les écoulements rapides,
- les sources Vieux Moulins et Glatignys semblent très influencées par des écoulements de surface.

Le ru des Vieux Moulins est systématiquement influencé par les expériences de traçage.

Le ru des Glatignys semble moins influencé par les communications et les points d'engouffrement testés.

N.B. : Les expériences ne mettant pas évidence de connexion ne peuvent pas être considérées comme preuve d'absence de communication. De plus, les communications dépendent fortement du niveau de la nappe et peuvent donc varier d'une période à l'autre suivant la piézométrie de l'aquifère.

D) Caractérisation des sources

Les quatre sources du Dragon ont été jaugées individuellement dans le cadre de la thèse d'Aline GOURRIER (2006). Les débits des sources mesurés sont présentés ci-dessous :

Tableau 2 : Moyennes, minima et maxima des débits (Q en L/s) des quatre sources du bassin du Dragon pour la période 2003-2004

	Glatignys	Pigeons	Vieux Moulins	Gauthières
Q max en L/s	44,0	42,0	39,0	14,5
Q min en L/s	31,0	32,5	29,0	12,5
Q moy en L/s	35,5 ± 5,0	37,0 ± 4,5	32,5 ± 3,5	13,5 ± 0,5

Le bassin du Dragon fournit au total un débit d'environ 10 000 m³/j.

La nature de l'encaissant mais aussi les conditions d'écoulement jouent un rôle important sur les conditions de recharge.

Les sources nord (Glatignys et Pigeons) présentent de fortes amplitudes de variations alors que les variations des sources sud (Vieux Moulins et Gauthières) sont atténuées. L'influence du battement de la nappe est donc plus importante au nord qu'au sud. Les niveaux captés par les sources sud seraient donc plus profonds.

L'étude des hydrogrammes de crue montre que la réponse à un épisode pluvieux des quatre sources est différente. La source des Glatignys présente un temps de réaction plus court que Pigeons, mais plus intense. Les écoulements de « ruissellement » et « hypodermique » sont plus importants pour la source des Glatignys. Ceci résulte des caractéristiques différentes du bassin d'alimentation de chaque source (morphologie, perte en rivières, perméabilité de la roche...). La source des Glatignys est donc plus vulnérable aux écoulements rapides.

L'hypothèse selon laquelle la source Gauthières serait alimentée par des réserves profondes est basée sur les caractéristiques suivantes :

- les expériences de traçage ont montré que la source Gauthières n'était influencée par aucun point d'engouffrement, et aucun ru.
- sur une période d'étiage, les débits des sources des Vieux Moulins, de Glatignys et de Pigeons baissent plus rapidement que pour Gauthières. En effet, le coefficient de tarissement calculé sur la période de décrue de juin à décembre 2004 sur chaque source rend compte de cette différence. Il permet de définir la baisse du débit des sources due à l'étiage de la nappe (cf. Tableau 3) :

Tableau 3 : Coefficient de tarissement (A) pour la période de décrue de juin à décembre 2004 pour les quatre sources du Dragon

	Glatignys	Pigeons	Vieux Moulins	Gauthières
? en s⁻¹	1,9.10 ⁻⁸	1,9.10 ⁻⁸	2,3 ⁻⁸	1,0 ⁻⁸
Vidange/mois	4,8%	4,8%	6,0%	2,5%

De plus, la faible valeur du débit de la source des Gauthières comparé aux autres sources du Dragon suggère également un écoulement souterrain de cette source. En effet, cette faible valeur du débit serait alors due au fait que Gauthières soit seulement alimentée par les eaux d'infiltration, alors que les autres sources reçoivent les eaux d'infiltration et ont des interactions fortes avec les eaux superficielles.

E) Etude des eaux de surface

Les analyses réalisées sur les eaux de surface n'ont pas permis d'établir de relation évidente entre les concentrations dans les rus et dans les sources.

Cependant, pendant l'année 2000, le suivi régulier de la concentration en pesticides dans les rus a mis en évidence des concentrations élevées en urées substitués et en triazines dans le fossé de Vulaines notamment. Des contacts ont alors été pris avec le Maire de

Vulaines et l'agriculteur dont la ferme est située juste à côté du fossé. En 2001, les concentrations en phytosanitaires retrouvées dans le fossé sont faibles. L'amélioration de la qualité de l'eau du fossé peut être attribuée au contact pris avec l'exploitant qui a ainsi pu être sensibilisé à l'impact de ses pratiques.

L'étude de la perméabilité des rus a mis en évidence des zones poreuses dans les rus avec des pertes en rivières importantes après une forte pluie.

Par ailleurs, l'analyse des eaux collectées par les drains agricoles a montré la présence de triazines dans les eaux. Même si ces prélèvements ne sont pas représentatifs de la pollution de la nappe car ils entraînent la création de chemins préférentiels, ils mettent en évidence qu'il reste dans le sol des triazines facilement mobilisables lors d'épisodes pluvieux.

2.3 Contamination en pesticides sur le bassin du Dragon

2.3.1 Qualité des quatre sources naturelles

Les caractéristiques chimiques et physicochimiques de la nappe ne sont pas identiques en tout point. La qualité des eaux des quatre sources témoigne de cette variabilité. En effet, la comparaison de la minéralisation des sources montre que les sources de la branche nord (Glatignys et Pigeons) sont plus minéralisées que les sources de la branche sud (Vieux Moulins et Gauthières). De même, sur une même branche, les sources en amont présentent une minéralisation légèrement supérieure à celle des sources aval. Une stratification de l'aquifère est donc à envisager. Par ailleurs, la contamination des sources par les pesticides n'est pas homogène sur le bassin.

A) Matières actives recherchées dans les eaux

Sur la centaine de matières actives utilisées sur le bassin du Dragon, seule une trentaine de substances sont régulièrement analysées (tous les quinze jours). Le choix des substances analysées se fait en fonction des enquêtes agricoles qui caractérisent les matières actives et les quantités épandues sur le bassin.

Les analyses des eaux de source sont réalisées par plusieurs laboratoires : le laboratoire de Eau de Paris et le laboratoire de l'ESPCI analysent une trentaine de matières actives (cf. Annexe 10), le laboratoire de Guidel pour les analyses de l'aminotriazole et le laboratoire GIRPA à Angers pour les analyses de glyphosate et d'AMPA, son principal métabolite.

Il est important de noter un changement de la méthode analytique utilisée par la SAGEP pour l'atrazine en 1997. Ceci explique le décrochement des teneurs en atrazine à cette période, du fait d'un meilleur rendement d'extraction.

B) Qualité globale des sources

Sur les courbes décrivant l'évolution des concentrations en pesticides, trois types de pollution se distinguent (cf. Annexe 11):

- la pollution permanente due à la présence de composés retrouvés systématiquement à des concentrations relativement élevées : il s'agit de l'atrazine et de la deséthylatrazine ;
- les pollutions ponctuelles, dues à la présence de composés retrouvés à certaines périodes seulement, suite à leur application et après des pluies : il s'agit de la métamitron, du métolachlore et de l'isoproturon dont les concentrations peuvent être parfois élevées ;
- et la pollution liée aux composés qui sont retrouvés de façon aléatoire mais toujours à des concentrations très faibles : il s'agit de la simazine.

L'aminotriazole, le glyphosate et l'AMPA n'ont pas été retrouvés dans les sources jusqu'à présent.

C) L'atrazine et ses métabolites

a) L'atrazine

Etat de la contamination

Concernant l'atrazine, et son métabolite principal, la DEA, pour chacune des quatre sources, les concentrations trouvées sont supérieures à la norme de 0,1 µg/L, et cette observation est vraie depuis 1994 et encore aujourd'hui.

Afin d'étudier de plus près la diminution de la teneur en atrazine dans les quatre sources, les données ESPCI ont été utilisées car les données SAGEP sont difficilement exploitables du fait du changement de la méthode d'analyse fin 1997.

Tableau 4 : Etat de contamination des quatre sources du Dragon en 1994 et 2005 : valeurs moyennes (µg/L) (données ESPCI)

	Glatignys	Pigeons.	Vieux Moulins	Gauthières
1994	0,51	0,37	0,52	0,46
2005	0,26	0,15	0,23	0,18

Les concentrations en atrazine dans les sources du bassin versant ont donc connu une lente diminution en 12 ans. La diminution est de type exponentielle, ce qui est caractéristique des matières actives (comme l'atrazine) ayant une durée de demi-vie. Alors que la littérature estime cette durée à 60 jours, elle semble plutôt être de l'ordre de la dizaine d'années sur le bassin étudié.

L'atrazine retrouvée aujourd'hui dans les eaux souterraines correspond à l'atrazine appliquée des années auparavant et stockée dans la zone non saturée de l'aquifère. La diminution des teneurs en atrazine peut être le résultat de deux phénomènes :

- tout d'abord la dégradation biotique et abiotique de l'atrazine dans les sols, conduisant principalement à la formation de DEA, OHA, DIA ;
- ou au fait que les eaux de recharge sont de moins en moins contaminées puisque l'atrazine n'est plus appliquée depuis 1992, ce qui crée un effet de dilution au sein de la nappe.

La contamination initiale (en 1994) des sources en atrazine est :

Vieux Moulins ~ Glatignys > Gauthières > Pigeons

En 2005, l'ordre de contamination des sources est le suivant :

Glatignys > Vieux Moulins > Gauthières > Pigeons

Certaines sources se sont donc dépolluées plus rapidement que d'autres puisque l'ordre est différent. Ceci peut être dû à des phénomènes de rétention plus ou moins forts dans les sols selon les zones du bassin versant ou à un renouvellement différent selon les sources.

Etude des pentes

L'étude des pentes de diminution permet d'avoir une idée de la vitesse de disparition de l'atrazine dans les sources. Cette étude s'est basée sur des moyennes annuelles afin de rendre compte au mieux de l'allure générale de l'évolution et des masquer les effets saisonniers. En effet, la variabilité importante des teneurs dans les sources rend l'exploitation directe des données difficile.

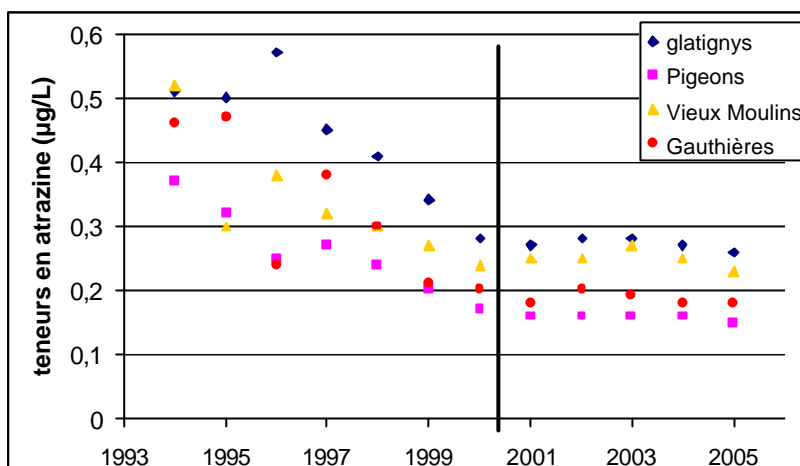


Figure 2 : Moyennes annuelles des teneurs en atrazine sur les quatre sources du Dragon entre 1994 et 2005 (données ESPCI)

Deux périodes se distinguent : une première phase (1994-2000) pendant laquelle la diminution des teneurs en atrazine est importante, puis une deuxième phase (2000-2005), pendant laquelle une forte diminution des pentes est observée, voire même une stabilisation des teneurs.

A la suite de l'arrêt de l'atrazine, la diminution est la plus importante car le bassin ne subissait alors plus d'apports réguliers d'atrazine, l'atrazine relarguée les premières années est issue du phénomène de « chasse » de l'atrazine appliquée avant la substitution (« libre » dans le sol), puis très rapidement les quantités lixiviées ont diminué du fait du transfert plus lent des résidus d'atrazine présents depuis plusieurs années dans le sol, entraînant ainsi une baisse des teneurs mesurées aux sources. Puis, les pentes de diminution sont moins fortes, traduisant le fait que l'atrazine est moins facilement mobilisable par les eaux de recharge, le relarguage provient de phénomènes de désorption lents, nécessitant une mise à l'équilibre du système. Le Tableau 5 présente les valeurs des pentes pour les deux périodes :

Tableau 5 : Diminution des teneurs en atrazine : pentes (en µg/L.an) sur les quatre sources du Dragon entre 1997 et 2005 (données ESPCI, calcul sur moyennes annuelles)

	Glatignys	Pigeons	Vieux Moulins	Gauthières
1994-2000	0,042	0,03	0,035	0,044
2000-2005	0,003	0,003	0,001	0,003

Les pentes de diminution ne sont pas strictement identiques pour les 4 sources. Ces différences peuvent s'expliquer par l'hétérogénéité des sols et sous-sols sur le bassin qui conditionnent le transfert de pesticides, en considérant que l'atrazine a été appliquée de façon homogène sur le bassin. Cependant, il ne faut pas négliger les incertitudes expérimentales des analyses. Les pentes obtenues sur la période 1994-2000 sont de l'ordre de 10 fois plus élevées que celles obtenues sur la période 2000-2005.

Le tableau suivant présente différents paramètres décrivant l'état des sources pendant les deux périodes :

Tableau 6 : Paramètres décrivant l'état de contamination en atrazine des quatre sources du Dragon pour les périodes 1994-2000 et 2000-2005 (données ESPCI)

		Glatignys	Pigeons	Vieux Moulins	Gauthières
1994 - 2005	% de diminution des teneurs [94 – 05]	49%	60%	56%	61%
1994 - 2000	Max	0,68	0,59	0,65	0,65
	Moyenne	0,43	0,25	0,34	0,30
	Ecart type	0,12	0,09	0,11	0,12
	% de diminution des teneurs [94 – 00]	45%	54%	54%	56%
2000 - 2005	Max	0,32	0,25	0,29	0,24
	Moyenne	0,27	0,16	0,25	0,19
	Ecart type	0,02	0,02	0,02	0,02
	% de diminution des teneurs [00 – 05]	7%	12%	4%	10%

La diminution se fait principalement pendant les 7 premières années (1994 à 2000). La décontamination des sources depuis 2000 est beaucoup plus lente, ce qui témoigne d'une cinétique de transfert lente. Le seuil règlementaire de 0,1 µg/L d'atrazine est encore aujourd'hui systématiquement dépassé ; les pentes de diminution étant faibles, il faudra donc certainement encore attendre longtemps (plus de 10 ans) pour atteindre cette teneur pour l'atrazine.

Etude de l'écart type

Le calcul de l'écart type sur une année pour les quatre sources met en évidence une tendance à la baisse de la valeur de ce paramètre.

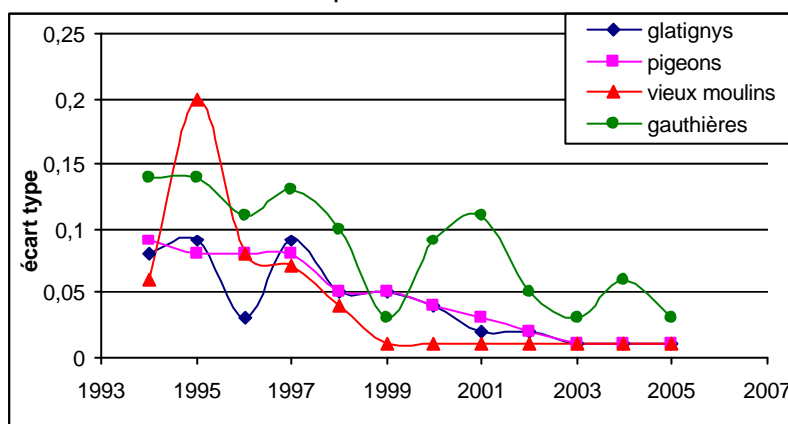


Figure 3 : Evolution de l'écart type calculé chaque année sur les teneurs en atrazine des quatre sources du Dragon de 1994 à 2005 (données ESPCI)

Les pics observés pendant les années 1995, 1997 et 2001 peuvent être liés aux pluviométries importantes enregistrées pour ces années (cf. Annexe 12). La diminution de la valeur de l'écart type signifie que les teneurs en pesticides deviennent plus constantes au cours de l'année, qu'elles sont donc moins liées aux conditions météorologiques, qui peuvent être la cause de pics de pollution ponctuelle en cas de pluies abondantes par exemple. Ainsi, les premières années suivant l'arrêt d'application d'atrazine, le sol contenait encore une quantité importante d'atrazine récemment appliquée. Les interactions entre l'atrazine appliquée et le sol étaient alors faibles. Les pics de pollution étaient donc encore fréquents (effet de « chasse »). Puis, le stock d'atrazine a été piégé dans le sol au cours du temps (adsorption), il est donc moins soumis aux effets saisonniers liés aux pluies efficaces ; on assiste à une lixiviation continue. Ceci correspond donc à un flux régulier d'atrazine tout au long de l'année, et à la dépollution lente et progressive du sol. Cependant, il est important de noter que ces dernières années n'ont pas connu de forts épisodes pluvieux, ce qui peut également contribuer à l'absence de pics de pollution. La part de chaque phénomène est difficile à évaluer.

b) Métabolites de l'atrazine

L'atrazine se dégrade dans le sol à travers un certain nombre de processus biotiques et abiotiques, conduisant à la formation de DEA, OHA, DIA...

Les quantités de DEA dans les sources sont supérieures à celles en atrazine (facteur ~ 2), ce qui témoigne de la dégradation importante de l'atrazine dans les sols. La rétention de l'atrazine étant plus importante que celle de la DEA ($K_{oc} = 44 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour l'atrazine, $25 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour la DEA), il est donc logique de retrouver des teneurs en DEA plus élevées que les teneurs en atrazine.

Le fait de ne pas détecter de OHA dans les sources peut provenir du fait que ce métabolite dont le pKa est de 5, est partiellement protoné dans le sol et est donc retenu par échange cationique dans le sol. Les valeurs retrouvées dans les sources sont des valeurs de bruit de fond qui correspondent à l'équilibre entre le sol et l'eau.

Concernant les métabolites de l'atrazine, autres que la DEA, seules les teneurs des eaux de la source des Glatignys sont connues depuis 1998. Les teneurs en DIA et DDA des autres sources ne sont connues que pour 2004 et 2005.

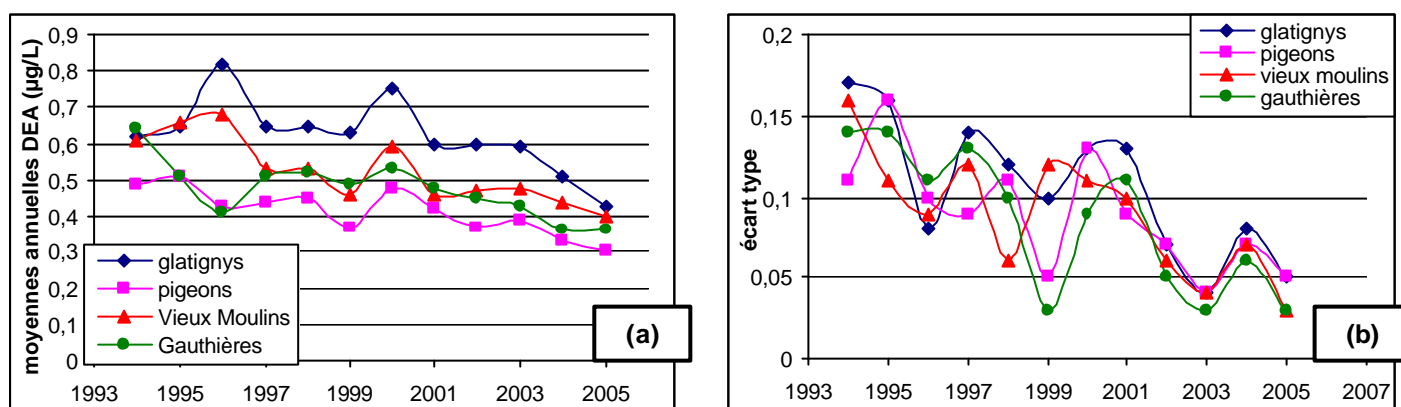


Figure 4 : Evolutions des teneurs moyennes en DEA de 1994 à 2005 (a) et évolution de l'écart type annuels pour la DEA de 1994 à 2005 (b) pour les 4 sources du Dragon (données ESPCI)

La DEA présente des variations synchrones pour les quatre sources, notamment en 1996, 1999 et 2000. Elles peuvent être liées à des conditions climatiques particulières, mais il n'est pas évident d'établir une relation avec la pluviométrie. Cependant, en 1996, les sources des Pigeons et des Gauthières présentent une variation contraire à celle des Glatignys et des Vieux Moulins. Ceci confirme leur plus faible vulnérabilité vis-à-vis des eaux de surface. De plus, on constate que la courbe de la source des Gauthières présente des faibles amplitudes, ce qui est en accord avec l'hypothèse d'un écoulement souterrain, peu soumis aux interactions avec les eaux de surface. Une légère diminution des teneurs est observée entre 2003 et 2005, mais cette tendance doit être confirmée par les données des prochaines années. La diminution ne signifie pas forcément une décontamination des eaux de recharge, mais elle peut aussi être liée à la faible pluviométrie de ces dernières années. De même que pour l'atrazine, l'écart type annuel calculé sur les teneurs en DEA présente une diminution (d'environ 60%) entre 1994 et 2005. Le transport de la DEA à travers la zone non saturée est donc aujourd'hui continué et ne provoque pas de pics de pollution.

La DIA, autre métabolite de l'atrazine, est retrouvée en concentrations faibles sur les 4 sources (en général $< 0,1 \mu\text{g/L}$). Ceci met donc en évidence que la dégradation de la chaîne éthyle se fait plus facilement que la dégradation de la chaîne isopropyle.

La DDA est, entre autre, le produit de dégradation de la DEA, et de la DIA. Les concentrations dans les eaux sont semblables à celles de la DEA.

Aucun lien entre la teneur en DDA et la diminution éventuelle de la teneur en DEA n'a été trouvé, même si la DDA provient de la DEA. Ceci est peut être dû au fait que la DEA continue à se former dans le sol, à la suite de la dégradation de l'atrazine, encore présente. Ainsi, la DEA consommée pour former de la DDA est remplacée par la DEA issue de l'atrazine. Cependant, aucune corrélation ne peut être établie entre les teneurs en atrazine et les teneurs en DDA ; alors qu'on pourrait penser que l'apparition de DDA pourrait être liée à la disparition de l'atrazine car elle entraîne le déplacement des

équilibres vers la dégradation de l'atrazine. Cependant, le stock d'atrazine dans le sol est important car les applications datent des années 60 sur le bassin. De plus, les corrélations sont difficiles à établir puisque la DIA, donc la DDA, peuvent provenir de la dégradation de la simazine ou de la terbutylazine, également appliqués sur le bassin.

L'arrêt d'application de l'atrazine a entraîné une baisse des concentrations en atrazine dans les eaux de source car la lame drainante est moins chargée. Une pollution continue subsiste, elle provient du relarguage lent des molécules d'atrazine adsorbées sur les particules du sol, puis de leur transfert jusqu'à la zone saturée.

Concernant les métabolites, et plus particulièrement la DEA et DDA, qui sont ceux retrouvés dans les eaux, aucune tendance ne semble se dégager et les teneurs sont encore élevées (en 2005 : 0,3-0,4 µg/L pour la DEA et 0,5-0,57 µg/L pour la DDA). Ceci peut être dû au fait que les métabolites peuvent continuer à se former à partir d'atrazine piégée dans les premiers horizons du sol, qui ne peut plus migrer mais qui peut encore se dégrader. La formation de métabolites est liée aux applications antérieures d'atrazine.

D) Flux d'atrazine ayant transité par les quatre sources

Afin d'estimer les quantités d'atrazine ayant transité par les quatre sources du bassin, les données de l'ESPCI ont été utilisées car le changement de la méthode d'analyse en 1997 pour les données SAGEP entraîne une inhomogénéité des concentrations mesurées sur la période 1994-2005. De plus, concernant la DEA, les données de l'ESPCI sont plus nombreuses puisque ce métabolite a été suivi dans les eaux depuis 1994, alors que la SAGEP ne le suit que depuis 1999.

Afin d'estimer la quantité d'atrazine sortie de l'aquifère du bassin du Dragon, il convient de prendre en compte toutes les formes de la molécule :

- l'atrazine,
- la déséthylatrazine (DEA),
- et la didéalkylatrazine (DDA).

Les calculs ont été effectués sous les hypothèses suivantes :

- l'hydroxyatrazine a été négligée puisque elle est piégée dans le sol, et percole donc difficilement jusqu'à la nappe,
- la deisopropylatrazine (DIA) a également été négligée au regard des concentrations très faibles rencontrées dans la nappe,
- les résultats d'analyses de la DDA n'étant connus que pour quelques années sur la période considérée, les concentrations ont été prises égales à celles de la DEA pour les années manquantes,
- les débits des 4 sources pris pour le calcul sont ceux mesurés lors de la campagne de jaugeage de 2003-2005, présentés dans le Tableau 2.

D'après les moyennes annuelles des concentrations en atrazine et en DEA mesurées dans les sources par l'ESPCI, on trouve ainsi que depuis 1994, les quantités sorties sont :

Tableau 7 : Quantités d'atrazine, DEA et DDA (en kg) sorties des quatre sources du bassin du Dragon entre 1994 et 2005

	Atrazine	DEA		DDA		TOTAL
	kg atrazine	kg DEA	Quantités équivalentes d'atrazine (kg)	kg DDA	Quantités équivalentes d'atrazine (kg)	Quantités équivalentes d'atrazine (kg)
Glatignys	5	8,4	9,7	8,3	12,3	27
Pigeons	3	5,8	6,7	6,3	9,3	19
Vieux Moulins	3,7	6,5	7,5	6,7	9,9	21
Gauthières	1,3	2,4	2,8	2,6	3,8	7,9

Soit au total, sur les quatre sources du bassin du Dragon, 74,8 kg d'atrazine (toutes formes confondues) ont transité via les sources entre 1994 et 2005 (12 ans).

13% de la surface agricole sont utilisés par du maïs grain (bilan enquête Arvalis 2003-2004), mais autrefois, cette surface était beaucoup plus importante. Si on considère une surface moyenne de 400 hectares de maïs cultivé chaque année, la dose moyenne appliquée était d'environ 2,5 kg/ha, puis 1 kg/ha, ce qui fait, en moyenne, 600 kg d'atrazine appliquée par an. En 12 ans, seuls 12,5% de l'atrazine appliquée annuellement

ont été éliminés. L'atrazine a été utilisée sur le bassin depuis 1955 jusqu'en 1992 ; il reste donc une quantité importante stockée dans les sols sous forme de la molécule mère ou de produits de dégradation (DEA, OHA, DIA, DDA), qui peuvent encore migrer vers la nappe. Ceci sera mis en évidence par la campagne de carottage dans le bassin du Dragon présentée dans ce rapport (2.3.2).

E) Autres pesticides

D'après le suivi analytique effectué par Eau de Paris et l'ESPCI, d'autres matières actives sont retrouvées sur les sources, comme le présente le tableau suivant :

Tableau 8 : Périodes d'apparition des autres pesticides rencontrés dans les eaux des quatre sources du Dragon entre 1995 et 2005 (données ESPCI)

	Glatignys	Pigeons	Vieux Moulins	Gauthières
Simazine	1994-2005	1994-2005	1994-2005	1994-2005
Terbutylazine	1998-2005	1998-2005	2000-2005	1999-2005
DET	1998-2005	1998-2005	2001-2005	1999-2005
Alachlore	1997	1997	1997	1997
Métolachlore	1995-1997 et 2005	1996-1997 et 2005	2005	1995 et 2005
Isoproturon	1994-2005	1994-2005	1994-2005	1994-2005
Chlortoluron	2000-2003	2000-2001	1999-2003	2000-2001
Linuron			1999-2000	
Diuron	2000 et 2004	1998-2005	--	--
Métamitron	2000	--	--	--

Les autres matières actives utilisées sur le Dragon n'ont pas été retrouvées dans les sources. Ceci peut s'expliquer par des doses d'application plus faibles, qui limitent les transferts vers la nappe.

a) La simazine

La simazine est retrouvée dans les sources depuis le début du suivi analytique. Cette présence est liée à l'utilisation de simazine sur le bassin du Dragon jusqu'en 1993.

Tableau 9 : Contamination par la simazine des quatre sources du bassin du Dragon (données ESPCI)

	Glatignys	Pigeons	Vieux Moulins	Gauthières
Max (µg/L)	0,28	0,11	0,11	0,1
Moyenne (µg/L)	0,035	0,04	0,04	0,04
Ecart type	0,02	0,02	0,02	0,02
Nombre de valeurs > limite de détection	170	197	206	196
Nombre de dépassements de la norme 0,1 µg/L	2	3	4	3

La contamination des sources des Pigeons, Vieux Moulins et Gauthières par la simazine est donc similaire. Elle est relativement faible, les dépassements de la norme sont peu fréquents et peu élevés (=0,11µg/L) et ont été enregistrés jusqu'en 1999 pour les Glatignys, 1994 pour les autres sources.

Seule la source des Glatignys présente un pic élevé en juillet-août 1999, qui peut être dû à une pluviométrie importante pendant les mois de juin-juillet (95 et 107,5 mm de pluie d'après la station du Dragon) et qui rend donc compte de la plus forte vulnérabilité de cette source.

b) La terbutylazine et son métabolite (DET)

La terbutylazine est retrouvée depuis 1998 dans les sources, son métabolite, la DET, apparaît dans les sources simultanément.

L'apparition de la terbutylazine dans les eaux de source est à relier avec son application sur le bassin du Dragon en remplacement de l'atrazine pendant presque 10 ans. La première application a eu lieu en 1992, la molécule est retrouvée dans les sources en

1998, soit 6 ans plus tard, temps nécessaire à la mobilité de la terbuthylazine dans le sol du bassin étudié.

Tableau 10 : Contamination des quatre sources par la terbuthylazine (données ESPCI)

	Glatignys	Pigeons	Vieux Moulins	Gauthières
Max (µg/L)	0,19	0,14	0,03	0,04
Moyenne (µg/L)	0,05	0,03	0,01	0,01
Ecart type	0,04	0,02	0,004	0,01
Nombre de valeurs > limite de détection	128	128	58	43
Nombre de dépassements de la norme 0,1µg/L	14	4	0	0

La source des Glatignys est la plus vulnérable par rapport à la contamination en terbuthylazine. La contamination se fait par pic de pollution car le niveau de bruit de fond est bas.

Les sources des Glatignys et des Pigeons présentent un pic de pollution entre juin 2000 et janvier 2001. La pluviométrie importante pendant l'année hydrogéologique 2000/2001 (novembre à octobre) peut expliquer ce phénomène car les phénomènes de rétention et relargage des pesticides sont étroitement liés à la pluviométrie et à la réserve utile du sol. Depuis, aucun pic n'a été enregistré, et les teneurs sont autour de 0,02 µg/L.

Les sources de Vieux Moulins et des Gauthières sont peu contaminées : elles présentent un bruit de fond autour de 0,01µg/L.

L'arrêt de l'application de la terbuthylazine a eu lieu en 2002, les concentrations rencontrées après 2002 dans la nappe résultent du lessivage des sols contaminés par les épandages antérieurs.

Le niveau de contamination des sources par la déséthylterbuthylazine (DET) semble plus uniforme sur l'ensemble du bassin du Dragon.

Tableau 11 : Contamination des quatre sources du Dragon par la DET (données ESPCI)

	Glatignys	Pigeons	Vieux Moulins	Gauthières
Max (µg/L)	0.09	0.07	0,06	0,06
Moyenne (µg/L)	0.03	0.03	0,02	0,02
Ecart type	0.02	0.02	0,01	0,01
Nombre de valeurs > limite de détection	120	129	28	89
Nombre de dépassements de la norme 0,1µg/L	0	0	0	0

En effet, les teneurs sont similaires, même si on note une contamination de la source de Glatignys plus importante, liée certainement à des teneurs en terbuthylazine plus élevées. La source des Vieux Moulins présente peu de détection comparée aux Gauthières, bien que leurs teneurs en terbuthylazine soient du même ordre de grandeur.

Par ailleurs, entre 2000 et 2002, les concentrations présentent des pics, toujours inférieurs à 0,1µg/L, dus aux variations des teneurs en terbuthylazine pendant l'année 2000.

En 2005, les teneurs sont autour de 0,02-0,03 µg/L.

Toutes les analyses ont donné des résultats inférieurs à la limite de qualité ; cependant, la DET contribue au dépassement des 0,5µg/L, valeur limite pour l'ensemble des matières actives et métabolites pertinents.

c) *L'alachlore – Le métolachlore*

La terbuthylazine a été utilisée en tant que substituant de l'atrazine, en combinaison avec d'autres produits : l'alachlore puis le métolachlore.

L'alachlore a été utilisé deux ans sur le Dragon (1992-1994). Cette molécule a été retrouvée dans les eaux des quatre sources du Dragon en mars-avril 1997 par les analyses de la SAGEP (l'ESPCI a commencé à analyser ces deux molécules en 2001). Les teneurs étaient de l'ordre de 0,06µg/L pour la source des Glatignys et de 0,03µg/L pour les trois autres sources du Dragon. Glatignys semble donc la source la plus touchée. Cependant, cette pollution a été ponctuelle. A ce jour, aucune autre détection n'est à noter pour l'alachlore.

Le métolachlore a été utilisé sur le bassin entre 1994 et 2003. Il est également retrouvé dans les eaux de source, rapidement après son application. La première application du métolachlore a eu lieu en 1995, et cette molécule est retrouvée en 1996-1997 dans la source des Pigeons. Elle est par contre retrouvée dès 1995 dans les sources des Glatignys et des Gauthières, et n'est pas détectée à cette époque dans la source des Vieux Moulins. Sur le bassin étudié, le transfert du sol vers la zone saturée est donc rapide pour cette molécule.

Cette molécule est à nouveau détectée en 2005 (arrêt d'analyse entre 2000 et fin 2005) ; la source des Glatignys présente des teneurs supérieures à la norme de 0,1µg/L.

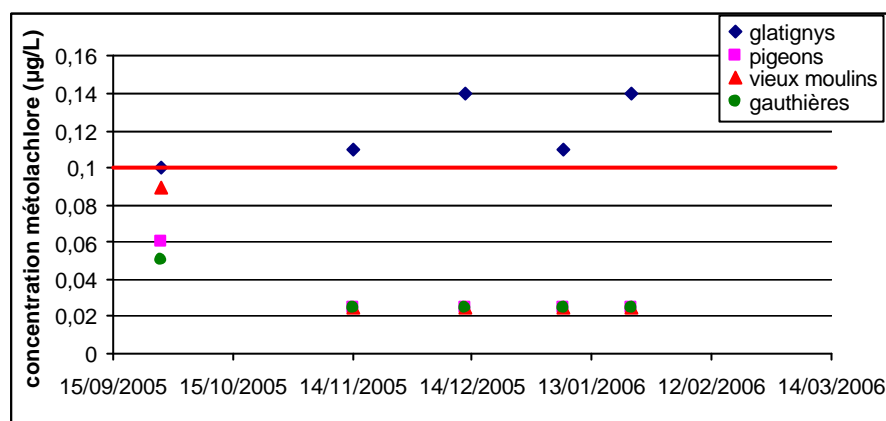


Figure 5 : Concentrations en métolachlore en 2005/2006 sur les quatre sources du Dragon (données SAGEP)

Ces détections récentes suggèrent donc une contamination des sources par le métolachlore. Ce produit n'est plus très utilisé aujourd'hui sur le bassin, et cette contamination est liée à l'application du produit en substitution de l'atrazine.

d) *L'isoproturon*

L'isoproturon, très appliqué sur le bassin, est retrouvé régulièrement sur les sources sous forme de pics de pollution.

Tableau 12 : Contamination des quatre sources du Dragon par l'isoproturon (données ESPCI)

	Glatignys	Pigeons	Vieux Moulins	Gauthières
Max (µg/L)	0,48	0,1	0,29	0,09
Moyenne (µg/L)	0,04	0,02	0,03	0,03
Ecart type	0,03	0,02	0,04	0,03
Nombre de valeurs > limite de détection	132	84	56	22
Nombre de dépassements de la norme 0,1µg/L	10	1	4	0

Seule la source des Gauthières ne présente aucun pic de pollution pour l'isoproturon. La source des Glatignys est la plus contaminée. Le bruit de fond de la pollution par ce composé est inférieur à 0,1µg/L.

Les pics de contamination n'ont pas pu être reliés à des événements pluvieux particuliers, ni à des applications inhabituelles.

Les pics supérieurs à la norme de 0,1µg/L sont principalement observés avant 2000 (cf. Annexe 14). La disparition de ces pics de pollution peut donc être à relier aux aménagements des cours de ferme, et plus généralement à la sensibilisation des agriculteurs sur le risque de pollution ponctuelle.

e) *Le chlortoluron*

Les données SAGEP et ESPCI mettent en évidence des concentrations élevées pendant l'hiver 1999/2000 sur la source des Vieux Moulins. Ces concentrations pourraient correspondre à un lessivage des produits appliqués tardivement sur le blé ; les traitements ont eu lieu tardivement en raison du climat très pluvieux de la fin de l'année 1999. Cependant, aucune des autres sources n'a présenté de pic de pollution pour le chlortoluron à cette période. Ceci suggère qu'il s'agit d'une pollution ponctuelle. Les concentrations en chlortoluron dans la source des Vieux Moulins retrouvent la valeur de bruit de fond rapidement (en mars 2001), après une diminution exponentielle. Cette réponse est caractéristique de la réponse à une perturbation, qui serait ici une pollution accidentelle.

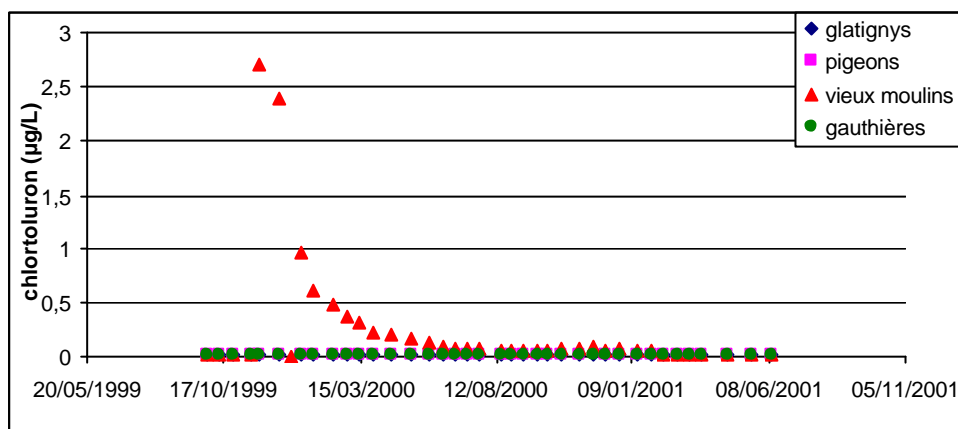


Figure 6 : Pollution de la source des Vieux Moulins en 2000 par le chlortoluron (données ESPCI)

Tableau 13 : Contamination des quatre sources par le chlortoluron (données ESPCI)

	Glatignys	Pigeons	Vieux Moulins	Gauthières
Max (µg/L)	0,05	0,02	2,64	0,05
Moyenne (µg/L)	0,02	0,03	0,25	0,02
Ecart type	0,01	0,01	0,58	0,01
Nombre de valeurs > limite de détection	46	5	42	6
Nombre de dépassements de la norme 0,1µg/L	0	0	15	0

Seule la source des Vieux Moulins a connu des dépassements de la norme liés à la pollution ponctuelle de la source puisque les 15 dépassements ont été enregistrés entre fin 1999 et 2000. Les autres sources sont très peu contaminées par cette matière active. Les données SAGEP présentent la même allure de courbe, cependant Pigeons, Vieux Moulins et Gauthières n'ont jamais présenté de teneurs supérieures à la limite de détection (seuil plus haut pour la SAGEP : 0,05µg/L).

f) *Le linuron*

Le linuron est utilisé sur le bassin comme désherbant du pois, féverole, lin et escourgeon. Seules les eaux de la source des Vieux Moulins ont présenté deux prélèvements ayant des teneurs en linuron supérieures à la limite de détection. Cette contamination a été ponctuelle : le 16/12/1999, 0,01 µg de linuron/L et le 10/01/2000, 0,06 µg/L. Cette pollution a lieu en même temps que la contamination de cette source en chlortoluron.

g) *Le diuron*

Cette matière active ne figure pas dans les enquêtes agricoles. C'est un désherbant total en arboriculture qui n'est donc pas utilisé par les agriculteurs sur le bassin. Cependant, il est sans doute utilisé par les collectivités ou les particuliers puisqu'il est présent dans les eaux du sous bassin versant Nord du Dragon : seules les sources des Glatignys et des Pigeons sont contaminées.

Tableau 14 : Contamination de la source des Glatignys et des Pigeons par le diuron (données ESPCI)

	Glatignys	Pigeons
Max (µg/L)	0,01	0,03
Moyenne (µg/L)	0,01	0,01
Ecart type	0,001	0,005
Nombre de valeurs > limite de détection	5	39
Nombre de dépassements de la norme 0,1µg/L	0	0

Les contaminations sont faibles, souvent égales à la limite de détection. De plus, la source des Pigeons est plus régulièrement contaminée que la source des Glatignys.

h) *La métamitron*

Cette matière est analysée par l'ESPCI uniquement. Seule la source des Glatignys présente une contamination par la métamitron. Cette matière active a été retrouvée en mai-juin-juillet 2000, à la suite d'une pollution ponctuelle.








Tableau 15 : Contamination de la source des Glatignys par la métamitron (données ESPCI)

	Glatignys
Max (µg/L)	0,08
Moyenne (µg/L)	0,05
Ecart type	0,01
Nombre de valeurs > limite de détection	4
Nombre de dépassements de la norme 0,1µg/L	0

F) Résumé de la pollution des sources du Dragon

Tableau 16 : Bilan qualitatif de la contamination des quatre sources du Dragon par différentes matières actives entre 1994 et 2005

	Glatignys (GLA)	Pigeons (PIG)	Vieux Moulins (VM)	Gauthières (GAU)
Atrazine				
DEA				
Simazine				
Terbutylazine				
DET				
Alachlore				
Métolachlore				
Isoproturon				
Chlortoluron			ponctuelle	
Linuron			ponctuelle	
Diruon	Très occasionnelle			
Métamitron	ponctuelle			

	permanente supérieure à 0,1µg/L		occasionnelle entre 0,05 et 0,1µg/L
	permanente (<0,1µg/L) avec des pics > 0,1µg/L		occasionnelle entre 0,01 et 0,05 µg/L
	permanente < 0,1µg/L sans pics		pas de contamination
	occasionnelle = 0,1µg/L		

Il est important de noter qu'il n'y a plus de pics de contamination de simazine supérieurs à 0,1 µg/L depuis 1999 sur les Glatignys et depuis 1994 sur les trois autres sources. C'est pourquoi la simazine a été classée comme une pollution permanente inférieure à 0,1µg/L.

Le manque de données sur le métolachlore entre 2000 et 2005 empêche de conclure si il s'agit réellement d'une contamination occasionnelle ou permanente. Cependant, cette matière active n'est plus utilisée depuis 2003 sur le bassin, et elle est encore retrouvée dans les eaux de source en 2005. Il s'agirait donc plutôt d'une contamination permanente.

Au travers de cette description de la pollution des sources du Dragon, on constate que les sources des Glatignys et des Vieux Moulins sont celles présentant des contaminations les plus élevées. De plus, elles sont plus vulnérables car elles présentent des contaminations ponctuelles. La source des Gauthières est la moins touchée, ce qui est en accord avec l'hypothèse d'une alimentation de la source par des couches profondes.

En 2005, la contamination en atrazine et en DEA est telle qu'en ne considérant que ces deux paramètres, les sources ne respectent pas la norme sanitaire de 0,1µg/L pour chaque pesticide ou produits de dégradation et 0,5 µg/L pour le total. L'eau de ces sources ne peut donc pas être distribuée en l'état aux populations. C'est pourquoi Eau de Paris procède à un traitement au charbon actif avant distribution.

2.3.2 Campagne de carottage

Il est intéressant de connaître l'état de pollution des sols de ce bassin car il permet de comprendre la contamination des eaux souterraines. En effet, les pesticides retrouvés dans les eaux de sources sont issus des phénomènes de transfert de polluants contenus dans le sol. La caractérisation des composés présents dans le sol et sous-sol du bassin du Dragon permet donc d'estimer les composés susceptibles de percoler jusqu'à la nappe. C'est pourquoi, au cours de la thèse sur l'étude hydrogéologique du bassin du Dragon, une campagne de carottage dans différents champs a été réalisée en octobre 2003 (tarière) et mars 2004 (foreuse).

La DT 50 de l'atrazine étant de 60 jours (cf. Annexe 4), l'atrazine n'étant plus appliquée depuis plus de 10 ans sur le bassin du Dragon, on devrait observer une quasi disparition de cette molécule (teneur non quantifiable). Cependant, les analyses des eaux de source et les analyses de sol montrent qu'elle est retrouvée dans les deux compartiments à des teneurs élevées. Ceci souligne donc que la dégradation est fortement dépendante des conditions du milieu : la sorption et la dégradation en étant dépendantes. La sorption entraîne une moins bonne accessibilité du produit par les microorganismes et ralentit donc la dégradation. Les facteurs environnementaux influencent fortement la dégradation biotique. D'après la campagne de carottage, le sous-sol briard est légèrement alcalin, ce qui devrait favoriser la dégradation biotique ; ce n'est donc pas le facteur limitant. La température (11-12°C) peut donc être un paramètre entraînant le ralentissement de la cinétique de dégradation. Une autre explication peut provenir du fait que l'atrazine migre en profondeur au fil des années à la suite de phénomènes de transport. La teneur en microorganismes du sol diminue avec la profondeur. Ainsi, la dégradation biotique de l'atrazine, arrivée dans les horizons profonds, est sans doute limitée et sa dégradation abiotique a lieu mais elle est beaucoup plus lente.

A) Présentation des parcelles

Le choix de la parcelle s'est fait selon les critères suivants : présence d'atrazine épandue sur la parcelle, représentation des différents types de sol, disponibilité de la parcelle.

Sept sols ont ainsi été sélectionnés. Les matrices de ces sols sont essentiellement argileuses (sauf Ca3 et Ca7 pour lesquels le calcaire a été atteint). En profondeur, les teneurs en carbone organique sont très faibles pour tous les échantillons. En surface elles sont variables d'une parcelle à l'autre ; les sols Ca3 et Ca6 sont les plus riches en matière organique en surface.

Tableau 17 : Caractéristiques des parcelles de la campagne de carottage (GOURRIER, 2006)

	Ca1	Ca2	Ca3	Ca4	Ca5	Ca6	Ca7
Sol	Limon faiblement argileux	limon	rendzine	Limon argileux	Limon argileux	Gloss	Sol brun calcaire
Teneur MO en surface (g/kg)	17,5	14,7	28,7	17,3	15,5	24,4	16,8
Substratum	Argiles vertes	Argiles meulières	Complexe marno calcaire	Argiles à meulières	Argiles à meulières	Argiles vertes	Calcaire

B) Résultats de la campagne de carottage

Les composés recherchés sont :

- l'atrazine et ses principaux métabolites (DEA, OHA, DIA),
- la simazine,
- la terbuthylazine et ses principaux métabolites (DET, OHT).

Les résultats des analyses sur les sols sont présentés en Annexe 15. Il est important de noter que les profils des pesticides ne sont pas superposables d'un sol à l'autre, ce qui rend compte de l'hétérogénéité des sols et sous sols sur le bassin versant du Dragon. Certaines remarques peuvent néanmoins être faites.

a) Molécules mères

La **terbuthylazine** n'est présente dans aucun des horizons échantillonnés alors que l'atrazine est retrouvée dans tous les sols, parfois à des concentrations très faibles (traces). Les applications de terbuthylazine sont plus récentes que les applications d'atrazine sur le Dragon car la terbuthylazine a été utilisée comme substituant jusqu'en 2003. Afin d'expliquer l'absence de terbuthylazine dans les sols, on peut émettre l'hypothèse d'une mobilité plus forte que celle de l'atrazine. Cependant, DOUSSET et al. (1997) ont montré que l'atrazine est plus mobile que la terbuthylazine. Si on se réfère aux valeurs de Koc, celui de la terbuthylazine (350 cm³/g) est beaucoup plus élevé que celui de l'atrazine (44 cm³/g), ce qui rend compte d'une rétention dans les sols plus importante pour la terbuthylazine. Une autre explication peut être que la dégradation de la terbuthylazine est plus rapide que celle de l'atrazine et/ou que la terbuthylazine est stockée sous forme de résidus liés, non extractibles par la méthode d'analyse utilisée.

Les profils de concentration de l'**atrazine** témoignent de la persistance de la molécule dans les sols et permettent de visualiser sa dégradation et son transfert en profondeur puisque la molécule est retrouvée à différentes profondeurs des profils.

La **simazine** est moins retrouvée dans les sols car elle a été moins souvent appliquée sur le bassin. Ca2 et Ca7 n'en contiennent pas, les teneurs dans les autres sols sont comprises entre 0,3 et 0,8 µg/kg de sol.

Dans les sols analysés, plusieurs métabolites sont retrouvés :

- l'OHA et l'OHT sont présentes dans tous les sols,
- la DEA et la DET,
- la DIA.

La dégradation des pesticides est complexe à retracer car plusieurs molécules mères peuvent être à l'origine d'un même produit de dégradation. Par exemple, la désisopropylatrazine DIA peut être le produit de dégradation de l'atrazine, de la simazine ou encore de la terbuthylazine.

b) Métabolites hydroxylés

Concernant les métabolites hydroxylés (OHA, OHT), ce sont les composés les plus présents dans le sol, du fait de leur fort potentiel d'adsorption sur les particules de sol. Ils sont issus de la dégradation abiotique des matières actives. Ils sont présents dans toutes les couches du profil, y compris les premiers horizons, dans lesquels la dégradation biotique est certainement prépondérante. Cependant, les deux processus coexistent car les teneurs en matières actives sont élevées.

La teneur des sols en métabolites hydroxylés est corrélée avec la teneur en matière organique (GOURRIER, 2006). Ceci est donc en accord avec la synthèse bibliographique, qui a mis en avant le rôle positif joué par la matière organique dans les phénomènes de sorption.

L'OHA est présente en concentration supérieure à la surface du sol, excepté pour Ca2 et Ca5 ; les teneurs en OHA peuvent atteindre jusqu'à 27,9 µg/kg de sol dans les couches supérieures de Ca4. On constate que les sols présentant des teneurs importantes en OHA dans les couches profondes sont ceux pour lesquels les teneurs en atrazine sont faibles dans tout le profil. A priori, les métabolites hydroxylés migrent difficilement à travers le sol, un scénario possible est donc que l'atrazine a migré à différentes profondeurs, puis s'est dégradée en OHA, qui ne migre plus car il est retenu par les particules de sol.

L'OHT présente également cette particularité : des teneurs importantes en surface excepté pour Ca2, Ca3 et Ca5. Pour les sols Ca2 et Ca5, on peut donc envisager la même hypothèse que pour l'atrazine : la terbuthylazine a migré en profondeur, puis s'est dégradée en OHT, qui est resté piégée dans le sol. Ce scénario est moins probable pour Ca3, présentant une teneur en matière organique et en atrazine élevée en surface.

c) *Métabolites déalkylés*

La quasi absence de métabolites déalkylés (DEA, DET) montre que ces produits sont peu retenus par les sols, ou qu'ils sont facilement dégradables. De plus, il est peu probable que ces composés se forment en profondeur car les conditions favorisent les transformations abiotiques (atrazine → OHA).

La DEA et la DET sont retrouvés dans les premiers horizons de Ca6 (environ 1µg/kg de sol), la DEA est également retrouvée dans Ca3 (couche superficielle). Des traces de DEA sont parfois détectées dans d'autres sols.

La DEA est présente dans les couches superficielles des sols ayant des teneurs en atrazine élevées dans ces mêmes couches. Dans ce cas, la DEA est issue de la dégradation biotique de l'atrazine, puis elle migre vers la nappe. Peu de DEA est retrouvée en profondeur, même lorsque les teneurs en atrazine sont élevées en profondeur, car la dégradation biotique n'est pas favorisée sous de telles conditions, et que le potentiel d'adsorption de la DEA est faible. La DEA n'est donc pas retenue par le sol. De même, la DIA n'est présente que dans la couche de surface du sol présentant la teneur en atrazine la plus élevée dans le premier horizon (6,12 µg d'atrazine/g de sol Ca3), elle n'est pas détectée dans d'autres couches. De plus, la teneur en DIA est inférieure à la teneur en DEA (6,19 µg DEA/g Ca3 et 1,29 µg DIA/g Ca3). Ceci souligne la prépondérance de la dégradation de la chaîne éthyle.

La faible présence de ces métabolites dans les sols est en accord avec des teneurs élevées dans les sources.

d) *Influence de la nature du sol*

La comparaison de Ca3, dont le substratum calcaire a été atteint, et Ca6, ayant une épaisse couche argileuse, met en évidence que la rétention est plus importante dans les sols argileux que dans les sols calcaires, ce qui est en accord avec la synthèse bibliographique. En effet, les applications en atrazine ont été semblables sur les deux parcelles et on constate que les teneurs en OHA sont plus élevées sur Ca6 que dans le sol Ca3. De même pour l'atrazine. Sur Ca6, l'adsorption d'atrazine sur le sol est importante et la formation d'OHA est alors favorisée par rapport aux conditions de Ca3, dans lequel les transferts sont plus rapides.

De plus, on constate que dans le sol Ca7, ayant un substratum calcaire, l'atrazine n'est retrouvée qu'en profondeur et à l'état de trace. C'est le profil pour lequel l'atrazine a été la moins détectée. Ceci souligne donc le transfert plus important en milieu calcaire.

On constate, par ailleurs, que l'évolution de la teneur en pesticides suit le log descriptif des sols : les teneurs deviennent minimales quand on atteint les horizons calcaire.

e) *Devenir des pesticides dans les sols*

Les valeurs des Koc des métabolites de l'atrazine sont sensiblement différents (atrazine : 44 cm³/g OHA : 57 cm³/g et DEA : 25 cm³/g). Ceci peut être une explication de la persistance différente de ces composés dans le sol. En effet, la DEA est moins retenue que l'atrazine dans le sol, elle migre donc plus rapidement vers les eaux souterraines et est donc peu retrouvée dans les sols. L'OHA, qui présente le coefficient le plus élevé est logiquement la molécule la plus retenue.

Un autre phénomène à prendre en compte est la dégradation des matières actives. En effet, si une molécule n'est pas retrouvée dans le sol, elle peut soit avoir migré en profondeur, soit s'être dégradée en d'autres métabolites. Différentes cinétiques de dégradation peuvent être envisagées pour ces trois molécules : l'atrazine se dégrade et forme de la DEA et de l'OHA. Si la cinétique de dégradation de la DEA est rapide, alors ce composé est peu retrouvé dans le sol. Si la cinétique de dégradation de l'OHA est lente, ceci peut expliquer sa persistance dans les sols. Selon ce raisonnement, ces résultats suggèrent une cinétique de dégradation rapide pour la DEA, lente pour l'atrazine, et très lente pour l'OHA. Cependant, cette hypothèse ne peut pas être validée par les résultats expérimentaux car les métabolites de la DEA, qui sont la DDA et la OH-DEA, auraient pu témoigner de la transformation de la DEA mais ils n'ont pas été analysés dans les sols.

Parallèlement à ces hypothèses, il ne faut pas négliger la présence éventuelle de résidus liés, qui ne peuvent pas être mis en évidence par la technique d'analyse.

Sur le Dragon, l'atrazine, la simazine et la terbuthylazine ne sont plus appliquées sur les champs. Cependant, l'atrazine et la simazine sont encore présentes dans les sols, et sont donc toujours susceptibles de se dégrader et de se désorber puis migrer. En effet, même si il n'y a plus d'apport en surface, la désorption engendrée par le passage de la lame drainante charge la solution en pesticides. Cette solution est entraînée vers une nouvelle matrice solide, qui, lorsqu'elle est faiblement contaminée par la matière active, peut être le siège d'une adsorption jusqu'à un nouvel équilibre. La contamination se fait progressivement vers les couches profondes du sol, et les horizons de surface se décontaminent peu à peu.

Ce phénomène est observé pour l'atrazine (Ca6 et Ca7) mais pas encore pour l'OHA, dont les teneurs sont toujours plus élevées dans les horizons supérieurs qu'en profondeur. Ce qui confirme que l'atrazine est plus mobile que OHA.

f) *Lien avec les composés retrouvés dans les eaux*

Concernant la **terbuthylazine**, elle n'est pas retrouvée dans le sol lors de cette campagne 2003-2004. Il est donc logique de ne détecter cette matière active qu'à l'état de trace dans les sources puisque le stock du sol semble s'être dissipé.

La **simazine** est retrouvée dans certains sols, ce qui explique le faible bruit de fond de contamination en simazine dans les eaux souterraines.

L'**atrazine** est encore présente dans les sols à différentes profondeurs, elle peut donc s'infiltrer et atteindre la nappe, ce qui entraîne des concentrations élevées dans les eaux.

Les **métabolites hydroxylés** sont très présents dans les sols. Ils sont adsorbés aux particules de sol et migrent peu. C'est pourquoi ils ne sont pas détectés dans les sources.

Les **métabolites déalkylés** sont peu retrouvés dans les sols. La DEA est par contre présente à des concentrations élevées dans les sources. Ceci met donc en évidence la migration rapide de ce composé à travers la zone non saturée.

Cette campagne de carottage rend compte de la variabilité de la mobilité des différents pesticides. Celle-ci dépend du composé considéré mais aussi de la nature du sol et du sous-sol. Elle met également en évidence que la contamination des eaux souterraines n'est pas achevée puisque les eaux de recharge se contaminent lors de leur infiltration à travers le sol contenant encore des matières actives et métabolites. Les analyses de sol ont donc mis en évidence qu'une quantité encore importante est présente dans le sol, comme l'a suggéré le bilan des quantités d'atrazine ayant transité via les quatre sources (2.3.1D). En effet, ce bilan a montré que ces quantités étaient faibles comparées aux quantités d'atrazine appliquées dans le passé, ceci pouvant s'expliquer par une rétention de l'atrazine dans le sol et une dégradation sous forme d'OHA, restant fixée dans le sol.

3 COMPARAISON AVEC D'AUTRES SOURCES – EVALUATION DES ACTIONS PREVENTIVES MENEES SUR LE BASSIN DU DRAGON

3.1 Comparaison avec d'autres bassins voisins

Un moyen de juger l'efficacité des mesures préventives est tout d'abord de suivre l'évolution temporelle des teneurs en pesticides sur les sources du bassin du Dragon, ce qui a été présentée en Partie 2. Une deuxième méthode consiste à comparer l'évolution des teneurs en pesticides dans les eaux souterraines de bassins sur lesquels aucune mesure préventive n'a été prise, avec les teneurs en pesticides sur le bassin du Dragon.

3.1.1 Présentation des bassins voisins

Les sources voisines prises comme référence sont situées sur des bassins voisins de celui du Dragon : il s'agit du bassin du Durteint et du bassin de la Voulzie (cf. Annexe 16). Ils ont été choisis car l'occupation des sols est semblable à celle du Dragon et les pratiques culturales sur les terres agricoles sont identiques à celles du Dragon. Sur les deux bassins voisins, aucune mesure préventive spécifique pour lutter contre la pollution par les phytosanitaires n'a été prise, et l'utilisation des produits a donc suivi la réglementation (pas de substitution de l'atrazine sur les bassins voisins). Par ailleurs, le contexte hydrogéologique des trois bassins est identique : existence de rus pérennes et temporaires, infiltrations rapides d'eau par des gouffres ou sur certaines zones des rus. Les deux bassins de référence ont une superficie plus élevée que celle du bassin du Dragon :

- Voulzie : 113 km²
- Durteint : 71 km²
- Dragon : 28 km²

A l'exutoire des sources, le débit est d'environ 30 000 m³/j sur le bassin du Durteint et 60 000 m³/j sur le bassin de la Voulzie (rappel : 10 000 m³/j pour le Dragon).

Tableau 18 : Moyennes des débits (L/s) des sources étudiées sur les bassins voisins pour la période 2003/2004

Bassin de la Voulzie		Bassin du Durteint		
Tete (TET)	Vicomté (VIC)	Fontaines (FONT)	Brocard (BRO)	Fonds-Tenus (FDT)
142	280	130	124	125

Les débits des sources sont nettement plus importants que ceux du bassin du Dragon, pour lequel ils étaient de l'ordre de 15 à 30 L/s sur chaque source en 2003/2004.

3.1.2 Comparaison de l'évolution des teneurs en pesticides dans les sources

Eau de Paris a réalisé des analyses régulièrement sur les sources voisines (une fois par mois). La comparaison de la qualité des eaux de source des bassins versants peut se faire grâce aux données SAGEP. L'ESPCI n'effectue aucune analyse sur les bassins voisins du Dragon, ces données ne seront donc pas utilisées dans cette partie.

A) L'atrazine

a) *Etat de la contamination – vitesse de diminution*

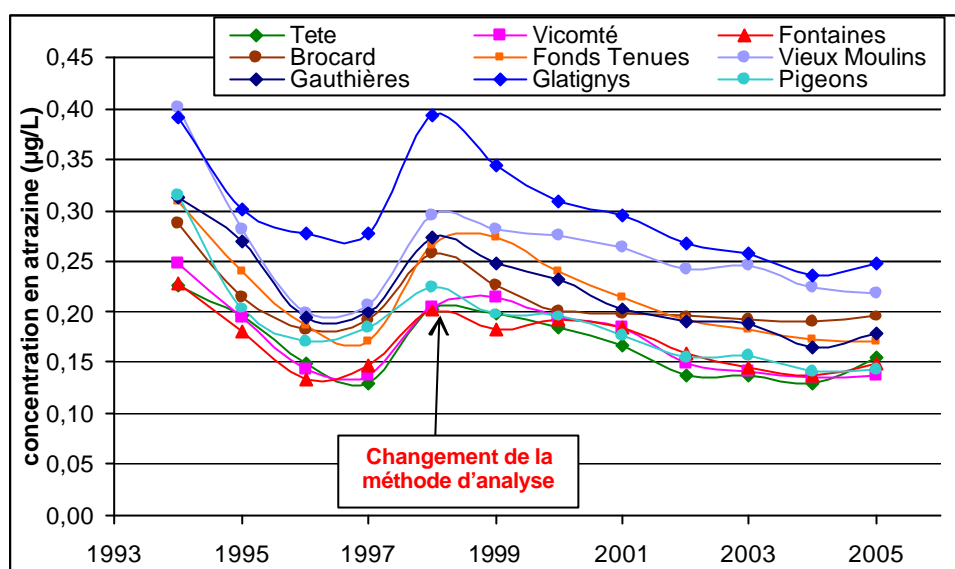


Figure 7 : Evolution des moyennes annuelles des teneurs en atrazine sur les sources du Dragon et sur les sources voisines entre 1994 et 2005 (données SAGEP)

Tableau 19 : Etat de la contamination en atrazine ($\mu\text{g/L}$) des sources du Dragon et des bassins voisins en 1994, juin 1997, février 1998 et 2005 et calcul du taux de diminution annuel ($\mu\text{g/L.an}$) (données SAGEP)

	Dragon				Voulzie		Durteint		
	GLA	PIG	VM	GAU	TET	VIC	FONT	BRO	FDT
1994	0,39	0,32	0,4	0,31	0,23	0,25	0,23	0,29	0,31
juin-97	0,25	0,18	0,19	0,18	0,11	0,15	0,12	0,20	0,17
Diminution ($\mu\text{g/L.an}$) 1994-juin 97	0,04	0,04	0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,04
févr-98	0,4	0,24	0,29	0,28	0,20	0,19	0,21	0,24	0,23
2005	0,25	0,14	0,22	0,18	0,16	0,14	0,15	0,20	0,17
Diminution ($\mu\text{g/L.an}$) fév 98-2005	0,019	0,013	0,009	0,013	0,005	0,006	0,008	0,005	0,008
Diminution ($\mu\text{g/L.an}$) 1994-2005	0,012	0,015	0,015	0,011	0,006	0,009	0,007	0,007	0,012

Une baisse de la quantité d'atrazine est observée sur toutes les sources dès 1994. Sur le Dragon, cette baisse est directement liée à l'arrêt d'épandage d'atrazine sur les terres ; cependant, sur les bassins voisins, elle est attribuée à une baisse des doses d'application de l'atrazine, car aucune substitution n'a eu lieu sur les bassins de la Voulzie et du Durteint. La part de diminution due à l'arrêt d'atrazine est donc difficile à évaluer dès la mise en œuvre de la substitution. Les diminutions sont légèrement plus élevées de 1994 à 1997 sur le bassin du Dragon que sur les bassins voisins. Puis entre 1998 et 2005, même si les différences restent faibles, la diminution est aussi plus importante sur le Dragon (en moyenne $0,013\mu\text{g/L.an}$) que sur les bassins voisins (en moyenne $0,006\mu\text{g/L.an}$). Cependant, il ne faut pas négliger les incertitudes liées à l'analyse.

Les pentes peuvent être calculées entre 1994 et 2005, elles sont erronées du fait du changement de méthode analytique, mais elles permettent de comparer les sources entre elles. Entre 1994 et 2005, les pentes de diminution sont plus importantes sur le bassin du Dragon que sur les bassins voisins, parfois d'un facteur 2. Cependant, la source Fonds-Tenues présente le même comportement que les sources du Dragon : une contamination en atrazine élevée en 1994 et une pente du même ordre de grandeur entre 1994 et 2005.

Aucun effet particulier de l'interdiction de l'atrazine à partir de 2003 n'est observé sur l'évolution des teneurs en atrazine au cours du temps pour les sources voisines ; la diminution des doses d'application ayant déjà eu pour effet une diminution importante des concentrations en atrazine dans les sources.

Par ailleurs, il est important de noter que le niveau de contamination des sources voisines n'est pas homogène : Brocard et Fonds-Tenues sont les plus touchées. Cependant, ce niveau est inférieur à celui des sources du Dragon en 1994. En 2005, les sources des Pigeons et des Gauthières atteignent des teneurs en atrazine comparables à celles rencontrées dans les sources voisines. La source des Vieux Moulins a une teneur en atrazine légèrement supérieure à la source Brocard, qui présente la concentration la plus élevée parmi les sources voisines. Les sources du Dragon les moins contaminées (Pigeons et Gauthières) ont donc aujourd'hui les mêmes teneurs en atrazine que les sources voisines, alors que leur niveau de contamination en 1994 était plus élevé.

L'arrêt prématuré d'épandage d'atrazine a donc permis de diminuer les teneurs en atrazine des sources et d'obtenir un niveau de pollution comparable aux bassins voisins.

b) Comparaison de l'écart type

L'écart type annuel a été calculé sur les données SAGEP entre 1994 et 2005, le changement dans la méthode d'analyse ne doit pas interférer sur la valeur de l'écart type annuel.

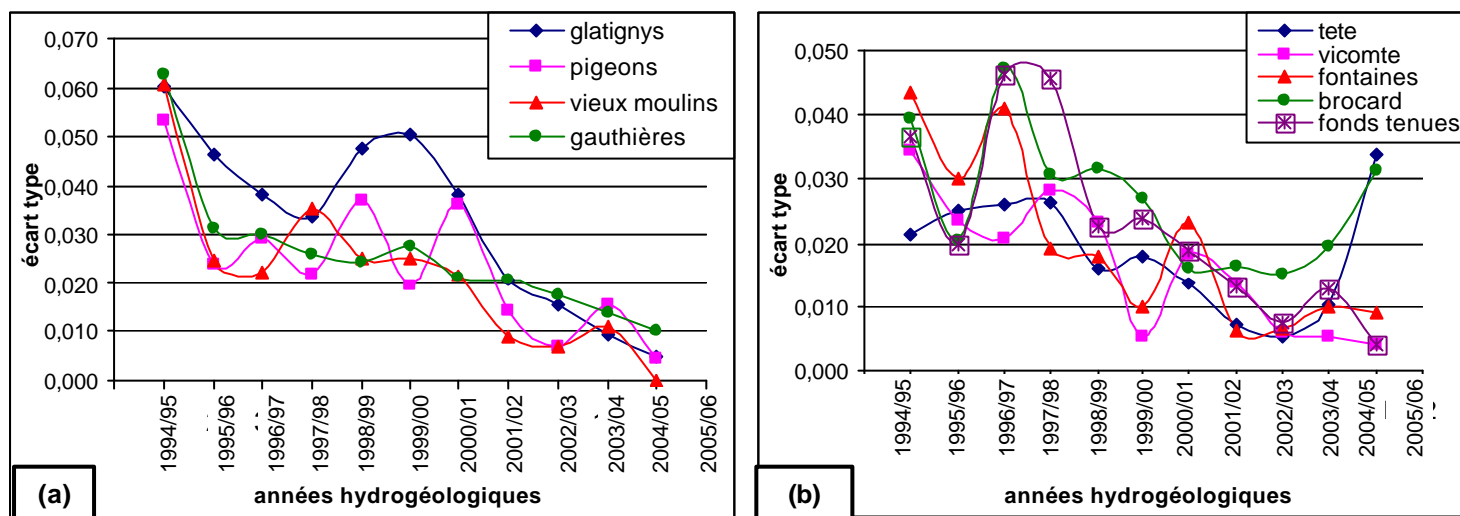


Figure 8 : Evolution de l'écart type annuel sur les teneurs en atrazine pour les quatre sources du Dragon (a) et sur les sources des bassins voisins (b) (données SAGEP)

De même que pour les sources du Dragon, les années ayant un écart type élevé pour l'atrazine sur les sources voisines correspondent aux années pluvieuses. L'année 1996/97 connaît une augmentation de l'écart type. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'année 1995/1996 a été sèche, ainsi les précipitations qui ont suivi ont entraîné une lixiviation des pesticides, se traduisant par des pics de pollution.

L'allure générale des courbes montre que, sur les sources du Dragon, l'écart type obtenu sur les mesures d'atrazine diminue au fil des ans. Avant 2000, les écarts type annuels sont élevés sur le Dragon, ce qui est lié aux interactions des sources avec les eaux de surface. A partir de 2000, les quatre sources évoluent de la même façon : vers une valeur faible pour l'écart type annuel. Ceci est à mettre en relation avec les efforts faits sur le bassin du Dragon pour réduire la contamination en atrazine.

Sur les sources voisines, la tendance générale n'est pas évidente. En effet, les valeurs de l'écart type sur les mesures d'atrazine réalisées pendant l'année fluctuent d'une année sur l'autre. A titre d'exemple, la source Tete présente un écart type annuel plus élevé en 2005 qu'en 1999 : l'année 2005 est marquée par un pic de contamination en atrazine en avril (cf. Annexe 17). Ce pic peut être dû à une pluie importante, mais la station n'a pas enregistré de pluie anormale à cette période, de plus, les trois bassins ont la même pluviométrie, des pics auraient donc pu être enregistrés sur d'autres sources.

Tableau 20 : Diminution de l'écart type pour l'atrazine entre 1994 et 2005 sur les sources des trois bassins (données SAGEP)

	Dragon				Voulzie		Durteint		
	GLA	PIG	VM	GAU	TET	VIC	FON	BRO	FDT
Ecart type 1994/1995	0,060	0,053	0,060	0,063	0,021	0,034	0,043	0,039	0,037
Ecart type 2004/2005	0,005	0,004	0,000	0,010	0,034	0,004	0,009	0,031	0,004
% diminution en 12 ans	92	92	100	84	/	88	79	20	89

Tout d'abord, il est important de noter que les écarts type mesurés sur les teneurs en atrazine annuelles en 1994 sur les sources du Dragon sont plus élevés que ceux calculés sur les sources voisines. Ceci suggère donc que les sources du Dragon sont plus vulnérables aux pics de pollution ponctuelle et présentent de fortes variations de teneurs en atrazine au cours de l'année.

En 2005, les écarts type sur les quatre sources du Dragon sont faibles, les teneurs rencontrées sur le Dragon sont donc aujourd'hui moins disparates par rapport à la moyenne, ce qui signifie que les pics de pollution sont moins fréquents que dans les années 1994. La diminution sur les sources voisines ne présente pas de tendance générale même si Vicomte, Fontaines et Fonds Tenues semblent présenter une diminution.

Les pourcentages de diminution de l'écart type calculé sur les sources du Dragon entre 1994 et 2005 sont tous supérieurs à 80%, ce qui témoigne d'une diminution importante des pics de pollution pendant cette période. Le transfert d'atrazine est maintenant continu. De plus, il est important de noter que les prélèvements ne sont pas effectués à la même fréquence sur le Dragon et sur les bassins voisins : des prélèvements sont réalisés, en moyenne, tous les 15 jours sur le Dragon et tous les mois sur les sources voisines (cf. Annexe 18). Ainsi, sur le bassin du Dragon, statistiquement, la probabilité de mesurer des pics de concentration est plus forte. Or, ils sont moins nombreux puisque l'écart type présente une nette tendance à la diminution. Ainsi, l'état de pollution s'améliore sur le bassin du Dragon.

La comparaison n'est pas simple car les états de pollution initiale ne sont pas identiques sur le Dragon et sur les bassins voisins. L'aquifère peut donc évoluer différemment. Cependant, il est remarqué une amélioration notable sur les sources du Dragon entre 1994 et 2005.

B) Les métabolites de l'atrazine

a) *Etat de contamination - Evolution*

Les seules données à disposition sur les métabolites de l'atrazine sont celles sur la DEA depuis 1999, les autres métabolites n'étant pas analysés sur les sources des bassins voisins.

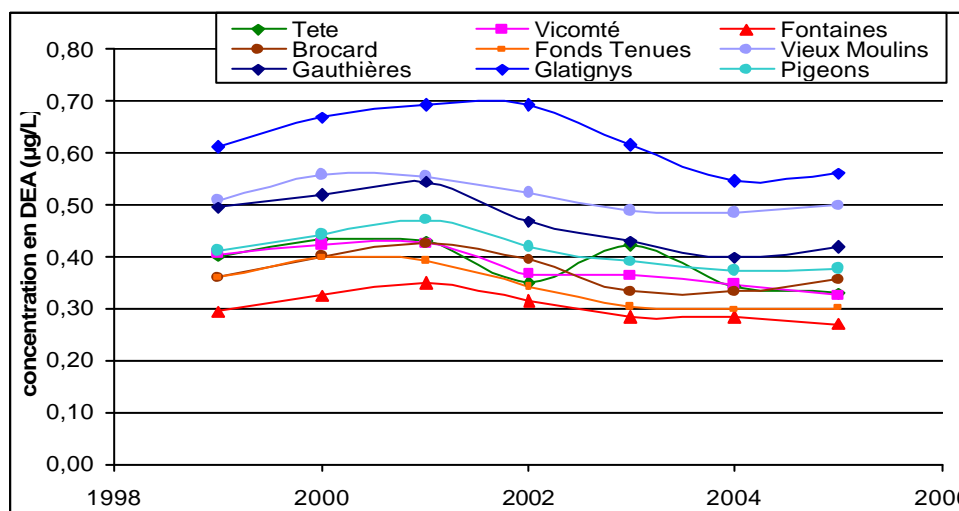


Figure 9 : Evolution des moyennes annuelles des teneurs en DEA sur les sources du Dragon et sur les sources voisines entre 1994 et 2005 (données SAGEP)

Tableau 21 : Etat de la contamination en DEA des sources du Dragon et des sources voisines en 1999 et en 2005 (données SAGEP)

	Dragon				Voulzie		Durteint		
	GLA	PIG	VM	GAU	TET	VIC	FON	BRO	FDT
Moyenne 1999 (µg/L)	0,61	0,41	0,51	0,49	0,40	0,41	0,29	0,36	0,36
Moyenne 2005 (µg/L)	0,56	0,38	0,50	0,42	0,33	0,33	0,27	0,36	0,30
Diminution (µg/L.an)	0,007	0,005	0,001	0,011	0,010	0,011	0,003	0	0,008

Les teneurs en DEA sont élevées sur toutes les sources. Les concentrations les plus fortes sont rencontrées sur les sources du Dragon, du fait de leur contamination plus importante en atrazine.

Sur toutes les sources, les teneurs sont supérieures aux teneurs en atrazine, ce qui rend compte de la dégradation de l'atrazine au cours de son transfert à travers la zone non saturée et de la mobilité de la molécule. Les pentes de diminution sont faibles pour toutes les sources. Aucune évolution des teneurs en DEA n'est donc constatée. Le bassin du Dragon ne se démarque pas par des vitesses de diminution plus rapides, qui auraient pu être attendues 10 ans après les dernières applications d'atrazine. On note une inhomogénéité des teneurs en DEA pour les sources du Dragon (Glatignys et Vieux Moulins plus contaminées) qui accentue la difficulté de comparaison.

b) *Ecart type*

L'étude comparative de l'écart type annuel est représentée sur la figure suivante :

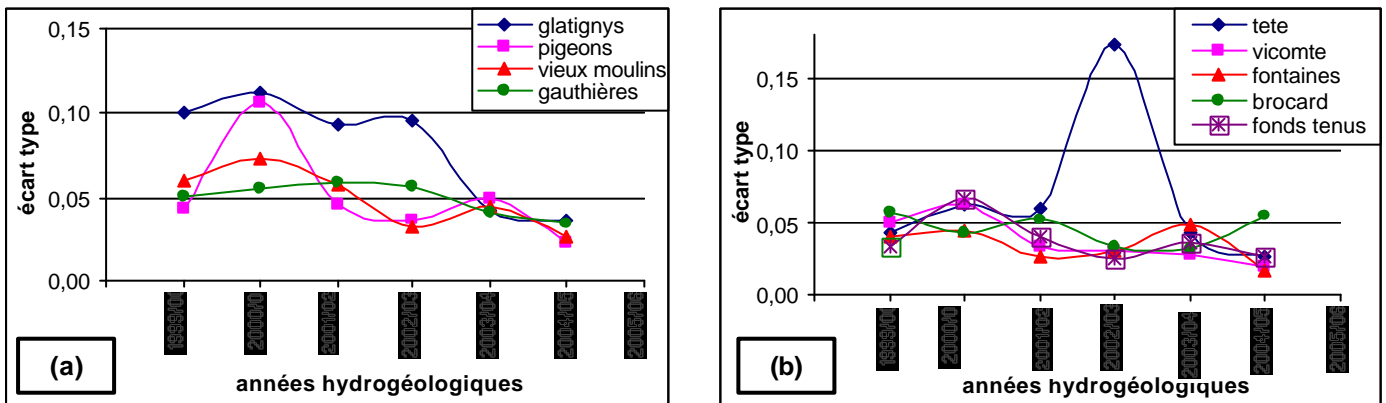


Figure 10 : Evolution de l'écart type annuel pour la DEA sur les sources du Dragon (a) et pour les sources voisines (b) entre 1999 et 2005 (données SAGEP)

Un pic est observé en 2000/2001 sur la source des Pigeons dû à une forte pluviométrie. La source Glatignys présente un écart type élevé en 1999 (0,1), ce qui signifie que les teneurs en DEA dans cette source oscillent de façon importante par rapport à la moyenne et ce, jusqu'en 2003, moment à partir duquel une amorce de diminution a lieu. En 2005, l'écart type est faible pour toutes les sources du Dragon (de l'ordre de 0,03).

Un pic en août 2003 est observé sur la source Tete (0,95 µg DEA/L), ce qui explique la valeur élevée de l'écart type à cette période (cf. Annexe 17)

Aucune évolution franche de la valeur de l'écart type pour les sources voisines n'est observée. Il est compris entre 0,016 et 0,062 sur la période 1999-2005 (0,17 pour le pic de la source Tete en 2002/2003).

Tableau 22 : Diminution de l'écart type de la DEA sur les quatre sources du Dragon et sur les bassins voisins entre 1999 et 2005 (données SAGEP)

	Dragon				Voulzie		Durteint		
	GLA	PIG	VM	GAU	TET	VIC	FON	BRO	FDT
Ecart type 1999/2000	0,101	0,044	0,060	0,051	0,043	0,049	0,040	0,057	0,033
Ecart type 2004/2005	0,036	0,023	0,026	0,034	0,026	0,019	0,016	0,055	0,026
Diminution % en 6 ans	64	47	56	32	39	89	60	4	23

Les pourcentages de diminution sont moins importants pour la DEA que pour l'atrazine. De plus, les valeurs des écarts type en 2005 sont plus élevées pour la DEA que pour l'atrazine, ce qui met en évidence la variabilité des teneurs en DEA sur les sources. Cependant, l'écart type a diminué pour les 4 sources du Dragon depuis 1999. Comme pour l'atrazine, les analyses sont plus fréquentes sur les sources du Dragon que sur les sources voisines, donc la probabilité de détecter des pics est plus forte. Une amélioration est constatée sur les quatre sources du Dragon, ce qui est le résultat des actions menées sur l'intégralité du bassin.

C) Quantités d'atrazine ayant transitées via les sources

Un bilan des quantités ayant transité sur le bassin du Dragon avait été établi dans la partie 2 (2.3.1D). Une comparaison des quantités ayant transité sur les bassins du Dragon, de la Voulzie et du Durteint est ici présentée à partir des données SAGEP. Le bilan n'est pas complet car les analyses de la SAGEP n'ont débuté, pour la DEA, qu'en 1999 et les teneurs en DDA ne sont pas connues. Cependant, les calculs ayant été réalisés de la même façon sur toutes les sources, les résultats sont comparables. Le bilan de 1994 à 2005 est résumé dans le tableau suivant :

Tableau 23 : Quantités d'atrazine (en g/km²) ayant transitées via les sources entre 1994 et 2005 sur le bassin du Dragon, Voulzie et Durteint (données SAGEP)

Dragon	Voulzie	Durteint
825	910	870

Le bassin du Dragon présente donc la quantité (rapportée au km²) la plus faible. Ceci rend donc compte de l'effet bénéfique de l'arrêt d'application d'atrazine. Moins d'atrazine ont ainsi été retrouvées dans les sources.

Depuis 1994, chaque année, les flux sortant du bassin du Dragon sont inférieurs à ceux des bassins voisins. De plus, les quantités lixiviées diminuent au fil des ans, ce qui traduit la décontamination progressive des sols, et donc des eaux de recharge.

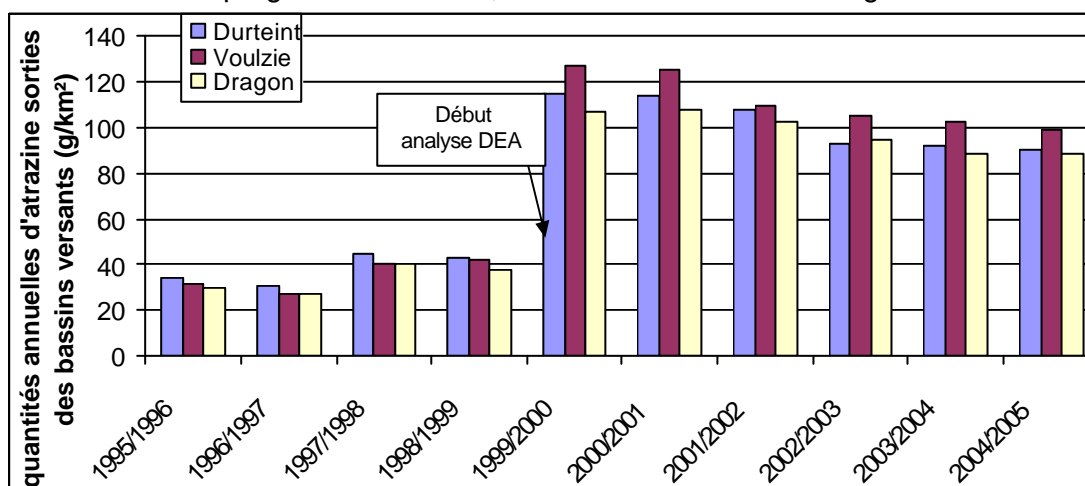


Figure 11 : Evolution des flux annuels d'atrazine (g/km².an) sortis des bassins versants du Dragon, de la Voulzie et du Durteint (données SAGEP)

D) Les autres pesticides

Les sources du Dragon présentent une contamination plus diversifiée que les sources voisines (cf. Annexe 19). En effet, certains composés sont détectés dans les sources du Dragon et ne le sont pas dans les sources voisines. Ceci est lié au fait que la substitution

de l'atrazine a entraîné l'utilisation d'autres matières actives (terbuthylazine, alachlore, métolachlore en particulier) qui n'ont pas été épandues en grandes quantités sur les bassins voisins, qui appliquaient encore l'atrazine à cette époque.

Tableau 24 : Matières actives (autres que l'atrazine et la DEA) détectées dans les sources du Dragon et les sources voisines entre 1994 et 2005 (données SAGEP)

	Dragon				Voulzie		Durteint		
	GLA	PIG	VM	GAU	TET	VIC	FON	BRO	FDT
Simazine	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Terbuthylazine	X	X	X	X					
Alachlore	X	X	X	X					
Métolachlore	X	X	X	X				X	
Isoproturon	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Chlortoluron			X						
Diuron	X	X							

X : composé détecté

en bleu : matières actives utilisées comme substituants de l'atrazine

a) *Les triazines*

Sur toutes les sources des bassins voisins, la simazine présente des teneurs inférieures à 0,1µg/L pendant la période 1994-2005, ce qui n'est pas le cas sur le Dragon (contamination > 0,1 µg/L en 1994-1995).

La terbuthylazine n'est retrouvée que dans les eaux du bassin du Dragon, sur lequel elle a été utilisée en substitution de l'atrazine. Sur le Dragon, elle n'est retrouvée que sur les sources des Glatignys et Pigeons. Ceci est en accord avec les analyses de l'ESPCI qui avaient mis en évidence une contamination plus importante de ces deux sources. Les teneurs rencontrées dans les sources des Vieux Moulins et Gauthières sont trop faibles pour le seuil de détection de la méthode SAGEP.

b) *Les phénylurées*

De même que les sources du Dragon, certaines sources voisines présentent des pics de pollution supérieurs à 0,1µg/L pour l'isoproturon,.

L'isoproturon peut rendre compte de l'évolution des pics de pollution ponctuelle. En effet, pour mettre en évidence une éventuelle diminution des pollutions ponctuelles, le raisonnement doit se faire sur des produits qui ont été appliqués entre 1994 et 2005 et qui présentent des pics de pollution en 1994 sur toutes les sources afin d'étudier l'évolution de la fréquence de ces pics. Les autres produits ne satisfont pas à ces critères car ils ont connu une interdiction d'application (triazines) ou ne présentent pas de pics de pollution.

Tableau 25 : Années pour lesquelles les sources ont présenté un pic d'isoproturon supérieur à 0,1µg/L entre 1994 et 2005 (données SAGEP)

Dragon				Voulzie		Durteint		
GLA	PIG	VM	GAU	TET	VIC	FON	BRO	FDT
1995		1996			1995		1995	
1996		1997		0	1998		1997	1995
1999	1997	1999	0		2004	0	2000	
2002								

Ce tableau ne permet pas de noter une différence notable sur la fréquence des pics de pollution d'isoproturon entre les bassins. Sur chaque bassin, une source ne présente pas de pollution pendant la période 1994-2005 (Gauthières pour le Dragon, Tete pour la Voulzie, Fontaines pour le Durteint). Ces sources ont peut-être une alimentation différente des autres, elles sont moins sensibles aux écoulements de surface que les autres. Sur leur bassin versant respectif, les sources Gauthières et Fontaines présentent les teneurs en atrazine et DEA les plus faibles, constat qui va dans le sens d'une contamination moins importante de ces sources. La comparaison est plus difficile sur le bassin de la Voulzie car seules deux sources ont été choisies comme référence. Concernant la source

des Gauthières, ces observations confirment l'hypothèse d'une stratification de la nappe et d'une alimentation de la source par des couches profondes.

L'étude comparative de l'évolution des concentrations en isoproturon sur les sources met en évidence que les détections (y compris $< 0,1\mu\text{g/L}$) sont moins nombreuses sur le bassin du Dragon depuis 2000, comme le montre la figure suivante :

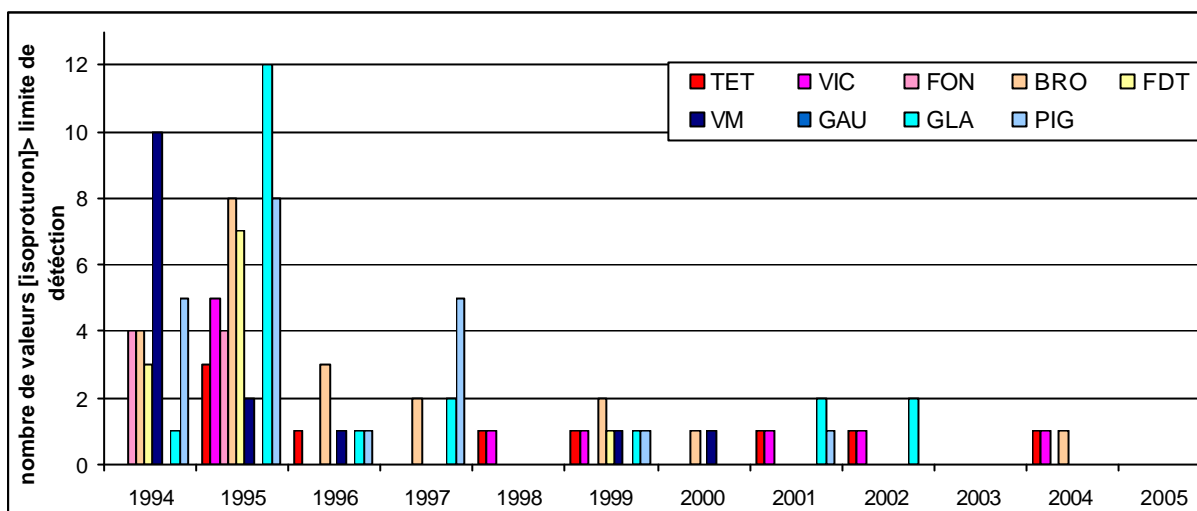


Figure 12 : Nombre de valeurs supérieures à la limite de détection pour les sources du Dragon et des bassins voisins (données SAGEP)

La dernière pollution d'isoproturon enregistrée sur le bassin du Dragon date de 2002 (source des Glatignys) alors que sur les bassins voisins, les dernières détections datent de 2004 (Tete, Vicomté et Brocard). La pluviométrie étant la même sur les trois bassins versants, les conditions sèches de ces dernières années ne devraient pas interférer sur les résultats observés, mêmes si les écoulements en période sèche sont différents. De plus, la situation du bassin du Dragon dans les années 1994 était plus mauvaise que celle des autres bassins car les pics de pollution d'isoproturon étaient plus fréquents (par exemple, 12 pics enregistrés sur Glatignys en 1995, maximum de 8 pics pour la source Brocard la même année). Par ailleurs, les analyses sont plus fréquentes sur les sources du Dragon que sur les sources voisines : entre 1994 et 2005, 210 prélèvements ont été réalisés sur chaque source du Dragon, 110 prélèvements sur chaque source voisine pendant la même période. La probabilité de mesurer un pic est donc plus grande sur les sources du Dragon. L'amélioration entre 1994 et 2005 est donc importante sur le bassin du Dragon.

Les doses d'isoproturon sont limitées à 1200 g/Ha au lieu de 1800 g/Ha depuis le 1^{er} janvier 2004. Cette diminution des doses d'application pourrait également être à l'origine de la disparition des pics de pollution ponctuelle. Cependant, l'abaissement des doses a eu lieu sur tous les bassins. Il ne permet donc pas d'expliquer la diminution des pics de pollution ponctuelle observée uniquement sur le Dragon.

Les effets des aménagements des cours de ferme (réalisés en 2003-2004) ne sont pas facilement quantifiables. Cependant, il est clair que ces mesures participent à l'amélioration de la qualité des eaux souterraines car elles protègent la ressource en limitant les transferts directs. L'amélioration observée sur le Dragon est aussi le résultat de la prise de conscience par les agriculteurs de l'incidence de leurs pratiques.

Aucun dépassement du chlortoluron n'est enregistré sur les sources, à l'exception du pic de pollution en 2000-2004 sur la source des Vieux Moulins. Le chlortoluron a vu ses doses limitées à partir de septembre 2004, son emploi a alors été plafonné à 1800 g/ha au lieu de 2500 g/ha.

Le diuron n'est détecté sur aucune des sources par la SAGEP. La matière active avait été détectée par les analyses ESPCI dans les sources Glatignys et Pigeons. La sensibilité n'est pas la même car le seuil de détection de la méthode d'analyse utilisée par la SAGEP est plus haut ($0,005\mu\text{g/L}$ au lieu de $0,01\mu\text{g/L}$ pour l'ESPCI). De plus, cette matière active

n'étant pas utilisée de façon agricole dans le secteur, il est difficile d'appréhender le comportement des autres usagers et donc de connaître les quantités épandues.

c) *Les chloroacétanilides*

L'alachlore et le métolachlore ont été retrouvés sur les sources du Dragon.

La contamination de la source Brocard par le métolachlore paraît être une pollution ponctuelle : la source présente un pic de concentration en 1994 puis retrouve la valeur du bruit de fond en 1998.

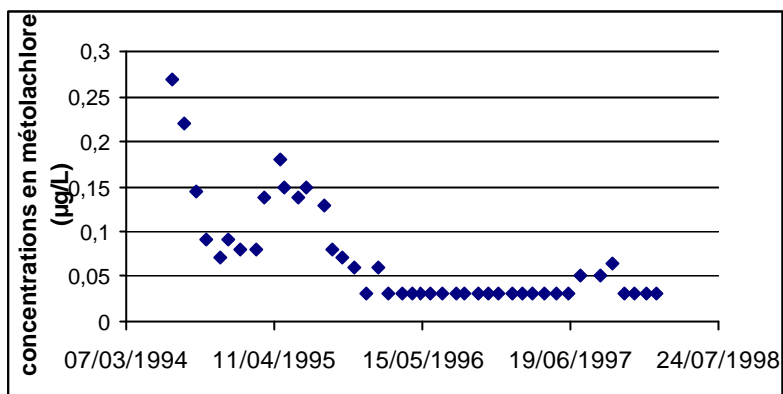


Figure 13 : Evolution de la teneur en métolachlore dans la source Brocard entre 1994 et 1998 (données SAGEP)

Cette pollution n'était pas attendue sur les bassins versants voisins puisque le métolachlore a été utilisé en grande quantité sur le Dragon, en substitution de l'atrazine.

d) *Contamination en 2005*

Tableau 26 : Etat de contamination (µg/L) des sources du Dragon et des bassins voisins en 2005 (données SAGEP)

	Dragon				Voulzie		Durteint		
	GLA	PIG	VM	GAU	TET	VIC	FON	BRO	FDT
Atrazine	0,25	0,14	0,22	0,18	0,15	0,14	0,15	0,20	0,17
DEA	0,56	0,38	0,5	0,42	0,33	0,33	0,26	0,36	0,30
Terbutylazine	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
Métolachlore	0,12	0,032	0,05	0,033	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025

En 2005, toutes les sources sont encore contaminées par l'atrazine et la DEA. Elles respectent les valeurs limites réglementaires imposées pour les eaux brutes (2 µg/L par substance et 5 µg/L pour le total) mais elles présentent toutes des teneurs en atrazine et DEA supérieures à la norme pour les eaux de consommation de 0,1µg/L. Aucune des eaux de ces sources ne peut donc être distribuée directement après une simple chloration. Pour satisfaire à la réglementation et assurer une bonne qualité d'eau, Eau de Paris met en œuvre une étape d'adsorption sur charbon actif. Cependant, une amélioration de la qualité des sources du Dragon est à noter car en 1994, les teneurs des sources en atrazine et DEA étaient plus importantes que celles des sources voisines, et aujourd'hui, les teneurs en atrazine sont du même ordre de grandeur. Les teneurs en DEA des sources du Dragon restent plus élevées que celles des autres sources. La diminution des teneurs en DEA n'est pas encore amorcée car c'est un métabolite ; il continue donc à se former longtemps après l'arrêt d'épandage d'atrazine.

Le simazine, l'isoproturon, le chlortoluron et le diuron présentent, en 2005, des teneurs inférieures à la limite de détection alors qu'ils ont été détectés auparavant dans les eaux. Seules les sources du bassin du Dragon présentent également une contamination en métolachlore, due à l'utilisation de cette matière active pendant la substitution de l'atrazine. En 2005, la terbutylazine n'est détectée dans aucune des sources du Dragon, et ce, depuis 2002. La DET, non analysée par la SAGEP, n'est a priori pas retrouvée dans les autres sources que celles du Dragon car les teneurs en terbutylazine sont inférieures au seuil de détection. Cependant, ces deux composés ont été retrouvés auparavant dans les sources du Dragon.

3.2 Données CRECEP / DDASS 75

Les sources du Dragon, de la Voulzie et du Durteint alimentent Paris en eau potable, elles sont donc soumises au contrôle sanitaire afin de vérifier qu'elles respectent la réglementation. La DDASS de Paris a confié cette mission au CRECEP. Il n'a pas été possible de récupérer tous les bulletins d'analyses de l'année 2005. Cependant, les données à disposition (cf. Annexe 20) confirment les conclusions obtenues à partir des analyses SAGEP :

- Les analyses réalisées lors du contrôle sanitaire sont plus complètes (une centaine de molécules recherchées) que celles réalisées par la SAGEP et l'ESPCI. Les seuls composés détectés par le CRECEP et non recherchés par la SAGEP ou l'ESPCI sont l'oxadixyl et la bentazone, dont les teneurs sont très faibles (0,02 à 0,07 µg/L). De plus, ils sont présents sur les eaux des trois bassins versants.
- la pollution des sources du Dragon en atrazine et DEA a atteint aujourd'hui le niveau de contamination des sources voisines (de 0,11 à 0,16 µg/L d'atrazine), alors qu'en 1994, les teneurs étaient plus importantes sur le Dragon.
- Les produits retrouvés dans les sources du Dragon sont caractéristiques de la substitution de l'atrazine (métolachlore, alachlore). Ils ne sont pas détectés dans les sources voisines. Ceci témoigne donc du transfert des pesticides à travers le sol.

La terbuthylazine n'est pas détectée dans les analyses de la DDASS des années 2005 et 2006. Le niveau de contamination est en accord avec les analyses SAGEP et ESPCI, qui présentaient des teneurs de l'ordre du seuil de détection.

3.3 Données DDASS 77

Eau de Paris capte sur le bassin du Dragon quatre sources naturelles. D'autres points de captages existent sur le bassin, notamment à Vulaines-lès-Provins et à Lizines. Ces captages exploitent l'eau de l'aquifère ici étudié (nappe des Calcaires de Champigny). Les profondeurs des captages sont les suivantes :

- Lizines : 32m,
- Vulaines-lès-Provins : 45m.

La comparaison de la contamination des ces captages avec les sources du bassin est utile afin de caractériser l'état de pollution des eaux souterraines sur le secteur du bassin du Dragon car ils sont placés en amont des sources naturelles. En effet, Vulaines-lès-Provins est placée au nord des sources des Glatignys et des Pigeons et Lizines est à l'ouest des sources des Vieux Moulins et des Gauthières (cf. Annexe 5).

La DDASS 77, responsable du contrôle sanitaire, a transmis les données concernant les analyses de pesticides effectuées depuis 1999 sur ces deux captages.

3.3.1 Produits recherchés

Parmi les pesticides, la DDASS recherche les produits suivants :

- | | |
|--|----------------------------|
| - l'atrazine, | - la cyanazine, |
| - les principaux métabolites de l'atrazine susceptibles d'être retrouvés dans les eaux (DEA, DIA), | - l'isoproturon le diuron, |
| - la simazine, | - le chlortoluron, |
| - la terbuthylazine, | - le linuron, |
| | - le métobromuron, |
| | - l'alachlore |

3.3.2 Détection

Les courbes représentant la contamination des deux captages sont présentées en Annexe 21. Les produits retrouvés entre 1999 et 2006 sont les suivants :

Tableau 27 : Produits retrouvés (% de détection / nombre de recherche) dans les captages de Vulaines-lès-Provins et Lizines entre 1999 et 2006 (données DDASS 77) – Pourcentages de détection dans les sources du Dragon, de la Vouizie et du Durteint entre 1999 et 2006 (données SAGEP)

	VULAINES (45m)	LIZINES (32m)	Dragon				Vouizie		Durteint		
			GLA	PIG	VM	GAU	TET	VIC	FONT	BRO	FDT
Atrazine	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
DEA	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
DIA	3	12	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Simazine	46	0	12	2	8	2	1	1	3	5	3
Cyanazine	3	0	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Chlortoluron	35	0	0	0	23	0	0	2	0	0	0
Isoproturon	8	0	4	2	2	0	6	6	0	5	2
Linuron	3	0	/	/	/	/	/	/	/	/	/

La contamination est donc plus diversifiée sur le captage de Vulaines-lès-Provins, le plus profond, que sur le captage de Lizines, ce qui est surprenant aux vues de leur profondeur. En effet, les composés tels que la simazine, la cyanazine, le chlortoluron, l'isoproturon et le linuron n'ont jamais été détectés pendant la période de 1999 à 2006 sur le captage de Lizines alors qu'ils ont été recherchés 43 fois. Ceci peut indiquer donc la contamination plus importante de sous bassin nord du Dragon. Cependant, ces composés sont détectés, mais leurs concentrations sont faibles, ce qui rend compte du bruit de fond de pollution.

La DEA est le métabolite de l'atrazine le plus souvent détecté dans les captages, sa détection est aussi fréquente que celle de l'atrazine. La déisopropylatrazine est plus rarement retrouvée, confirmant que la dégradation de la chaîne isopropyle est moins rapide que celle de la chaîne éthyle.

La comparaison des pourcentages de détection des composés sur les captages et sur les sources montre que quelque soit le lieu de prélèvement, l'atrazine et la DEA sont détectées systématiquement.

Pour les autres matières actives, Vulaines-lès-Provins, présente un pourcentage élevé pour la simazine par rapport aux eaux de source (entre 1 et 11%), cependant, les détections sont toutes proches de la limite de détection, et cette différence peut être attribuée à l'incertitude de la mesure. Le captage présente également une contamination élevée en chlortoluron. La contamination par l'isoproturon est du même ordre de grandeur que sur les autres lieux de prélèvement.

3.3.3 Niveau de contamination

A) Atrazine et ses métabolites

Les teneurs en DEA sont toujours supérieures aux teneurs en atrazine, ce qui rend compte de la dégradation de l'atrazine, et de la migration de la DEA à travers le sol jusqu'aux nappes phréatiques. De plus, les teneurs en atrazine présentent une tendance à la baisse. Cette diminution est plus importante sur le captage de Lizines, qui présentait des teneurs plus élevées en 1999. Concernant la DEA, la diminution est très lente sur le captage de Vulaines-lès-Provins. Le captage de Lizines présente des teneurs en DEA très élevées en 1999 (~0,65µg/L) et une pente de diminution importante.

Tableau 28 : Diminution annuelle des teneurs en atrazine et en DEA (µg/L.an) sur les captages de Vulaines-lès-Provins et Lizines entre 1999 et 2005 (données DDASS 77)

	Vulaines-lès-Provins	Lizines
Atrazine	0,015	0,036
DEA	0,007	0,033

Les pentes observées sur le captage de Lizines sont très supérieures (facteur 2 pour l'atrazine et 3 pour la DEA) à celles observées sur les sources du Dragon pendant cette même période (de l'ordre de 0,013 µg/L, valeurs similaires aux pentes du captage de

Vulaines-lès-Provins). Ceci témoigne donc de l'hétérogénéité des transferts sur le bassin versant.

Aucune explication ne peut être avancée sur la différence de l'état de contamination de ces deux captages. Par ailleurs, la diminution des teneurs en DEA sur Lizines est très élevée : elle est du même ordre de grandeur que la diminution d'atrazine. Ceci n'est pas attendu étant donné que la DEA est un métabolite de l'atrazine ; la décontamination est donc a priori plus lente, comme observé sur les autres sources.

B) Autres matières actives

Sur le captage de Vulaines-lès-Provins, d'autres matières actives ont été détectées.

Les eaux sont régulièrement contaminées par la simazine, à un niveau moyen de 0,07µg/L.

Des pics de pollution sont à noter pour la cyanazine (07/1999), le linuron (05/2001), l'isoproturon (02/1999, 05/2003 et 08/2004). Seul le pic du linuron (0,14µg/L) a dépassé la norme de 0,1µg/L.

Le captage de Vulaines-lès-Provins présente une contamination en chlortoluron entre 1999 et 2004. La baisse des teneurs dans le captage peut être à relier avec l'abaissement des doses d'application de cette matière active en septembre 2004.

Concernant les produits de substitution utilisés sur le Dragon, depuis 1999, aucune trace de terbutylazine ou d'alachlore n'a été détectée dans les deux captages. Les résultats de la SAGEP avaient mis en évidence des pics (<0,1µg/L) de terbutylazine sur les sources du Dragon. L'apparition de pics de pollution est souvent liée à une pluie intense, la date de prélèvement importe donc beaucoup dans le résultat, les prélèvements de la DDASS 77 et de la SAGEP ne sont a priori pas réalisés au même moment, ce qui peut expliquer cette différence.

Par ailleurs, aucune analyse de métolachlore n'étant effectuée par le laboratoire de la DDASS, la contamination des captages par cette matière active est inconnue.

Les données sur les captages suggèrent donc une vulnérabilité plus importante de la partie nord du bassin du Dragon. Ce secteur comprend les sources des Glatignys et des Pigeons.

3.4 Discussion sur l'évolution de la qualité des sources : effet des mesures préventives

3.4.1 Etude de la qualité des eaux de sources

Le bilan des actions menées depuis 1992 met en évidence que la diminution de la teneur en pesticides, et plus particulièrement en atrazine et DEA, son principal métabolite, est très lente. L'évolution des concentrations en atrazine présente deux phases : une première, pendant laquelle la décroissance est rapide (effet de « chasse » de l'atrazine récemment appliquée), et une deuxième, caractérisée par des pentes de diminution des teneurs en atrazine faibles. Cette dernière phase est liée au fait que l'atrazine contenue aujourd'hui dans le sol est fortement liée à la matière organique du sol, et est donc plus difficilement lixiviable que pendant la période suivant l'arrêt d'épandage. Les teneurs en DEA sont encore aujourd'hui élevées et ne présentent pas de tendance à la diminution. Ceci est lié au fait que la formation des métabolites peut continuer même après l'arrêt des applications, et les effets de cet arrêt ne sont pas visibles rapidement.

L'arrêt des applications d'atrazine, anticipé par rapport à la réglementation, sur le bassin versant du Dragon a permis d'amorcer le processus de décontamination des sols et de l'aquifère plus tôt que les bassins voisins. Cependant, d'après les comparaisons précédentes, il n'est pas évident de mettre en avant clairement les effets des mesures préventives du fait de la contamination initiale plus élevée sur le Dragon. L'état initial de contamination était différent (valeurs des moyennes et des écarts type annuels plus élevés sur le Dragon que sur les sources voisines) et le comportement de l'aquifère peut donc varier d'un bassin à l'autre. De plus, l'abaissement des doses d'utilisation de l'atrazine (1990 et 1997) au même moment où la substitution de l'atrazine a débuté sur le bassin du Dragon puis l'interdiction d'utilisation des triazines (2003) a atténué les effets de

la substitution. En effet, les agriculteurs des bassins voisins ont alors été contraints de modifier leurs pratiques.

Il est cependant possible de constater que sur les sources voisines, des pics de pollutions ponctuelles apparaissent plus tard que sur les sources du bassin du Dragon. Une première explication pourrait être liée à l'aménagement des cours de ferme sur le Dragon. Cependant, tous les aménagements n'ont pas été achevés en même temps et le peu de pics de pollutions observés sur les bassins voisins ne permet pas de conclure de façon définitive. Des facteurs comme les conditions climatiques particulières depuis 2003 et l'abaissement des doses d'applications d'autres matières actives (chlortoluron, isoproturon) en 2004 doivent être pris en compte car ils peuvent avoir limité l'apparition de pics sur les bassins voisins et masquer les effets bénéfiques des actions menées contre les pollutions ponctuelles sur le bassin du Dragon.

Les avancées des actions et les améliorations de la qualité de l'eau observées sur le Dragon sont dues à l'arrêt d'application d'atrazine, mais aussi à la sensibilisation des agriculteurs qui ont pris conscience des effets de leurs pratiques et qui les ont ainsi améliorées.

Ainsi, les mesures mises en place depuis 1992 ont essentiellement été basées sur le principe de substitution. Les produits utilisés pour la substitution ont été retrouvés uniquement dans les eaux des sources du Dragon, pas sur les bassins voisins. Ceci met donc en évidence les transferts de produits à travers le sol, et montre que la substitution n'est pas la solution au problème de contamination des eaux souterraines. En effet, le moyen radical de lutter contre la pollution des nappes phréatiques par les phytosanitaires serait d'arrêter leur application. Cette solution n'est bien évidemment pas envisageable du fait de l'activité agricole importante sur la région qu'il est important de conserver pour l'équilibre économique du secteur. Ce sont les herbicides qui posent le plus de problème de contamination des eaux. Les actions à venir doivent donc concerner les moyens de désherbage et s'axer autour de démarches agronomiques : les applications des pesticides doivent être raisonnées (quantité, période d'épandage, traitement de post levée à favoriser) et la rotation des cultures est un moyen non négligeable pour limiter l'invasion des ravageurs.

La problématique de la pollution des eaux souterraines est complexe à résoudre car les résultats sont très lents à obtenir. En effet, une fois qu'une nappe phréatique est contaminée, le temps nécessaire pour sa dépollution est extrêmement long car les phénomènes de transferts sont basés sur des équilibres qui se déplacent lentement. Les acteurs ne peuvent donc pas mesurer rapidement le résultat de leurs efforts, ce qui peut conduire à un découragement, alors que les actions entreprises vont dans le sens de la protection de la ressource.

3.4.2 Evaluation de l'action à l'aide des indicateurs CORPEN

Le CORPEN propose des indicateurs utilisables dans le cadre de bilan d'actions menées pour lutter contre la pollution par les phytosanitaires (CORPEN, 2003). Ces indicateurs sont répartis en six thèmes principaux :

- L'implication des acteurs,
- Les sources de pollutions diffuses :
 - o Le conseil/stratégie de traitement,
 - o Les aménagements par rapport aux parcelles à risque,
- Les sources de pollutions ponctuelles,
- L'examen du cas particulier des traitements phytosanitaires d'origine non agricole,
- La qualité de l'eau,
- L'évaluation globale (indicateurs se rapportant à l'ensemble de l'action).

Les indicateurs de chaque thème peuvent être rapportés soit :

- à l'**état** constaté du milieu,
- aux mesures engagées en **réponse** au constat, pour atteindre les objectifs visés,
- à la **pression** de pollution agricole exercée sur le milieu.

Le tableau correspondant au bilan de l'action sur le Dragon réalisé à l'aide des indicateurs CORPEN est présenté en Annexe 22. Tous les indicateurs ne sont pas renseignés car l'objectif de l'action Phyt'eaux propres était de réduire les pollutions ponctuelles, aucune action n'a été menée concernant le risque de pollution diffuse, exceptée la substitution de l'atrazine. Sur le bassin du Dragon, le bilan dressé montre que des moyens importants ont été déployés afin d'atteindre l'objectif de réduction des pollutions ponctuelles. Les actions ont été bien suivies par les agriculteurs, et les effets sur la qualité de la ressource sont visibles. Bien entendu, afin d'atteindre une bonne qualité pour les eaux de source, les efforts doivent être poursuivis.

Le problème de certains indicateurs proposés par le CORPEN est la part de subjectivité. En effet, certains sont directement issus de l'observation (ex : présence ou non d'une aire de remplissage-rinçage, équipement du pulvérisateur...) mais d'autres, comme les pratiques agricoles (ex : gestion des fonds de cuves, gestion des EVPP PPNU...), sont connus à partir de déclaration des agriculteurs. Ces renseignements peuvent donc être biaisés car les mauvais comportements sont souvent niés ou minimisés. Un moyen de limiter les fausses déclarations est de procéder par enquêtes anonymes.

De plus, dans les actions d'encadrement et de développement agricoles classiques, les indicateurs de réponse sont assez immédiats et donnent la mesure du travail engagé, tandis que les indicateurs de pression et d'état demandent le temps, les instruments et les moyens d'effectuer des mesures sur le terrain et sont plus difficiles à établir. Malgré la difficulté, l'avis du CORPEN est, d'une part, de prendre en compte à la fois des indicateurs traduisant les actions engagées et des indicateurs relatant les effets sur le milieu ; d'autre part, de passer par l'étape de diagnostic essentielle à la définition de bonnes bases d'action pour éviter les lacunes de mise en oeuvre et de compréhension qui peuvent minimiser l'efficacité des initiatives.

Le CORPEN recommande donc trouver des moyens d'investigation permettant de remplir un tableau d'indicateurs équilibré entre réponse, pression et état, et de s'affranchir de moyens prédéfinis et d'objectifs trop étroits (tous les types de transferts de produits phytosanitaires affectant la ressource doivent être considérés). Par ailleurs, l'acceptabilité sociale et le coût économique des indicateurs restent des questions conditionnant la mise en oeuvre d'une action et son évaluation.

3.5 Plan d'action pour le futur

3.5.1 Actions futures

L'historique des actions et la participation active des agriculteurs du bassin versant du Dragon sont des arguments importants et favorables à la poursuite du projet de lutte contre les pollutions des nappes souterraines par les phytosanitaires. Le bassin du Dragon est un bassin pilote intéressant du fait de cette dynamique et de sa petite taille permettant d'entretenir d'étroites relations avec les agriculteurs.

Un projet est donc en cours de réalisation, impliquant les agriculteurs, ARVALIS et Eau de Paris. Plusieurs actions sont définies dans le cadre d'un projet 2006-2011 :

- A) Poursuite des actions engagées depuis 1992 : suivi analytique des eaux de source du bassin et réalisation des enquêtes agricoles annuelles.

Il est nécessaire de poursuivre ces suivis car ils permettent de connaître l'évolution de la qualité des eaux souterraines, et de connaître les pratiques agricoles mises en oeuvre sur le bassin, afin de cibler les molécules à rechercher dans les eaux.

- B) Réduction des pollutions diffuses

Suite au projet précédent, qui s'est attaché à réduire les risques de pollutions ponctuelles, il est intéressant d'étendre le projet aux pollutions diffuses. Une première étape de cette action consiste à établir un diagnostic de la situation actuelle à l'échelle du bassin versant afin de déterminer les risques de pollutions diffuses (visites d'experts sur le terrain). Des solutions adaptées (aménagement des parcelles, adaptation des pratiques) pourront ensuite être proposées afin de diminuer le risque de pollution par les phytosanitaires. Un

appui technique pour le bon entretien des bandes enherbées pourra également être mis en œuvre par des réunions et des démonstrations.

C) Biodiversité et bords de parcelles

La gestion des bords de parcelles est très importante afin de limiter les transferts directs des pesticides vers les eaux de surface. Ainsi, la mise en place de bandes enherbées permet de limiter ce type de transfert. Cette mesure contribue, entre autres, à la préservation de la biodiversité, qui pourrait alors servir d'indicateur.

D) Démonstration et études de méthodes alternatives de désherbage

Il s'agit de sensibiliser les agriculteurs aux méthodes alternatives de désherbage (mécanique+chimique) et d'étudier la faisabilité technico-économique de cette mesure, permettant une diminution d'utilisation des herbicides. La faisabilité doit tenir compte du rendement agricole (production/surface cultivée), du rendement économique (production/dépenses) et du temps passé pour le désherbage. Des démonstrations d'utilisation de matériel pourront avoir lieu chez des agriculteurs volontaires. Les animations permettront de diffuser l'information et de promouvoir la lutte alternative.

E) Formation et sensibilisation des agriculteurs sur les risques de pollution

Afin de renforcer les connaissances des agriculteurs sur les problèmes environnementaux engendrés par l'utilisation de produits phytosanitaires, différentes formations pourraient être organisées afin d'aborder les thèmes suivants : transfert de pesticides à la parcelle, bonnes pratiques de pulvérisation, limitation de la dérive, optimisation des traitements.... Un objectif de deux thèmes abordés par an est fixé. Les formations sont assurées par ARVALIS ou d'autres partenaires, selon les compétences à mobiliser.

F) Communication des résultats obtenus et des actions menées sur le bassin

L'objectif est de faire connaître les actions menées sur le bassin du Dragon. La rédaction de bulletins d'information, diffusés sur Internet et l'organisation de visites sur le terrain pourraient permettre cette communication vers l'extérieur. L'objectif serait de rédiger un bulletin par an et d'organiser 3 visites sur le terrain en 5 ans.

3.5.2 Amélioration de l'évaluation

En parallèle, il est nécessaire de choisir des indicateurs pertinents afin d'évaluer les actions mises en œuvre. En effet, depuis 1992, les effets des actions sur le milieu ont essentiellement été évalués à partir des teneurs des eaux en différents composés. Ces paramètres représentent la contamination de l'eau, et offrent une vision globale de ce qui se passe entre l'épandage et la contamination des ressources sans tenir compte des actions engagées. La biodiversité peut également rendre compte d'une amélioration de la qualité du milieu.

Les indicateurs CORPEN qui ne figurent actuellement pas dans le bilan de l'action établi pourront alors y être présents, notamment ceux relatifs aux sources agricoles diffuses. Les principaux indicateurs à considérer pour le projet 2006-2011 sont présentés en Annexe 23, les objectifs à atteindre doivent être fixés.

Il est important de marquer des étapes favorisant la reconnaissance et l'appropriation des indicateurs par ceux qui sont appelés à modifier leurs comportements. Ainsi, un tour de bassin versant avec les agriculteurs, permettant d'établir l'état initial du bassin, de présenter des éléments du diagnostic et de réfléchir à certaines issues, pourrait donner lieu à la définition d'un plan de travail assorti d'indicateurs, abordables dans un premier délai. La réitération de ce tour après l'accomplissement d'une tranche d'action doit permettre une restitution encourageante, avec de nouvelles orientations. La communication des avancées des actions (à l'aide des indicateurs) doit se faire sous des formes encourageant les différents acteurs en général, et les agriculteurs en particulier, à poursuivre leurs efforts. Il est particulièrement important de toujours présenter l'ensemble des résultats, afin que les évolutions, souvent lentes, en termes de qualité du milieu soient pondérées par les résultats obtenus en termes de mobilisation sur les actions engagées et de diminution de la pression agricole exercée sur le milieu.

Conclusion

La pollution de l'environnement par les polluants organiques est principalement perçue au travers de leur présence dans les eaux et dans les denrées alimentaires. Ceci se traduit par l'établissement de normes concernant les teneurs maximales dans les eaux de consommation et dans les aliments. La contamination des sols par les polluants organiques est souvent raisonnée par rapport à une cible mais il est important de ne pas oublier que les sols sont une ressource difficilement renouvelable. Ainsi, leur pollution peut affecter leur utilisation future.

Les actions préventives afin de protéger les ressources doivent être mises en œuvre et poursuivies. Elles permettent de limiter la contamination des eaux et protègent ainsi les équilibres écologiques. Même si, aujourd'hui, les procédés de traitement permettent de produire une eau de bonne qualité, conforme aux exigences réglementaires, la diversité des substances présentes dans l'eau brute peut être considérée comme problématique. En effet, les effets d'une exposition chronique à faible dose à des substances telles que les pesticides sont à ce jour mal connus et les effets « cocktails » sont difficiles à modéliser. L'abandon des captages contaminés n'est pas une solution envisageable dans une logique de développement durable, et un retour à des ressources de bonne qualité est donc nécessaire.

L'étude du bassin du Dragon est un exemple de situation de conflits d'usage du sol entre l'agriculture intensive et l'exploitation des eaux souterraines pour l'alimentation en eau potable des populations. En effet, l'agriculture intensive implique l'utilisation de produits phytosanitaires, qui par transfert, contaminent les eaux de surface et les eaux souterraines. Les deux activités sont essentielles et légitimes, et doivent donc pouvoir continuer à être exercées dans de bonnes conditions. Une collaboration étroite avec les agriculteurs est donc nécessaire afin de les sensibiliser à l'impact de leurs pratiques. Le bilan des actions menées depuis 1992 sur le bassin met en avant une lente diminution des teneurs en atrazine, les teneurs en métabolites de l'atrazine restent élevées et ne présentent pas de tendance à la baisse. Les efforts faits pour limiter les pollutions ponctuelles ont conduit à une baisse des pics de pollution ponctuelle qui doit être confirmée dans les prochaines années (lors de période moins sèche).

L'évaluation de ce type de projet n'est pas simple car les effets visibles sur le milieu sont très lents à observer. Parallèlement, il convient donc de considérer les programmes engagés et les améliorations mises en œuvre afin de diminuer la pression agricole sur le milieu. De plus, les aspects sociologiques sont importants à prendre en compte dans l'évaluation d'une action de ce type. Il est cependant difficile de les retranscrire en indicateurs. Ils sont liés aux contraintes économiques et organisationnelles, aux convictions des agriculteurs, à leur propre notion de ce qui est utile et rentable, au contexte social plus ou moins propice à l'information et à la communication,.... Ces aspects peuvent être essentiels au moment d'expliquer et d'étendre le succès d'une opération, ou d'en tirer les enseignements.

Bibliographie

- ACCINELLI C., DINELLI G., VICARI A., CATIZONE P. (2001) – Atrazine et metolachlor degradation in subsoils – *Biol. Fertil. Soils*, **33** : 495-500
- ATTEIA O. – *Chimie et pollutions des eaux souterraines* – Ed. Tec & Doc Lavoisier, 2005
- BARRIUSO E., CALVET. R. (1992) – Soil and herbicides adsorption. *Intern. J. Environ. Anal. Chemosphere*, **46** : 117-128
- BARRIUSO E., CALVET R. S., CHIAVON M., SOULAS G. (1996) - Les pesticides et les polluants organiques des sols – transformation et dissipation. *Etude et gestion des sols* 3-4 numéro spécial : 279-296
- BARRISUO E. et CALVET R. (1994) - Retention and biodegradability of pesticides in soil – environmental behaviour of pesticides and regulatory aspects, A Copin, G. Houins, L. Puissemier, J.F. Salembier, Ed. COST, European tudy Service, Rixensart, Belgique, 63-71
- BENOIT P., (1994) – Rôle de la nature de la matière organique dans la stabilisation des résidus de polluants organiques dans les sols. Thèse Institut National Agronomique Paris-Grignon, 209p
- BERSILLON J.L, DETAY M., FEUARDENT J.P., VIGNIER V. (1994) - Adsorption-désorption de l'atrazine en zone saturée. Application aux roches aquifères de la région parisienne : Craie dénonienne et calcaires de Champigny. C.R. Acad. Sci. Paris, t. 318, série II, 1357-1363
- BERTIN G., SCHIAVON M. (1989) – Les résidus non extractible des produits phytosanitaires dans les sols – *Agronomie*, **9** : 17-124
- CALDERBANK A (1989) – The occurrence and significance of bound pesticide residues in soil - *Rev Environ. Contam. Toxicol*, **108** : 71-103
- CALVET R., CHARNEY M.P. (2002) – Le devenir dans le sol des substances phytopharmaceutiques – Pesticides et protection phytosanitaires dans une agriculture en mouvement. Ed ACTA, Paris : 805-833
- CELIS R., BARRIUSO E, HOUOT S (1998) - Sorption and Desorption of Atrazine by Sludge-Amended Soil: Dissolved Organic Matter Effects – *Journal of Environment Quality*, **27** : 1348-1356
- CHUNG N., ALEXANDER M. (2002) - Effect of soil properties on bioavailability and extractability of phenanthrene and atrazine sequestered in soil - *Chemosphere* **48** : 109-115
- CORPEN (2003) - Des indicateurs pour des actions locales de maîtrise des pollutions de l'eau d'origine agricole : éléments méthodologiques, application aux produits phytosanitaires- Groupe Indicateurs et Phytoprati-Transferts du CORPEN, 136 p.
- CSHPF, Avis du 7 juillet 1998
- DEMON M., SCHIAVON M., PORTAL J.M., MUNIER-LAMY C., (1994) – Seasonal dynamics of atrazine in three soils under outdoor conditions – *Chemosphere*, **28** : 453-466

DELOINCE L., FAUCHON N. (2004) – Pesticides et sous-produits : quelle perspectives pour la production d'eau potable? – *TSM* n°5 : 29-37

DORADO J., TINOCO P., ALMENDROS G. (2003) - Soil Parameters Related with the Sorption of 2,4-D and Atrazine – *Soil Science and plant analysis*, **34** : n°7-8, 1119-1133

DOUSSET S., MOUVET C., SCHIAVON M. (1994) – Sorption of terbuthylazine and atrazine in relation to the physico-chemical properties of three soils – *Chemosphere*, **28** n°3 : 467-476

DOUSSET S., MOUVET C., SCHIAVON M. (1995) – Leaching of atrazine and some of its metabolites in undisturbed field lysimeters of three soil types, *Chemosphere*, **30** : n°3, 511-524

DOUSSET S., MOUVET C., SCHIAVON M. (1997) – Dégradation of ¹⁴C terbuthylazine and ¹⁴C atrazine in laboratory soil microcosms – *Pesticide Science*, **49** : 9-16

DURAND G. et BARCELO D. (1992) – Environmental degradation of atrazine, linuron and fenitrothion in soil samples – *Toxicological Environmental Chemistry*, **36** : 225-234

FLURY M. (1996) – Experimental evidence of transport of pesticides through field soils – A review. *Journal of Environment Quality*, **25** : 25-45

GOURRIER A. (2006) – *Approches hydrodynamique et chimique des écoulements de nappe : le bassin du Dragon* – Thèse pour le Doctorat en Sciences de la Terre : Université Paris XI

HOUOT S., BARRIUSO E., (1996) - Rapid mineralization of the s-triazine ring of atrazine in soils in relation to soil management - *Soil Biol. Biochemistry*. **28** : 1341–1348.

HOUOT S., BARRIUSO E., BERGHEAUD V., RAMPON J.N (1998) – Influence des caractéristiques physicochimiques des sols sur la dégradation accélérée de l'atrazine – 28^{ième} Congrès du Groupe Français des Pesticides.

HUANG G., LI Q., ZHANG X., (2003) – Adsorption and desorption of atrazine by three soils – *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **71** : 655-661

ISSA S., WOOD M. (1999) - Degradation of atrazine and isoproturon in the unsaturated zone: a study from Southern England – *Pesticide Science*, **55** : 539-545

KAUFMAN D.D., KEARNEY P.C. (1970) – Microbial degradation of s-triazine herbicides – *Res. Rev.* **32** : 235-265

KRUGER E.L., SOMASUNDARAM L., KANWAR R.S., COATS J.R. (1993) – Persistence and degradation of ¹⁴C atrazine and ¹⁴C deisopropylatrazine as affected by soil depth and moisture conditions - *Environmental Toxicology and Chemistry*, **12** : 1959-1967

KRUGER E.L., SOMASUNDARAM L., KANWAR R.S., COATS J.R. (1993) – Movement and degradation of ¹⁴C atrazine in undisturbed soil columns - *Environmental Toxicology and Chemistry*, **12** : 1969-1975

LABANOWSKI J.P., AYELE J. (2001) – Evaluation de la fixation sur quelques sols des dérivés du diuron, de l'atrazine et de la simazine seuls ou en mélange – *Journal Européen d'hydrologie*, tome 32, fasc. 1, 75-92

LARRE D., VANHOOF C. (1997) – Modes d'utilisation des produits phytosanitaires en France, Agences de l'Eau

LOISEAU L. (2001) – Processus de stabilisation des pesticides dans les sols : mécanismes impliqués, caractérisation et bio-disponibilités des résidus liés (ou non-extractibles) de l'atrazine – Thèse universitaire Paris VI, 169 p.

MALONE R.W., SHIPITALO M.J., WAUCHOPE R.D., SUMNER H. (2004) – Residual and contact herbicide transport through field lysimeters via preferential flow – *Journal of Environmental Quality*, **33** : 2141-2148

Ministère de la Santé et des Solidarités (2005) – Les pesticides dans l'eau potable 2001-2003 – Guide technique – Eau et Santé

NAIR D.R., SCHNOOR J.L. (1994) – Effect on soil conditions on model parameters and atrazine mineralization rates – *Water Research*, **21** : 486-492

NOVAK S.M., PORTAL J.M., SCHIAVON M. (2001) – Effects of soil type upon metolachlor losses in subsurface drainage – *Chemosphere*, **42** : 235-244

PIGNATELLO J.J., FERRANDINO F.J., HUANG L.Q. (1993) – Elution of aged and freshly added herbicides from a soil – *Environmental Science Technology*, **27** : 1563-1571

ORS Bretagne (2001) – Effets chroniques des pesticides sur la santé : Etat actuel des connaissances – 90 pages

RADOSEVICH M., TRAINA S. J., HAO Y., TUOVINEN O. (1995) - Degradation and Mineralization of Atrazine by a Soil Bacterial Isolate – *Applied and Environmental Microbiology*, **61** : 297-302

SADEGHI A.M., ISENSEE A.R., SHIRMOHAMMADI A., (2000) - Influence of soil texture and tillage on herbicide transport – *Chemosphere*, **41** : 1327-1332

SCHIAVON M., PORTAL J.M., ANDREUX F. (1991) – Données actuelles des transferts d'atrazine dans l'environnement - *Agronomie*, **12** : 129-139

SCHIERHOLZ I., SCHAFFER D., KOLLE O. (2000) – The Weilherbach data set : An experimental data set for pesticide model testing on the field scale – *Agri. Water Management*, **44** : 43-61

TISSUT M., NURIT F., RAVANEL P. (1992) – Le transfert des herbicides dans les plantes et dans l'eau du sol – *Colloque PHYT'EAU*

TOPP E., GUTZMAN D.W., BOURGUOIN B., MILLETTE J., GAMBLE D.S. (1995) – Rapid mineralization of the herbicide atrazine in alluvial sediments and enrichment cultures – *Environmental Toxicology and Chemistry*, **14** : 743-747

Principaux sites web consultés :

<http://www.ecologie.gouv.fr>

<http://inra.fr/agritox/php/fiches.php>

<http://www.who.int/fr/>

Liste des annexes

ANNEXE 1 : Matières actives les plus fréquentes, type, famille et culture visée.....	II
ANNEXE 2 : Valeurs guide de l'OMS pour les produits phytosanitaires dans l'eau de boisson.....	III
ANNEXE 3 : Mécanisme de dégradation de l'atrazine	IV
ANNEXE 4 : DT50 et Koc pour quelques herbicides.....	V
ANNEXE 5 : Carte du bassin du Dragon.....	VI
ANNEXE 6 : Carte géologique simplifiée du bassin du Dragon	VII
ANNEXE 7 : Traitement pré-levée/post-levée	VIII
ANNEXE 8 : Evolution des quantités de matières actives utilisées sur le bassin du Dragon entre 1991 et 2004	IX
ANNEXE 9 : Figures récapitulatives des traçages réalisés et communications mises en évidence sur le Dragon (2001).....	X
ANNEXE 10 : Composés recherchés par ESPCI et SAGEP	XII
ANNEXE 11 : Evolutions des teneurs en pesticides (autres que l'atrazine et la DEA) dans les quatre sources du Dragon (données ESPCI)	XIII
ANNEXE 12 : Pluviométrie sur le secteur du bassin du Dragon	XVIII
ANNEXE 13 : Schéma de dégradation de l'atrazine, de la simazine et de la terbuthylazine	XIX
ANNEXE 14 : Evolution des concentrations en isoproturon sur les 4 sources du Dragon (données ESPCI).....	XX
ANNEXE 15 : Résultats de la campagne de carottage sur le bassin du Dragon.....	XXI
ANNEXE 16 : Carte des bassins du Dragon, du Durteint et de la Voulzie	XXV
ANNEXE 17 : Teneurs en atrazine et DEA entre 2001 et 2005 sur le source Tete, bassin de la Voulzie.....	XXVI
ANNEXE 18 : Nombre d'analyses d'atrazine effectuées sur chaque source du Dragon et des bassins voisins annuellement (données SAGEP).....	XXVII
ANNEXE 19 : Evolutions des teneurs en pesticides (autres que atrazine et DEA) dans les sources du Dragon, de la Voulzie et du Durteint (données SAGEP).....	XXVIII
ANNEXE 20 : Résultats des analyses CRECEP 2005-2006 sur le bassin du dragon, Durteint et Voulzie (µg/L)	XXXVIII
ANNEXE 21 : Captages de Vulaines-lès-Provins et Lizines– teneurs en pesticides	XXXIX
ANNEXE 22 : Bilan de l'action sur le Dragon à l'aide des indicateurs CORPEN	XL
ANNEXE 23 : Indicateurs à renseigner pour le bilan de l'action 2006-2011	XLIII

ANNEXE 1 : Matières actives les plus fréquentes, type, famille et culture visée

type	Insecticide		fongicide		herbicide									
	Lindane	Méthomyl	Carbendazime	Cyproconazole	Alachlore	amino-triazole	atrazine	chlortoluron	cyanazine	diuron	isoproturon	linuron	simazine	terbythylazine
famille	OC	C	BZ		AM	T2	T	U	T	U	U	U	T	T
Maïs					X	X	X		X			X	X	
Légumineuses														
Céréales			X	X		X		X	X		X			
Légumes	X	X								X		X		
Fruitiers	X	X	X			X	X			X			X	
Vigne		X	X	X		X				X			X	X
Tubercules	X		X	X								X		
Traitement sol	X													
Désherbage total							X			X				X

AM : amides ; BZ : benzimidazoles ; C : carbamates ; OC : orgabochlorés ; T : triazines ; T2 : triazoles ; U : urées substituées

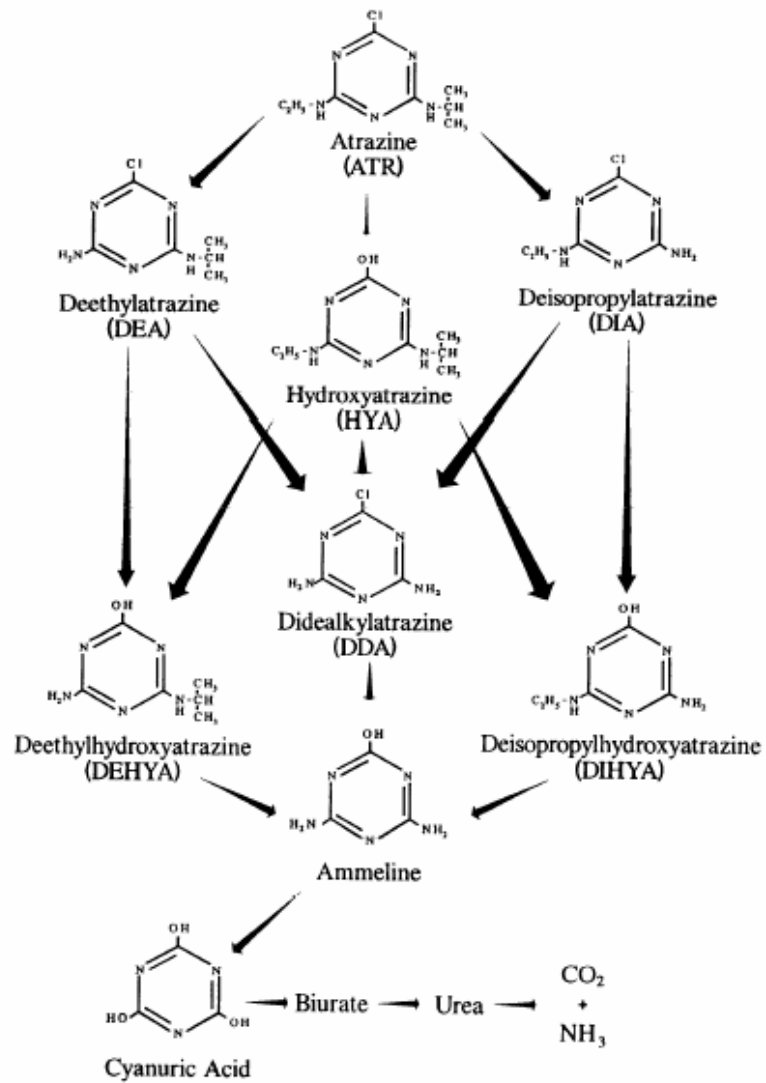
Source : LARRE et VANHOOF, 1997

ANNEXE 2 : Valeurs guide de l'OMS pour les produits phytosanitaires dans l'eau de boisson

	Valeur guide (µg/L)	Remarques
Alachlore	20	Pour un excès de risque de 10 ⁻⁵
Aldicarbe	10	
Aldrine/dieldrine	0,03	
Atrazine	2	
Bentazone	30	
Carbofurane	5	
Chlordane	0,20	
Chlortoluron	30	
DDT	2	
1,2 - dibromo-3-chloropropane	1	Pour un excès de risque de 10 ⁻⁵
2,4-D	303	
1,2-dichloropropane	20 (P)	
1,3-dichloropropane		Données insuffisantes
1,3-dichloropropène	20	Pour un excès de risque de 10 ⁻⁵
Dibromure d'éthylène		Données insuffisantes
Heptachlore et époxyde d'heptachlore	0,03	
Hexachlorobenzène	1	Pour un excès de risque de 10 ⁻⁵
Isoproturon	9	
Lindane	2	
MCPA	2	
Méthoxychlore	20	
Métolachlore	10	
Molinate	6	
Pendiméthaline	20	
Pentachlorophénol	9 (P)	
Perméthrine	20	
Propanil	20	
Pyridate	100	
Simazine	2	
Trifluraline	20	
Herbicides chlorophénoxylés autre que 2,4-D et MCPA 2,4-DB	90	
Dichloprop	100	
Fénoprop	9	
MCPB		Données insuffisantes
Mécoprop	10	
2,4,5-T	9	

Source : Ministère de la santé et des Solidarités, 2005

ANNEXE 3 : Mécanisme de dégradation de l'atrazine



Source: KRUGER et al, 1993 a

ANNEXE 4 : DT50 et Koc pour quelques herbicides

Tableau 1 : DT50 de différents pesticides (source : Agritox)

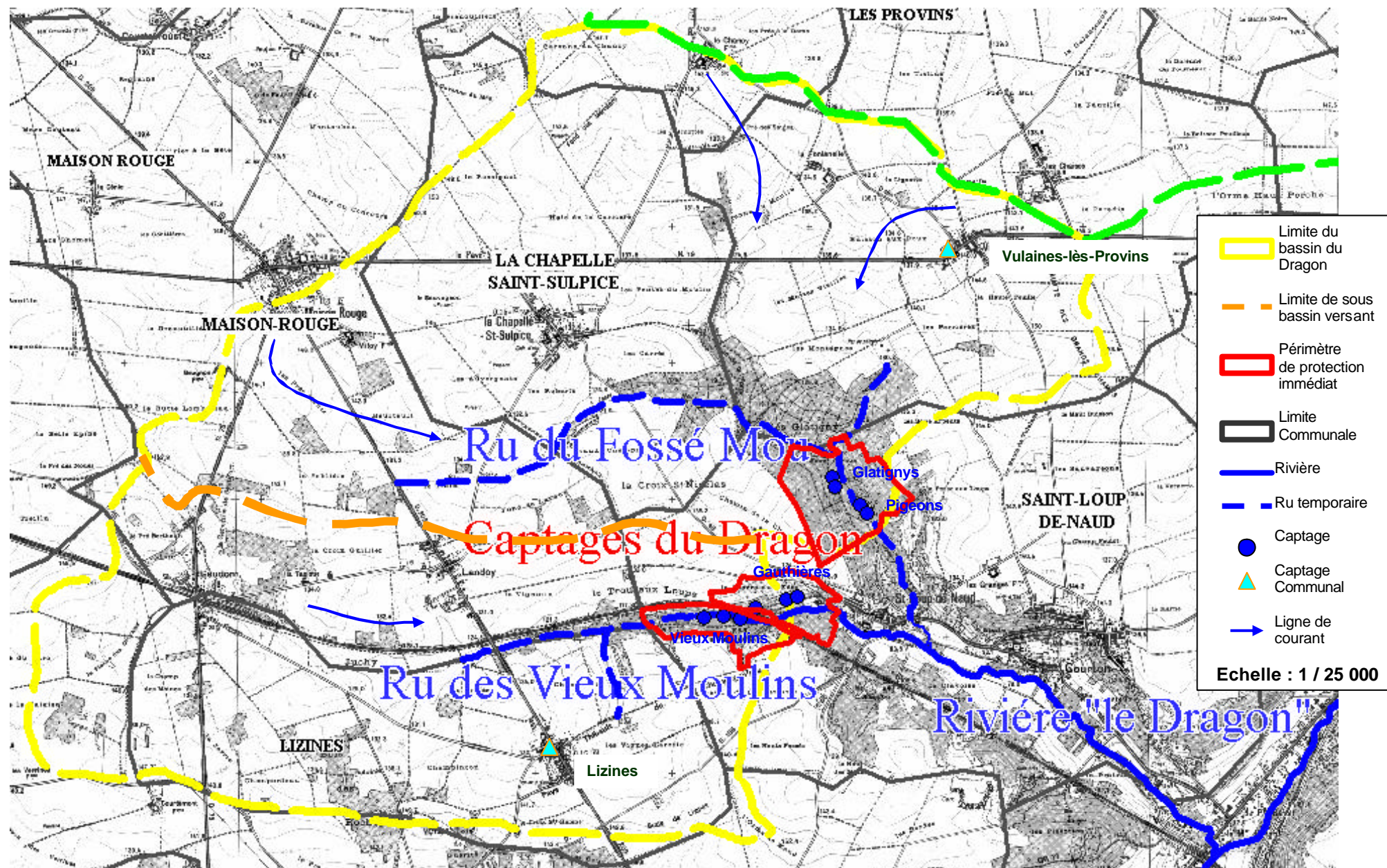
pesticide	DT50 (en jours)
Alachlor	4 – 24
Alcinofen	92 – 150
Atrazine	60
DEA (métabolite atrazine)	60
OHA (métabolite atrazine)	120
Chlortoluron	26 – 42
Diuron	90
Métamitron	7 – 70
Metolachlor	90
Trifluraline	60 – 132
Terbuthylazine	30 – 90
Simazine	60

Tableau 2 : Coefficient de partage normalisé par rapport au carbone organique de différents pesticides (Agritox – FLURY, 1996)

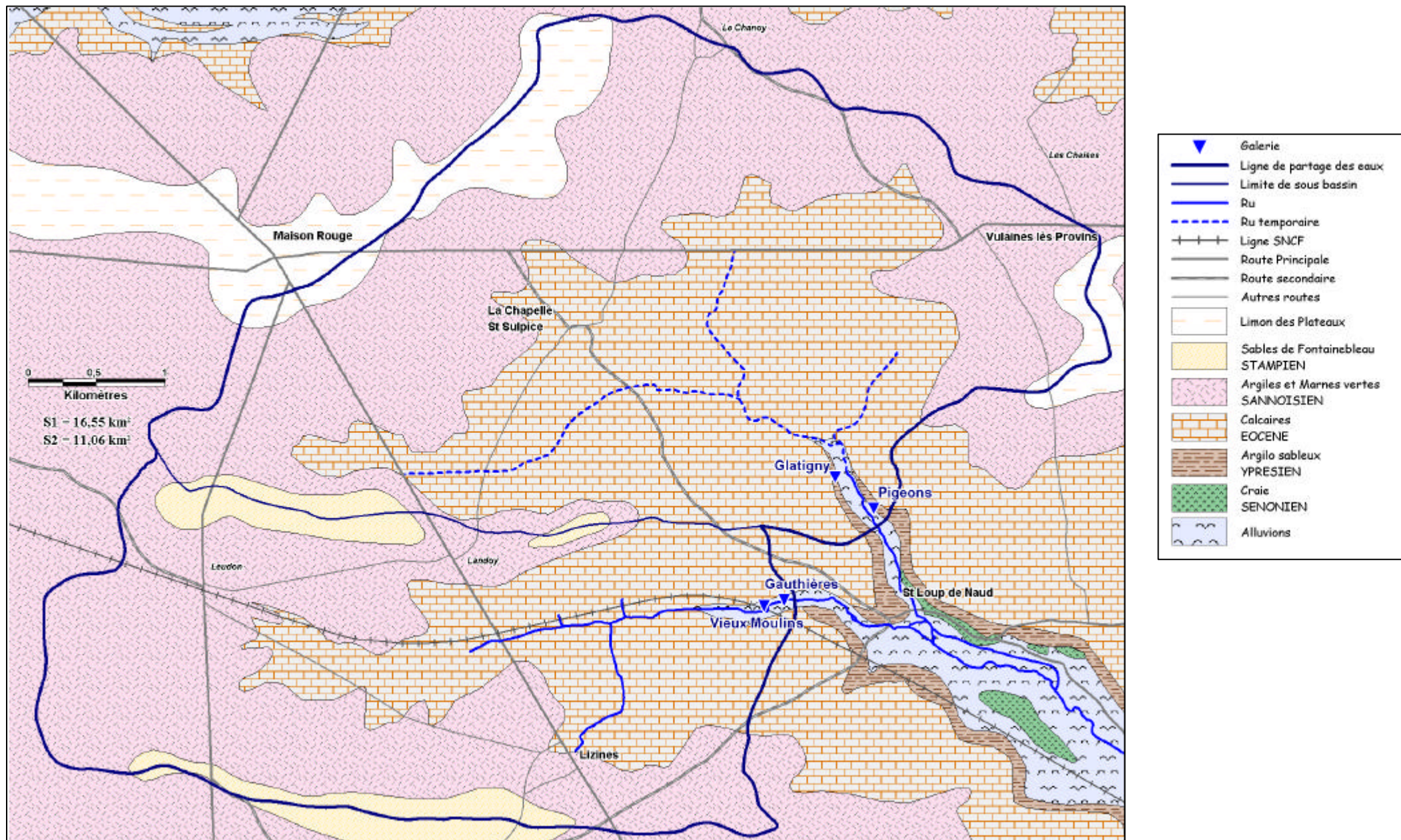
pesticide	Koc (cm³/g)
Alachlor	102 – 150
Alcinofen	5318 – 12164
Atrazine	44
DEA	25
OHA	57
Chlortoluron	141
Diuron	520
Glyphosate	2100-24000
Isoproturon	155
Linuron	400-496
Métamitron	91 – 392
Metolachlor	200
Trifluraline	2500 - 13500
Terbuthylazine	357
Simazine	130

N.B. : Ces données permettent d'avoir un ordre de grandeur de la valeur des DT50 et des Koc des composés, mais ne sont pas transposables à tous les types de sol. En effet, les caractéristiques (pH, teneurs en microorganismes...) du sol sont un élément essentiel à prendre en compte dans les phénomènes de dégradation et de rétention.

ANNEXE 5 : Carte du bassin du Dragon



ANNEXE 6 : Carte géologique simplifiée du bassin du Dragon



ANNEXE 7 : Traitement pré-levée/post-levée

Dans le cas des variétés conventionnelles, deux types de traitement herbicide peuvent être employés :

des traitements dits de " **pré-levée** " : on applique les produits au sol, avant la levée de la culture et des mauvaises herbes ;

des traitements dits de " **post-levée** " : on applique l'herbicide sur les mauvaises herbes présentes dans la culture ; ces traitements peuvent, contrairement aux traitements de pré-levée, être raisonnés à partir d'une surveillance de la culture. Ces traitements de post-levée sont, globalement, moins préjudiciables à l'environnement, mais, comme ils doivent obligatoirement être sélectifs vis-à-vis de la plante cultivée, ils ne permettent pas toujours d'éliminer tous les adventices.

Tableau : Caractéristiques des traitements de pré- et de post-levée (TISSUT *et al.*, (1992))

	PRE-LEVEE	POST-LEVEE
Stade d'application	Avant le développement des adventices	Après le développement des parties aériennes des adventices
Chronologie	Action étalée dans le temps d'où atteinte de plantes à germinations largement désynchronisées	Action étroitement localisée dans le temps. Les plantes très développées au moment du traitement lui résistent. Les plantules en cours de développement dans le sol lui échappent ;
Pénétration	Racinaire ou par la plantule Lente	A travers la cuticule des feuilles L'essentiel du produit doit avoir pénétré en moins de 24h
Taille de l'espace-cible/ha	Minuscule (action à un stade très précoce)	Grande à très grande (plantes développées)
Transfert éventuel à grande distance dans la plantule	Voie de la sève brute : des racines vers les feuilles	Voie de la sève élaborée : des feuilles vers les puits phloémiens
Stabilité dans le sol	Essentielle pour environ 2 mois	Inutile

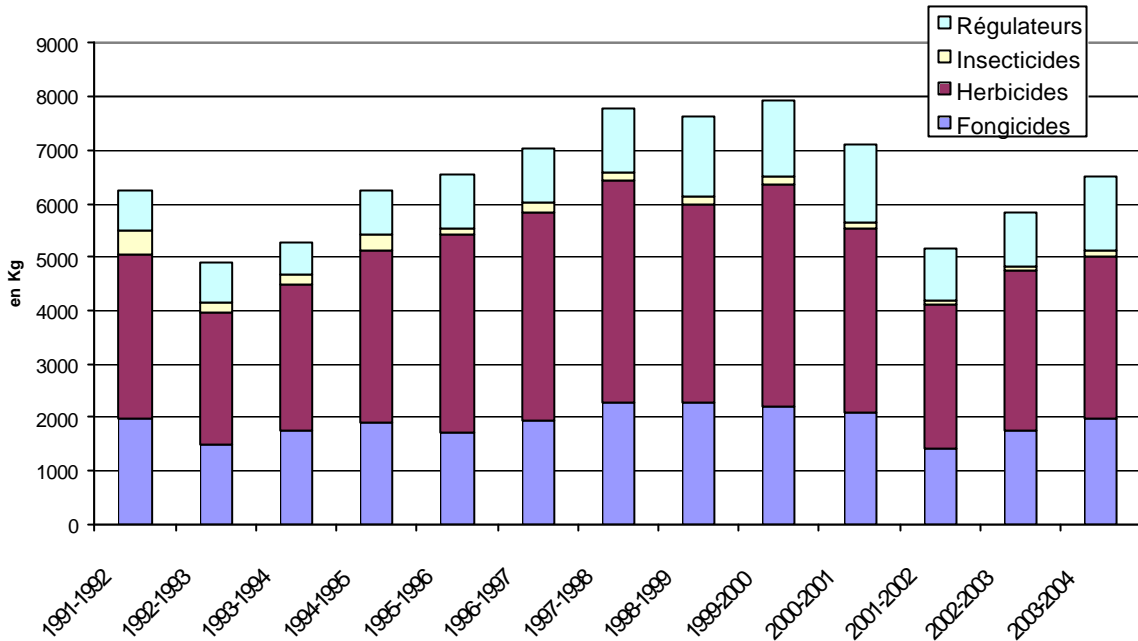
Les traitements de pré-levée imposent que les molécules actives utilisées aient une certaine hydrosolubilité afin qu'elles soient absorbées par les adventices lors de leurs échanges avec l'eau du sol et imposent également une stabilité structurale afin qu'elles persistent dans le sol

Entraînement dans les horizons profonds lorsque le sol se trouve en situation de drainage

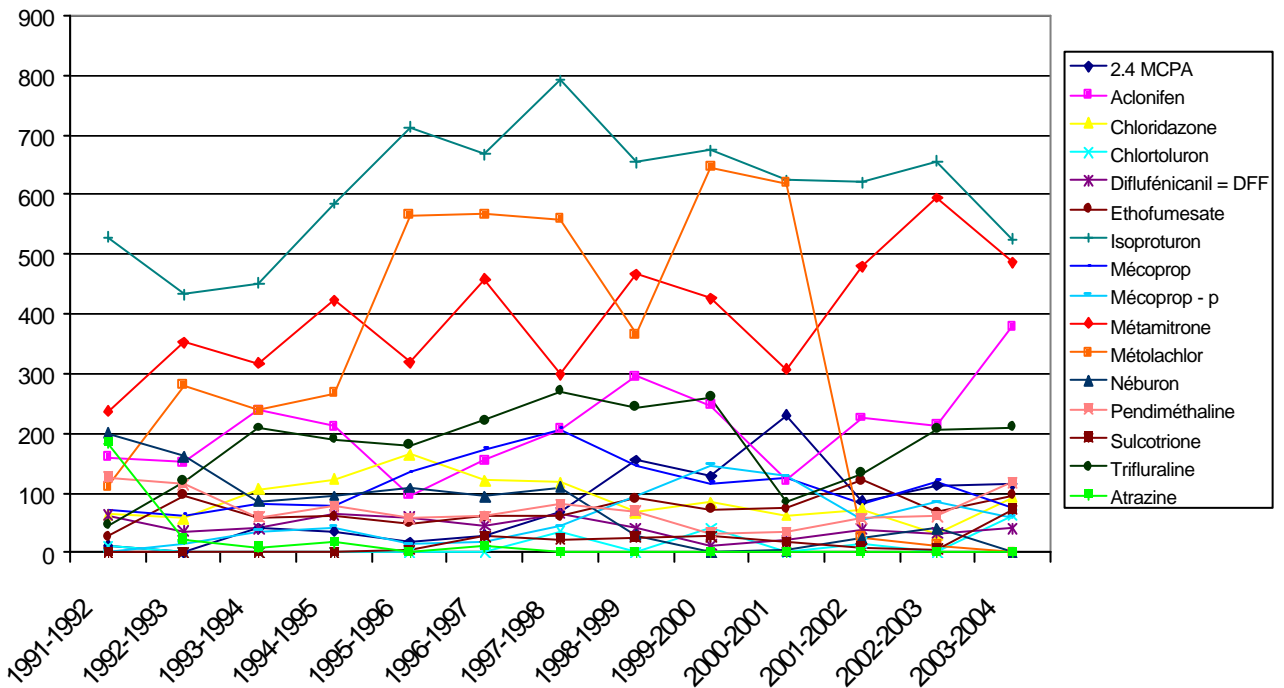
Pour les traitements de post-levée, les molécules peuvent présenter la caractéristique de se dégrader très rapidement dans ou sur le sol sans diminuer l'efficacité du produit.

ANNEXE 8 : Evolution des quantités de matières actives utilisées sur le bassin du Dragon entre 1991 et 2004

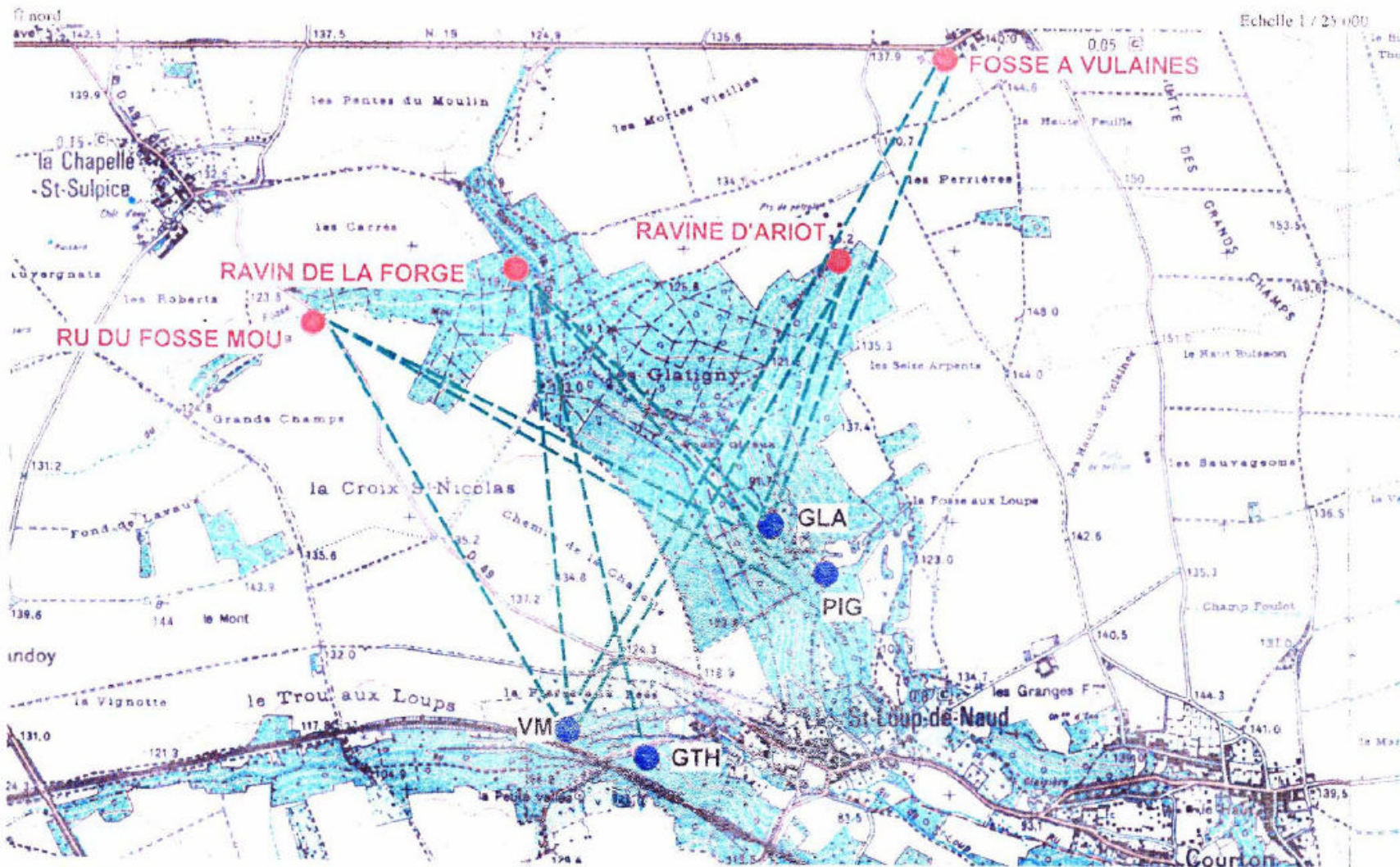
Evolution de la quantité de matières actives par type de 1991 à 2004



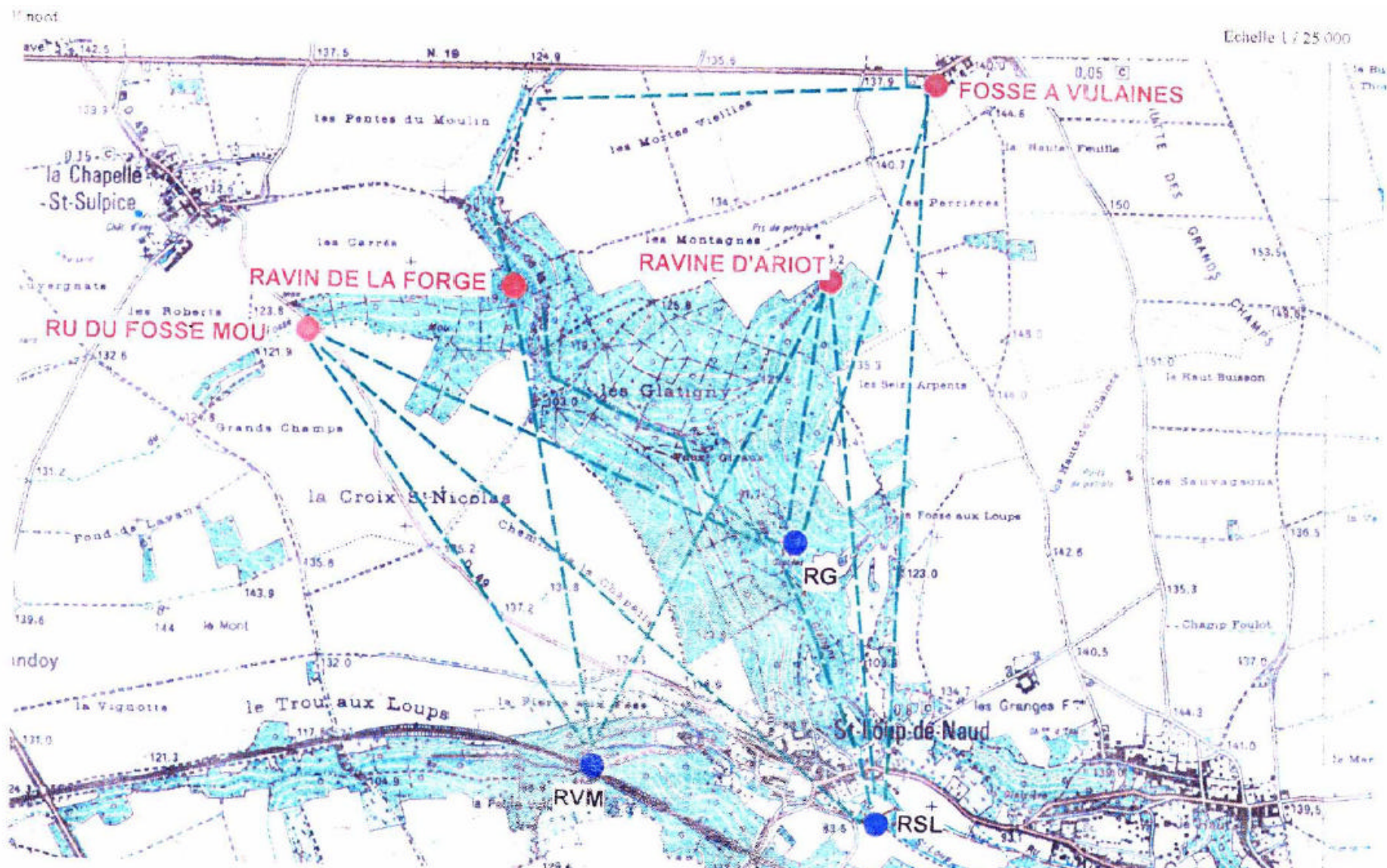
Evolution des quantités (en Kg) des principales matières actives herbicides



ANNEXE 9 : Figures récapitulatives des traçages réalisés et communications mises en évidences sur le Dragon (2001)



Ensemble des traçages réalisés sur le bassin d'alimentation des sources du Dragon et communications mises en évidence avec les captages



Ensemble des traçages réalisés sur le bassin d'alimentation des sources du Dragon et communications mises en évidence avec les rus

ANNEXE 10 : Composés recherchés par ESPCI et SAGEP

Les composés recherchés régulièrement par le laboratoire de l'ESPCI sont les suivants :

Aclonifène	Chlortoluron	Métazachlor
Alachlore (depuis 2001)	Diuron	Metolachlore (depuis 2001)
Atrazine	Ethofumesate	Néburon
Bentazone	Isoproturon	Prochloraze
Carbendazime	Linuron	Simazine
Chloridazone	Mecoprop	Terbutylazine
Chlorothalonil	Métamitron	Trifluraline

Métabolites de l'atrazine et de la terbutylazine :

dééthylatrazine (DEA)
déisopropylatrazine (DIA)
dééthylterbutylazine (DET)

Métabolites des phénylurées :

déméthylisoproturon (DMI)
didéméthylisoproturon (DDMI)
déméthyl-diuron (DMDIU)
didéméthyl-diuron (DDMDIU)

Le seuil de détection des analyses effectuées par l'ESPCI est de 0,01µg/L pour tous les composés.

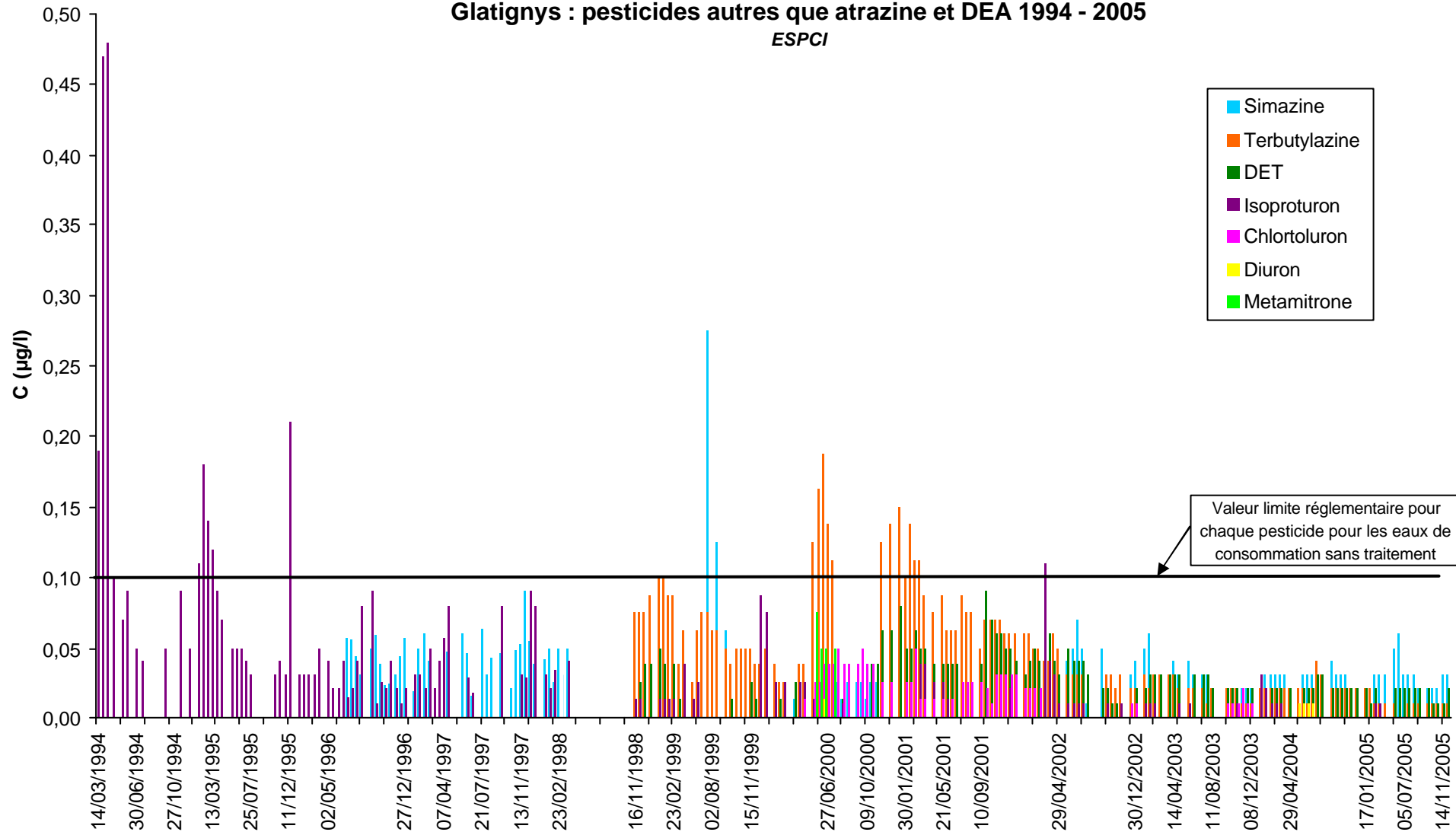
Les analyses des métabolites ne sont pas réalisées par la SAGEP. Le métolachlore et l'alchlore ont été analysés entre 1994 et 2000, puis les analyses ont repris en 2005 pour le métolachlore.

Les limites de détection de la SAGEP sont plus élevées que celles de l'ESPCI : 0,05µg/L.

ANNEXE 11 : Evolutions des teneurs en pesticides (autres que l'atrazine et la DEA) dans les quatre sources du Dragon (données ESPCI)

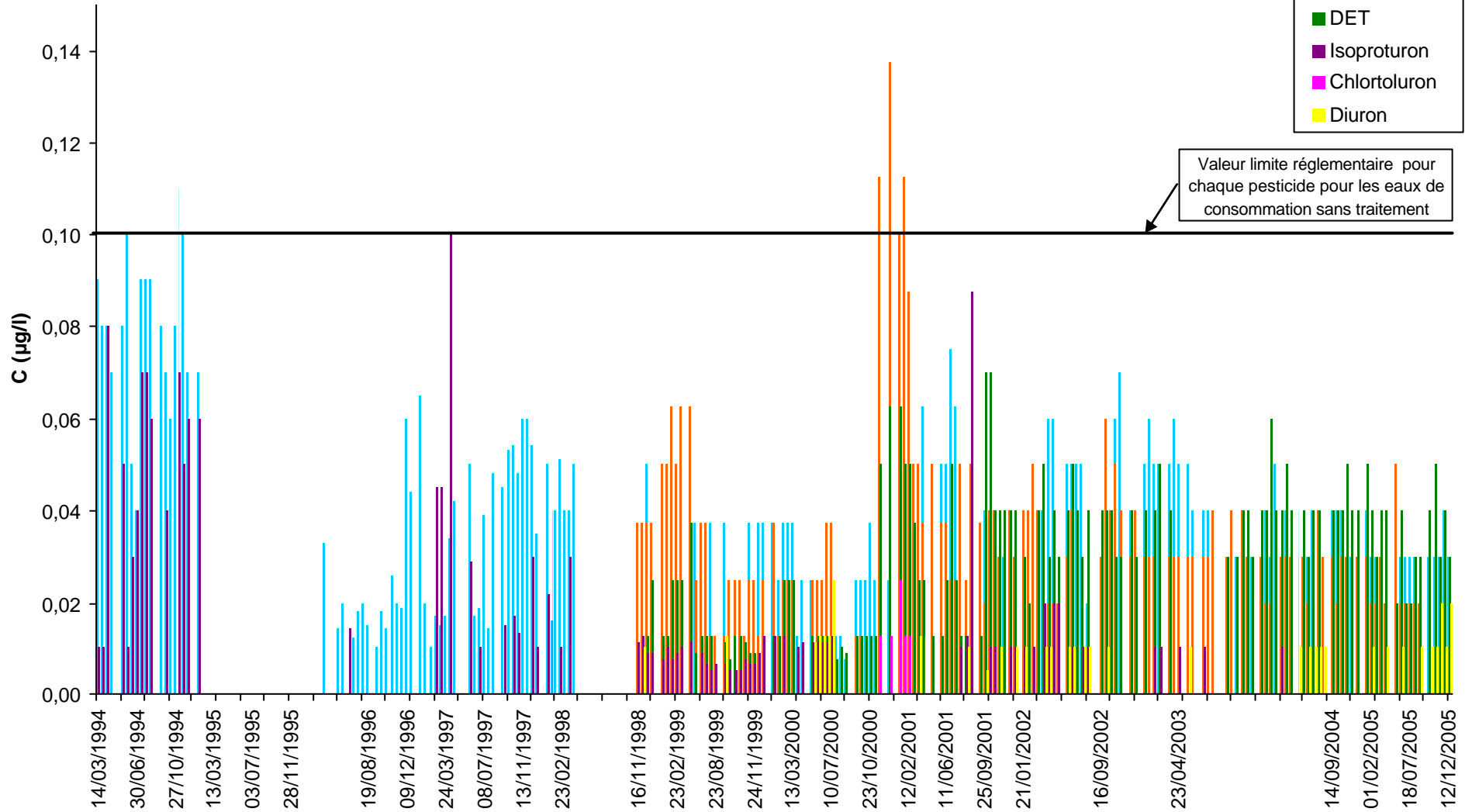
Glatignys : pesticides autres que atrazine et DEA 1994 - 2005

ESPCI



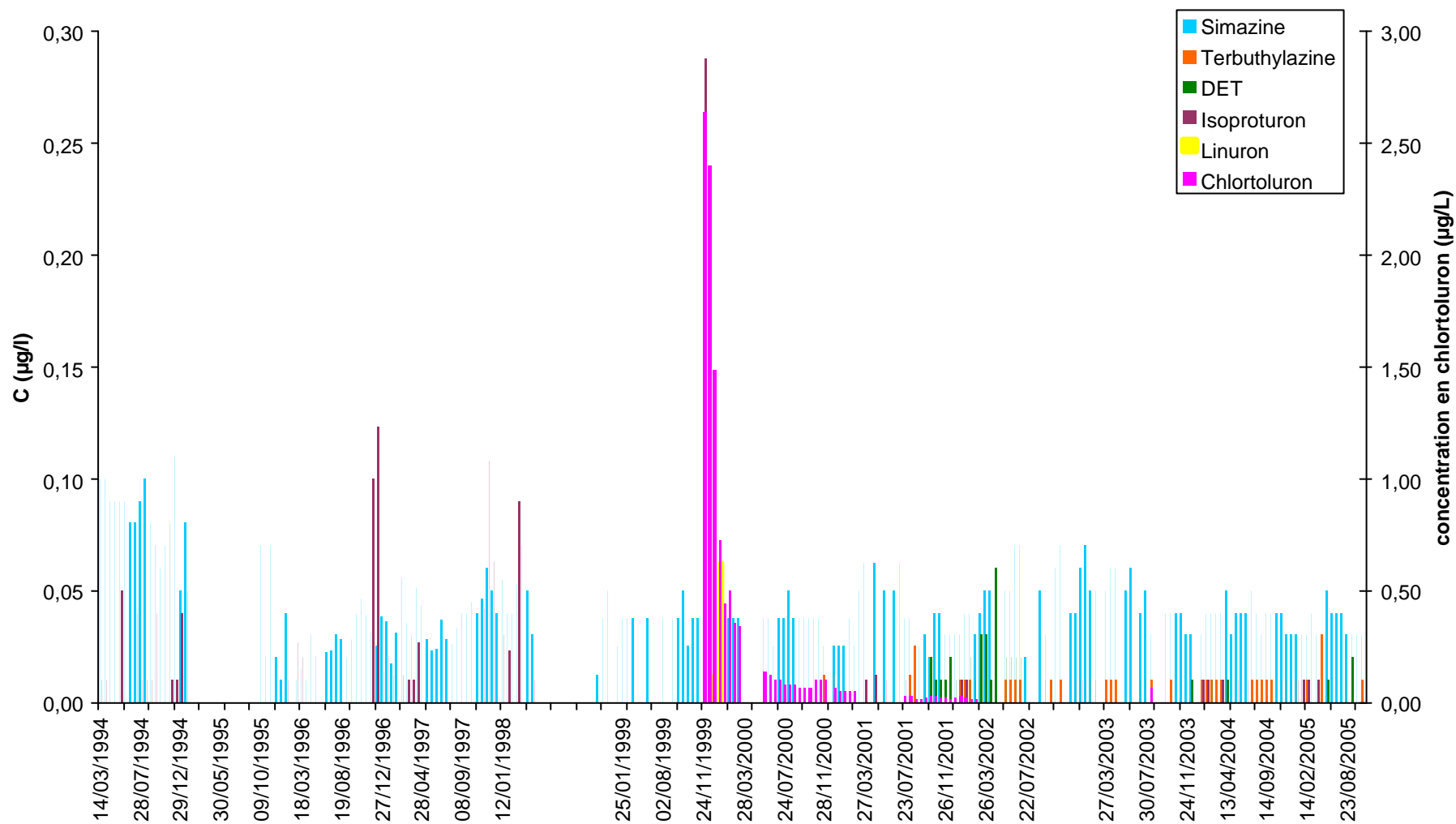
Pigeons : pesticides autres que atrazine et DEA 1994- 2005

ESPCI



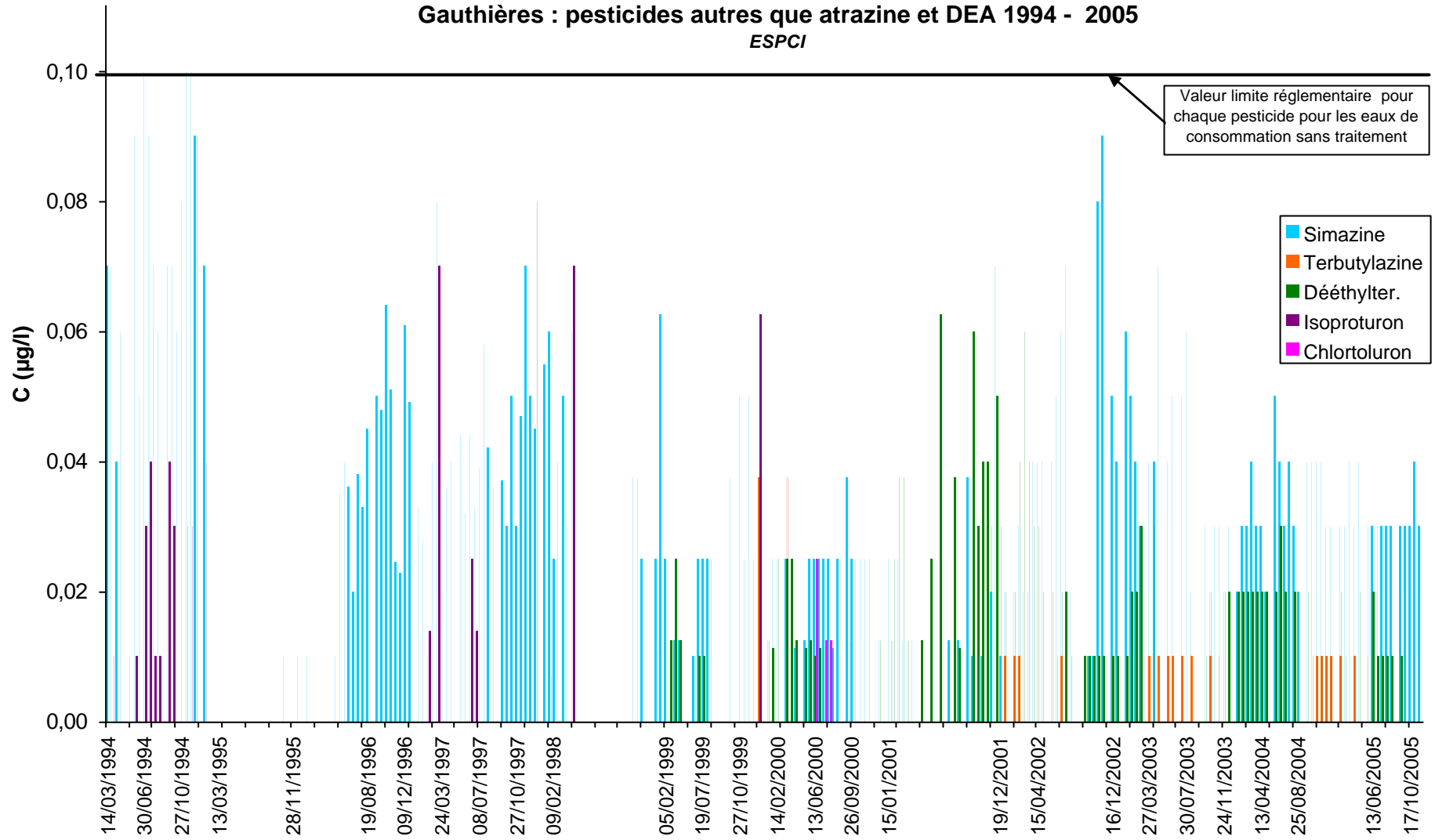
Vieux-Moulins : pesticides autres que atrazine et DEA 1994 - 2005

ESPCI

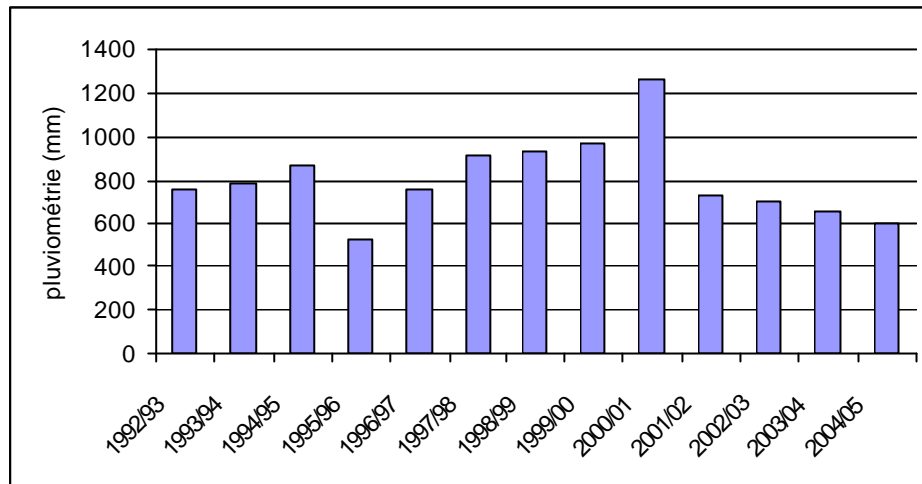


Gauthières : pesticides autres que atrazine et DEA 1994 - 2005

ESPCI

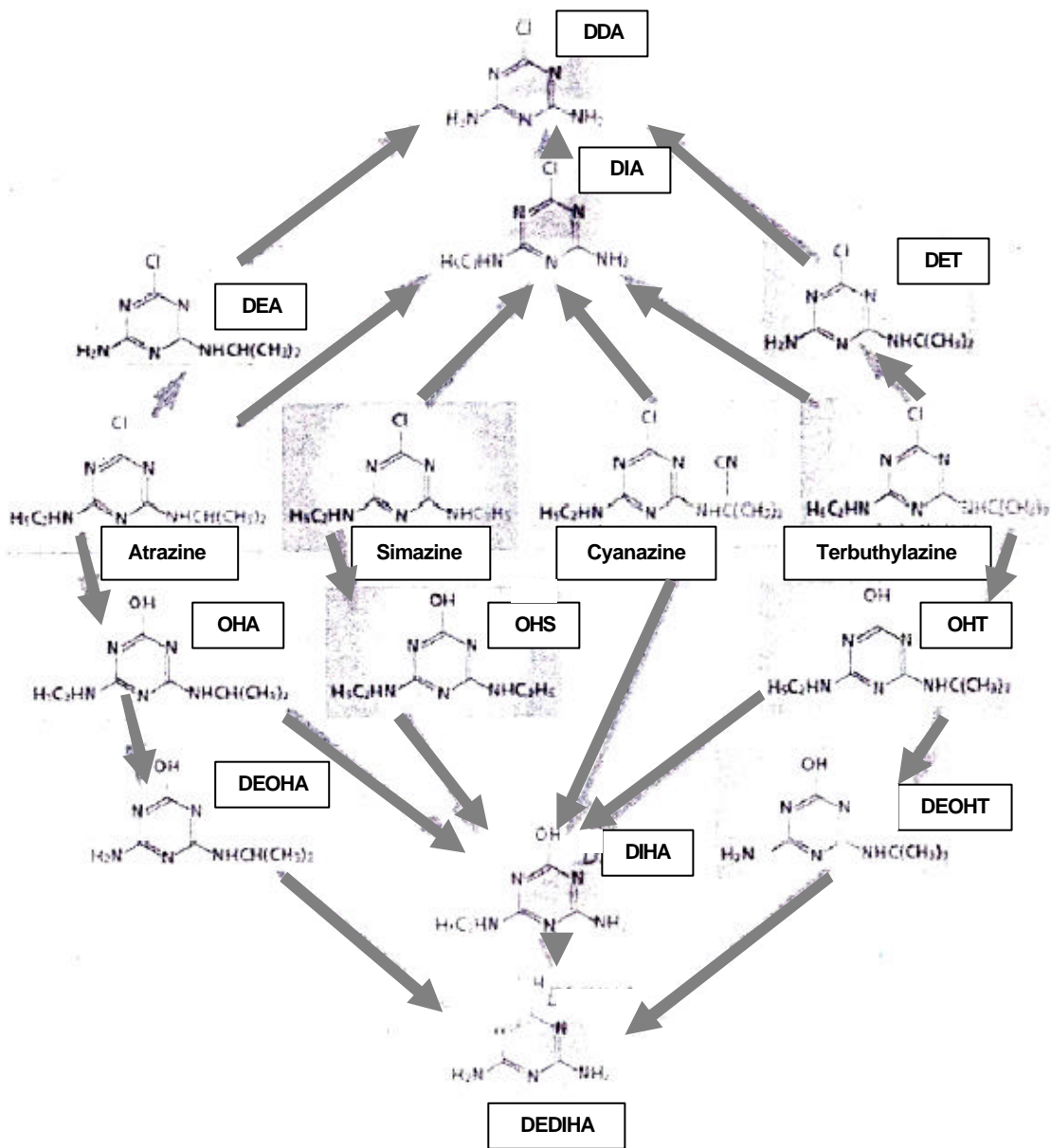


ANNEXE 12 : Pluviométrie sur le secteur du bassin du Dragon



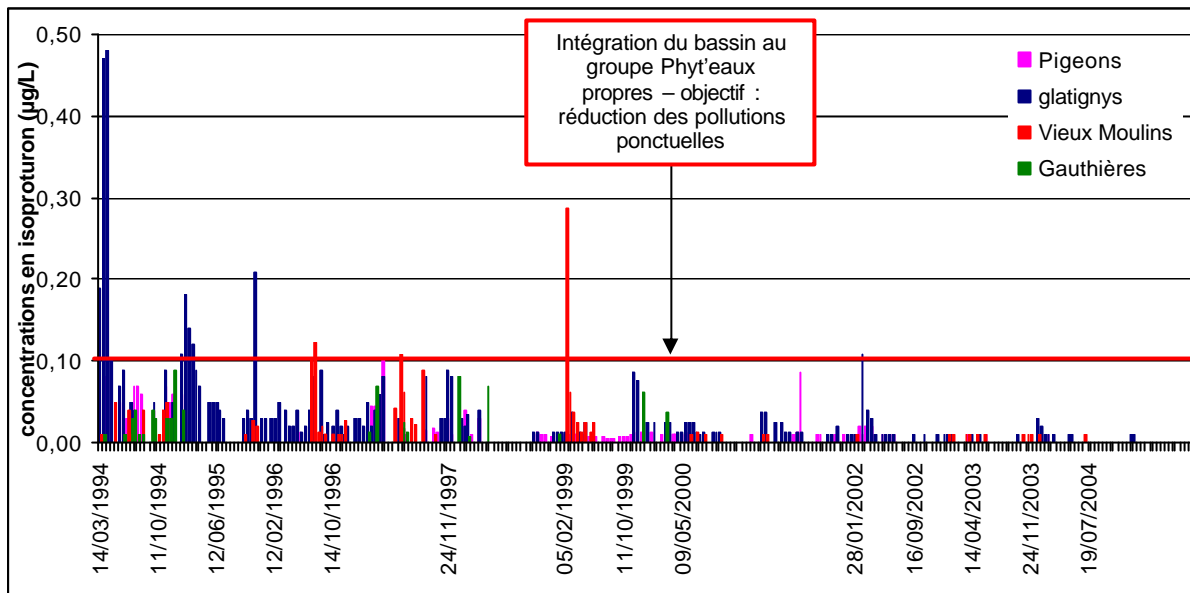
Source : station du Dragon jusqu'en octobre 2002 puis station de St Léonard à Provins

ANNEXE 13 : Schéma de dégradation de l'atrazine, de la simazine et de la terbuthylazine

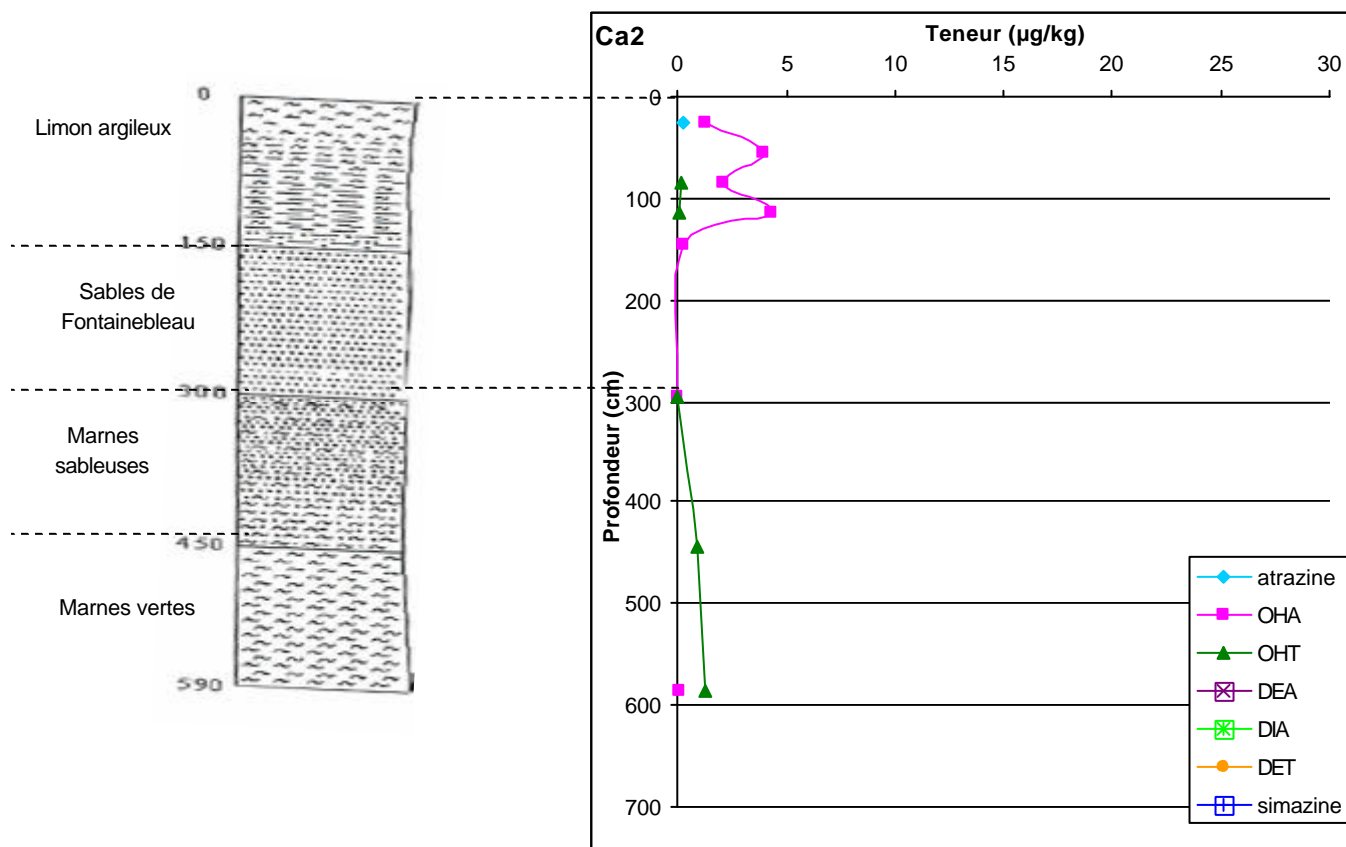
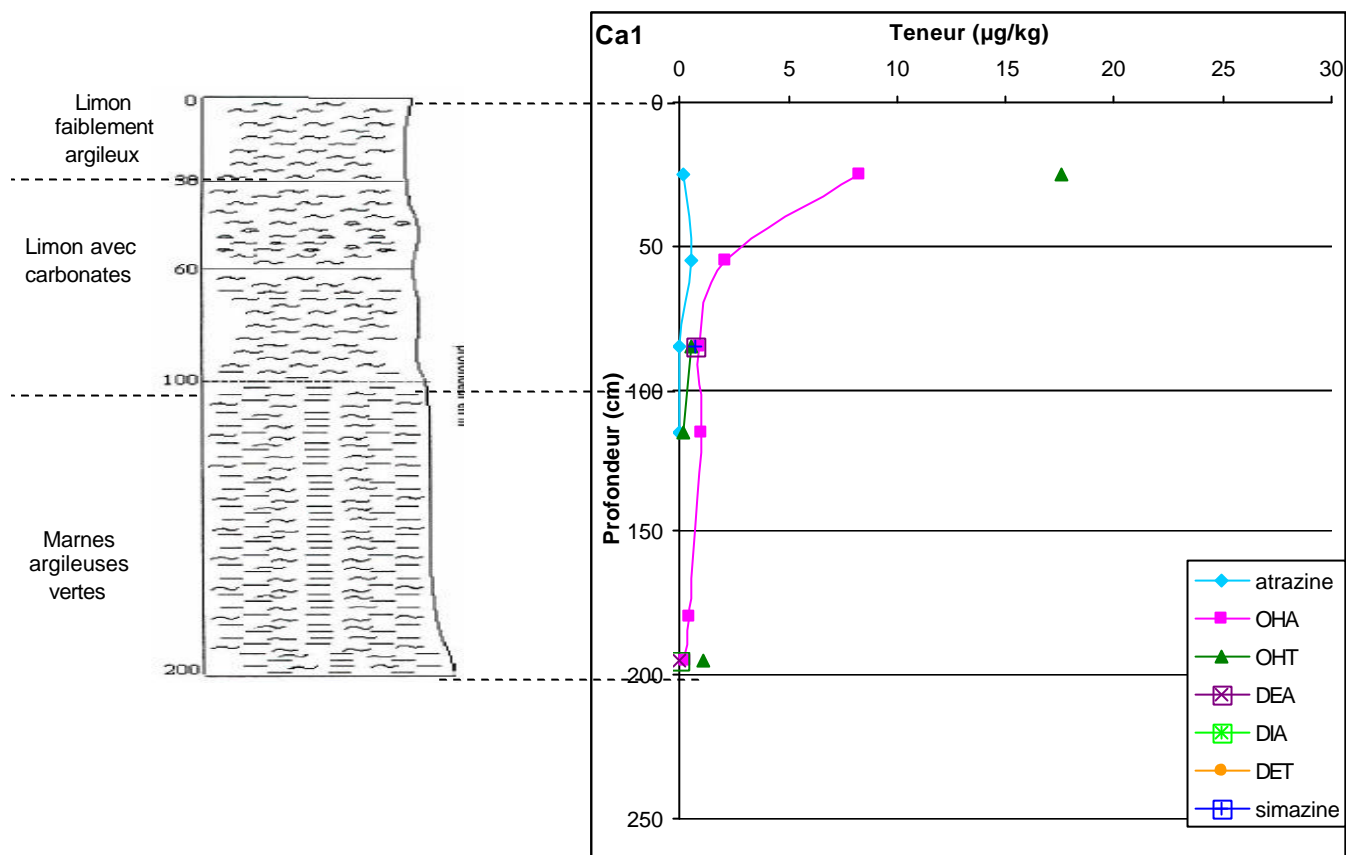


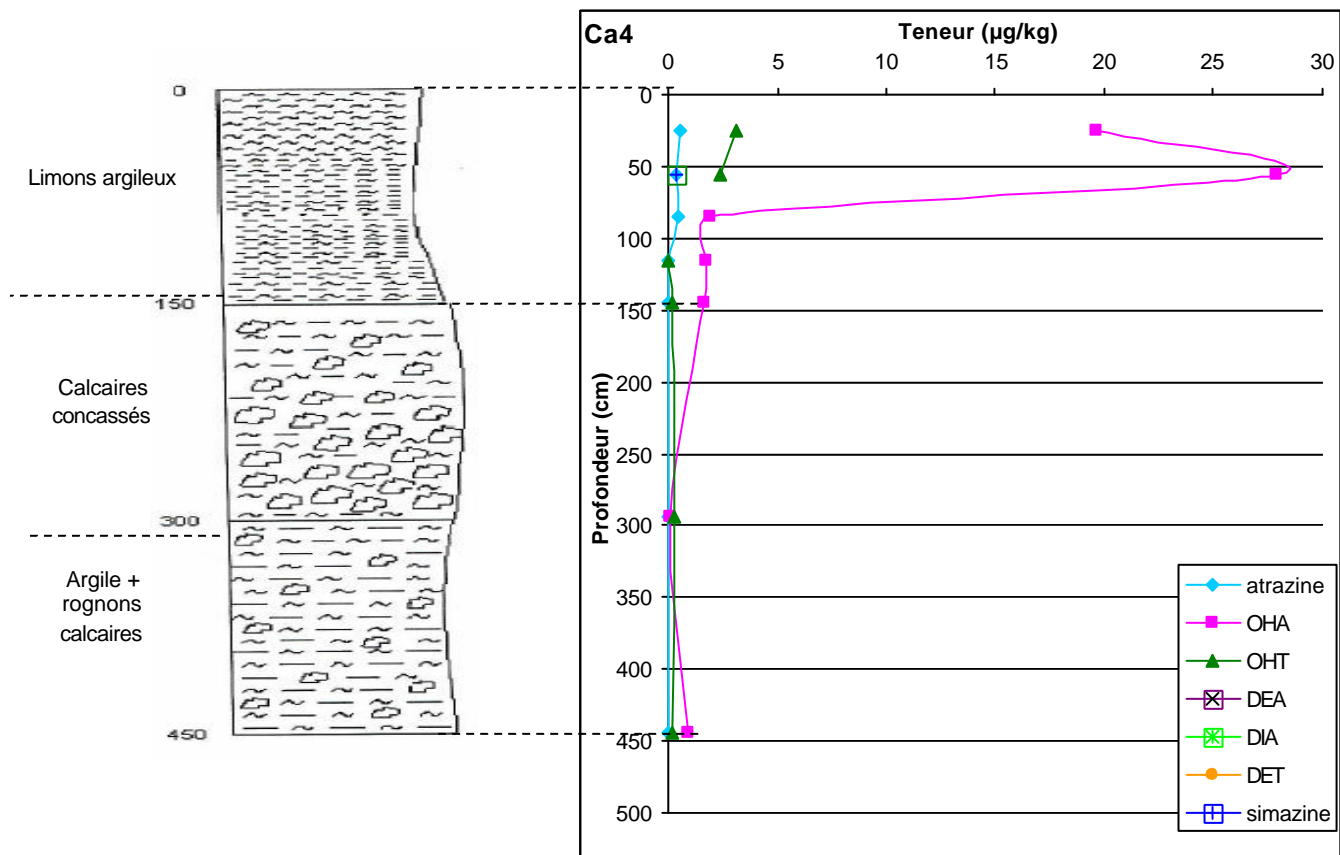
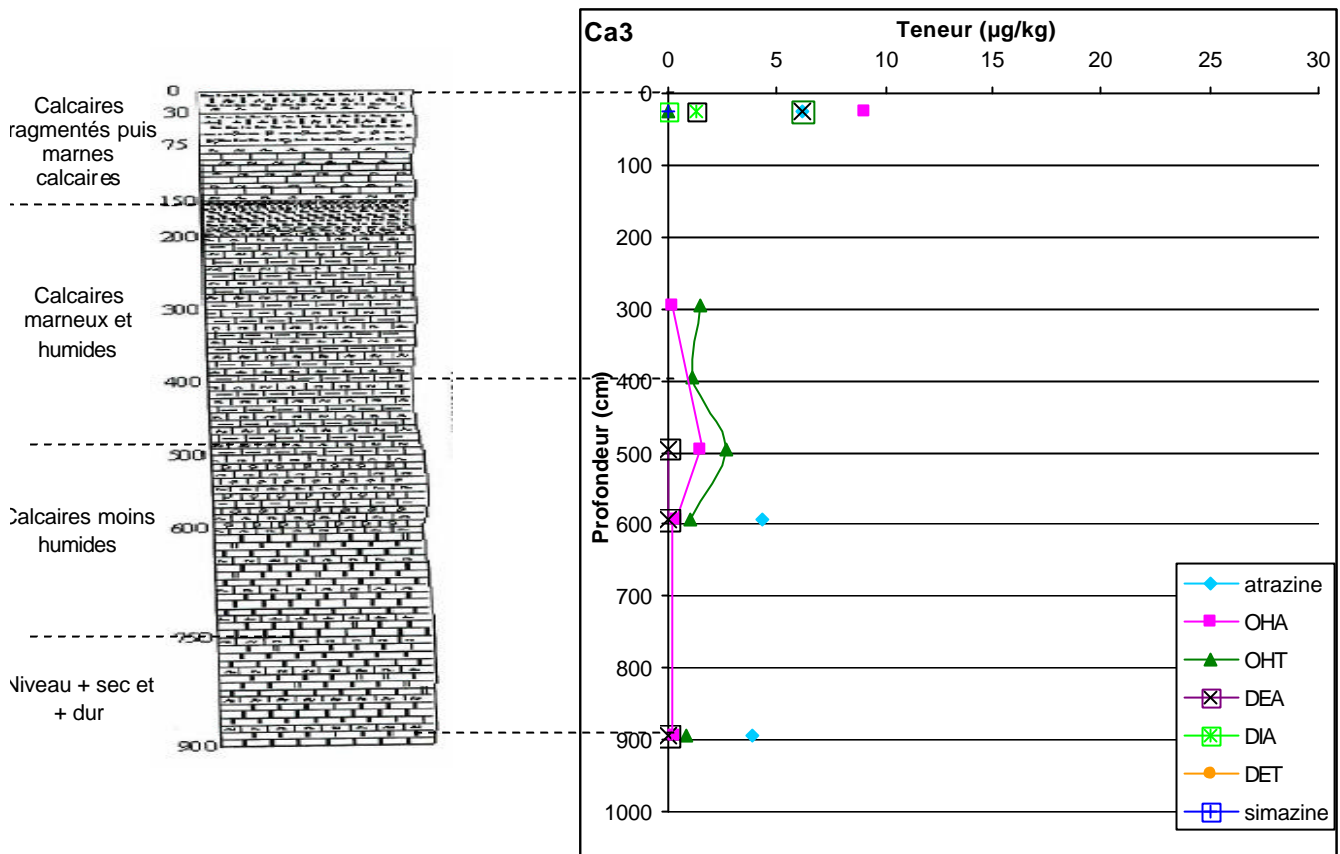
Source : DELOINCE et al, 2004

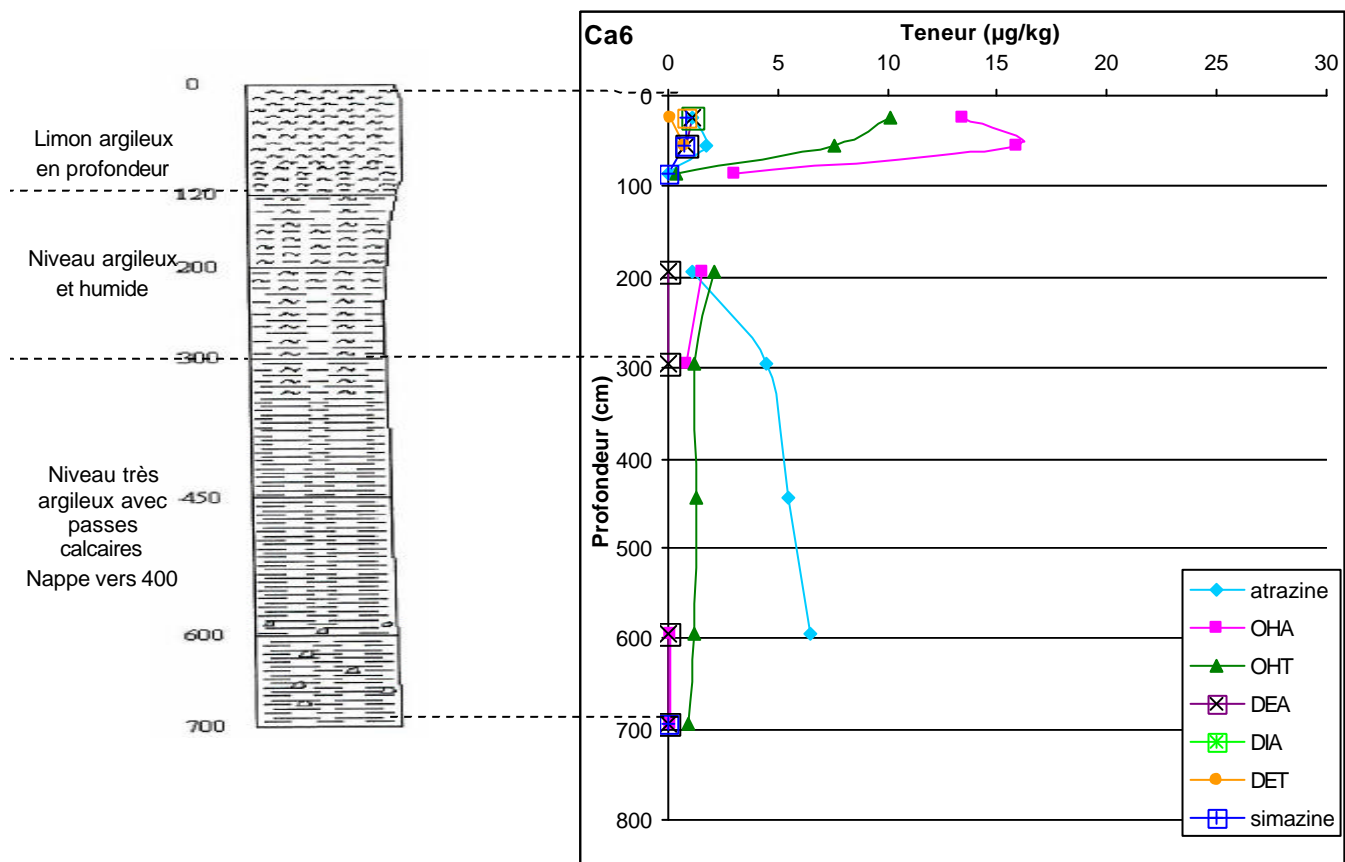
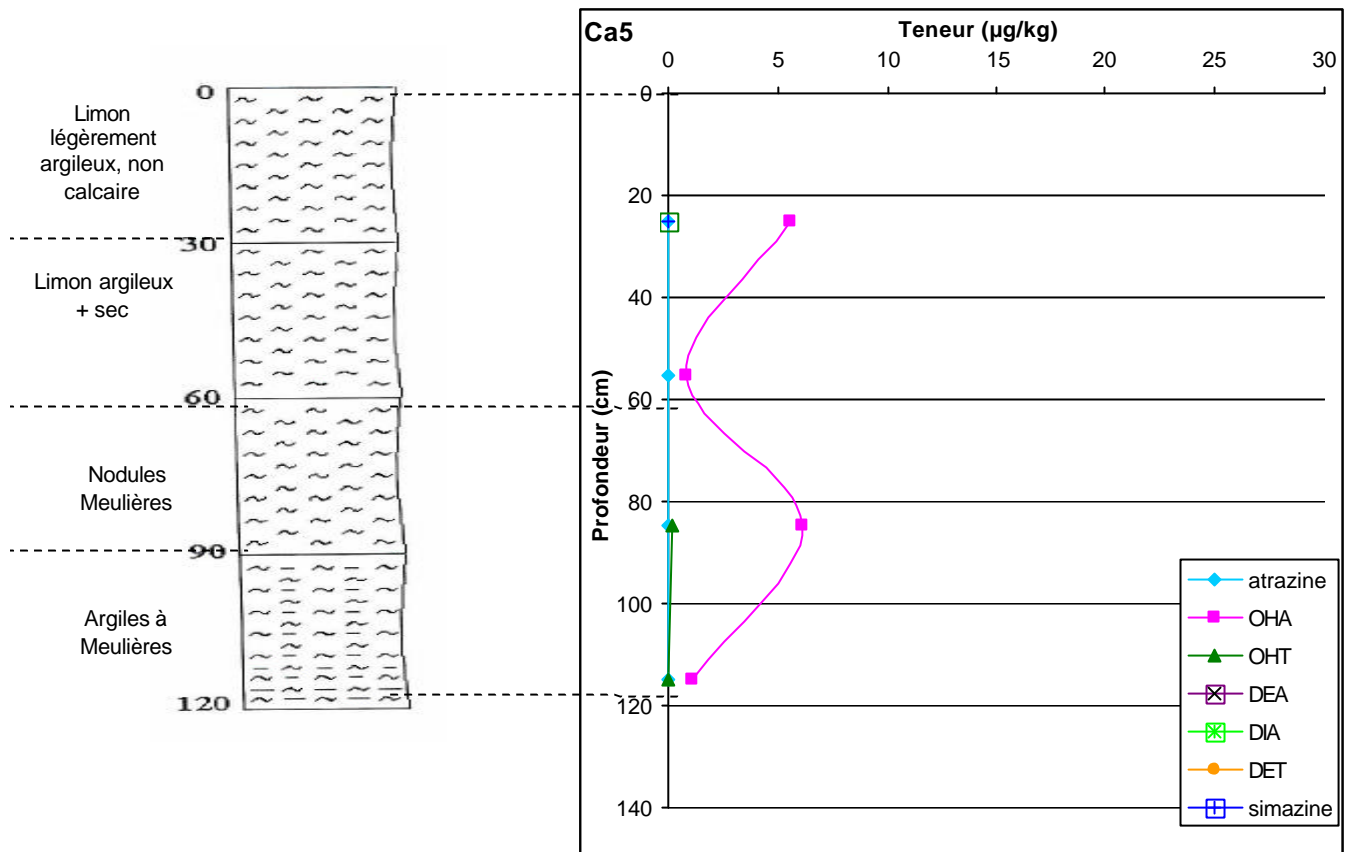
ANNEXE 14 : Evolution des concentrations en isoproturon sur les 4 sources du Dragon (données ESPCI)

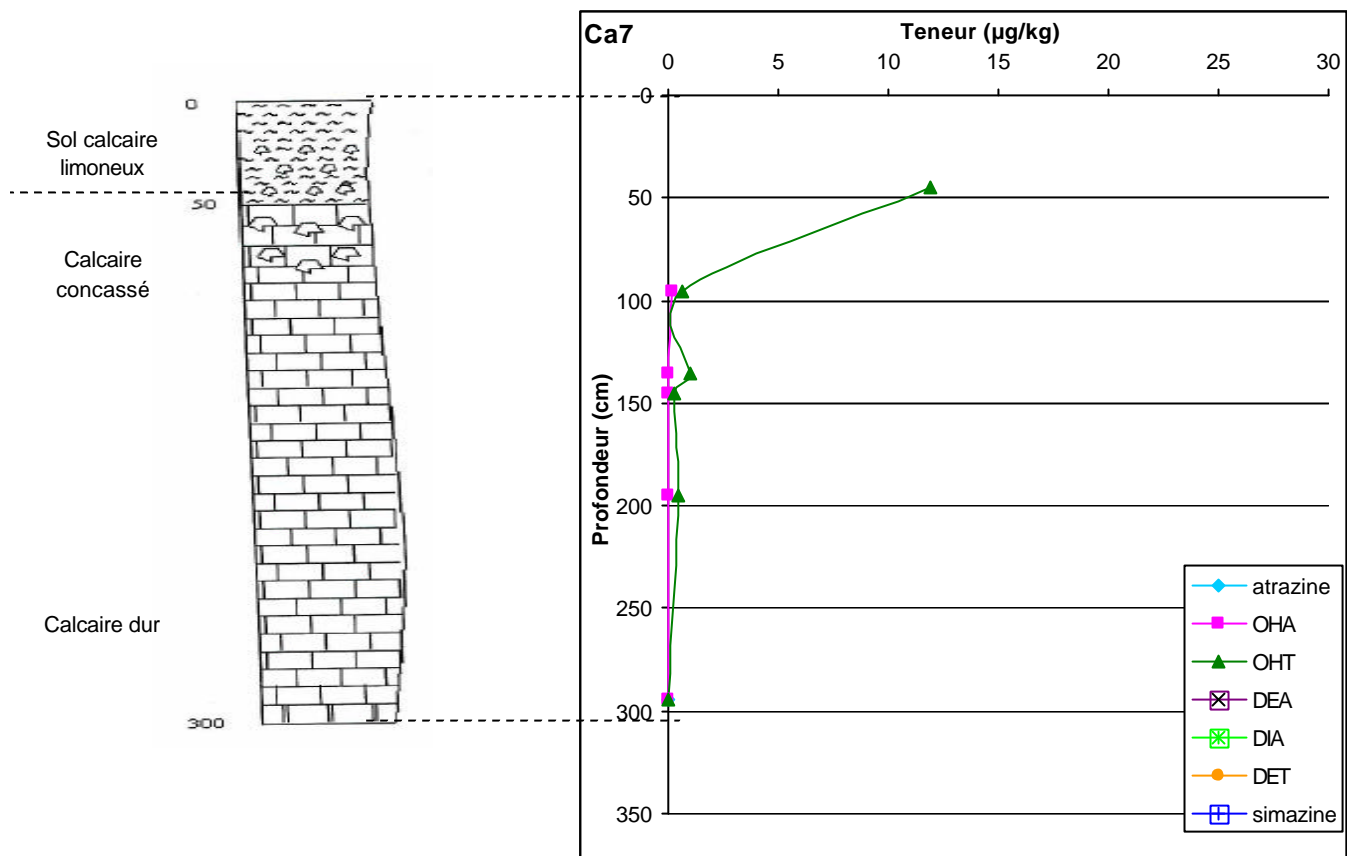


ANNEXE 15 : Résultats de la campagne de carottage sur le bassin du Dragon



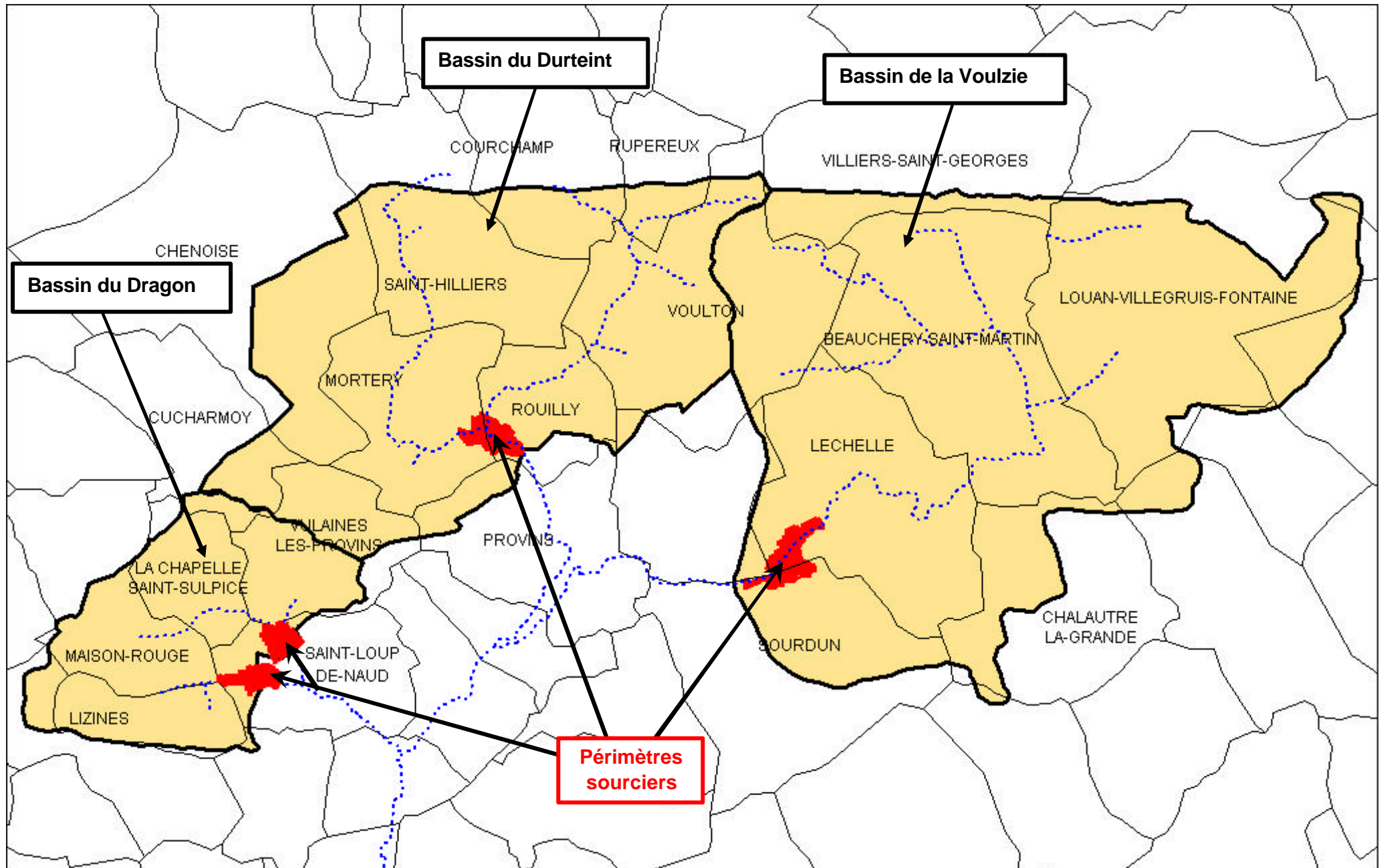




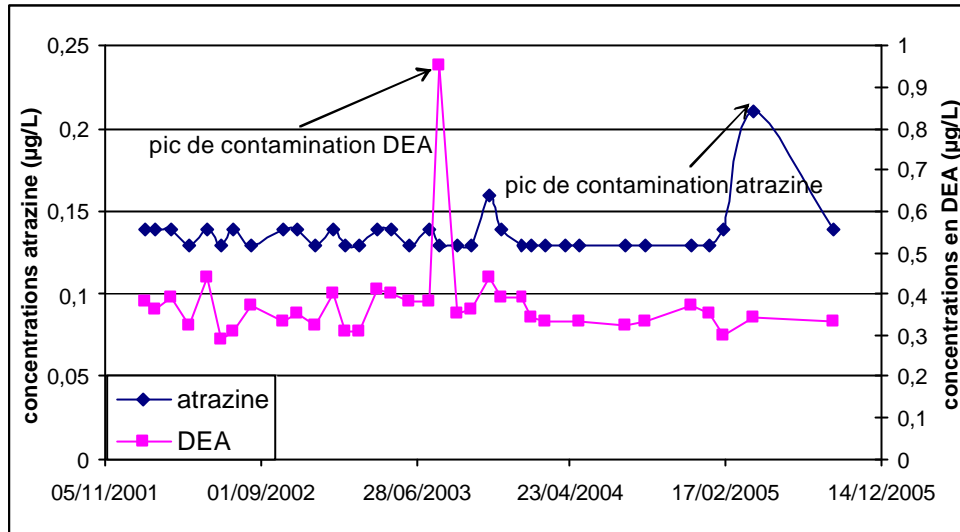


Source : GOURRIER, 2006

ANNEXE 16 : Carte des bassins du Dragon, du Durteint et de la Voulzie

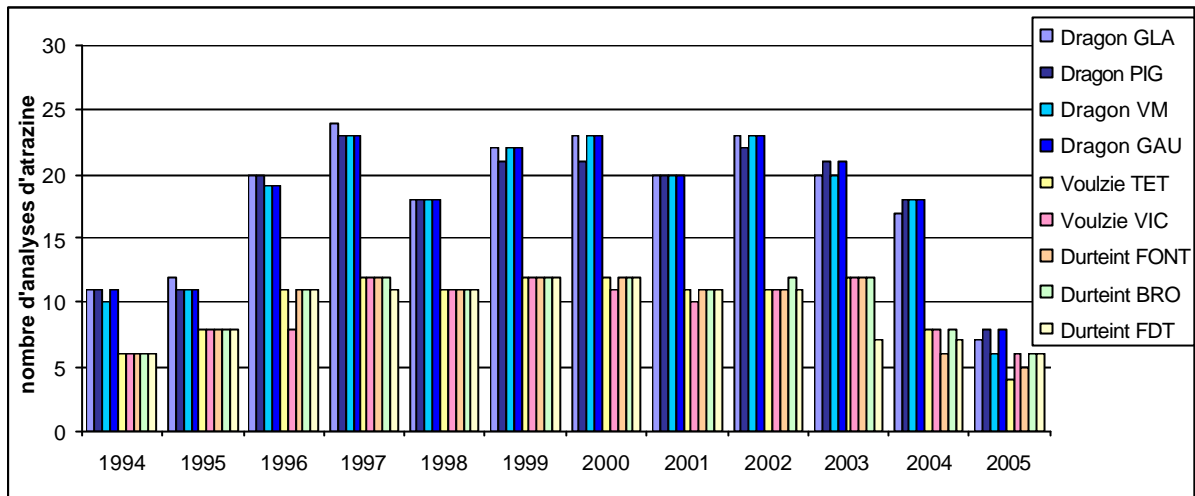


ANNEXE 17 : Teneurs en atrazine et DEA entre 2001 et 2005 sur le source Tete, bassin de la Vouizie



Source : données SAGEP

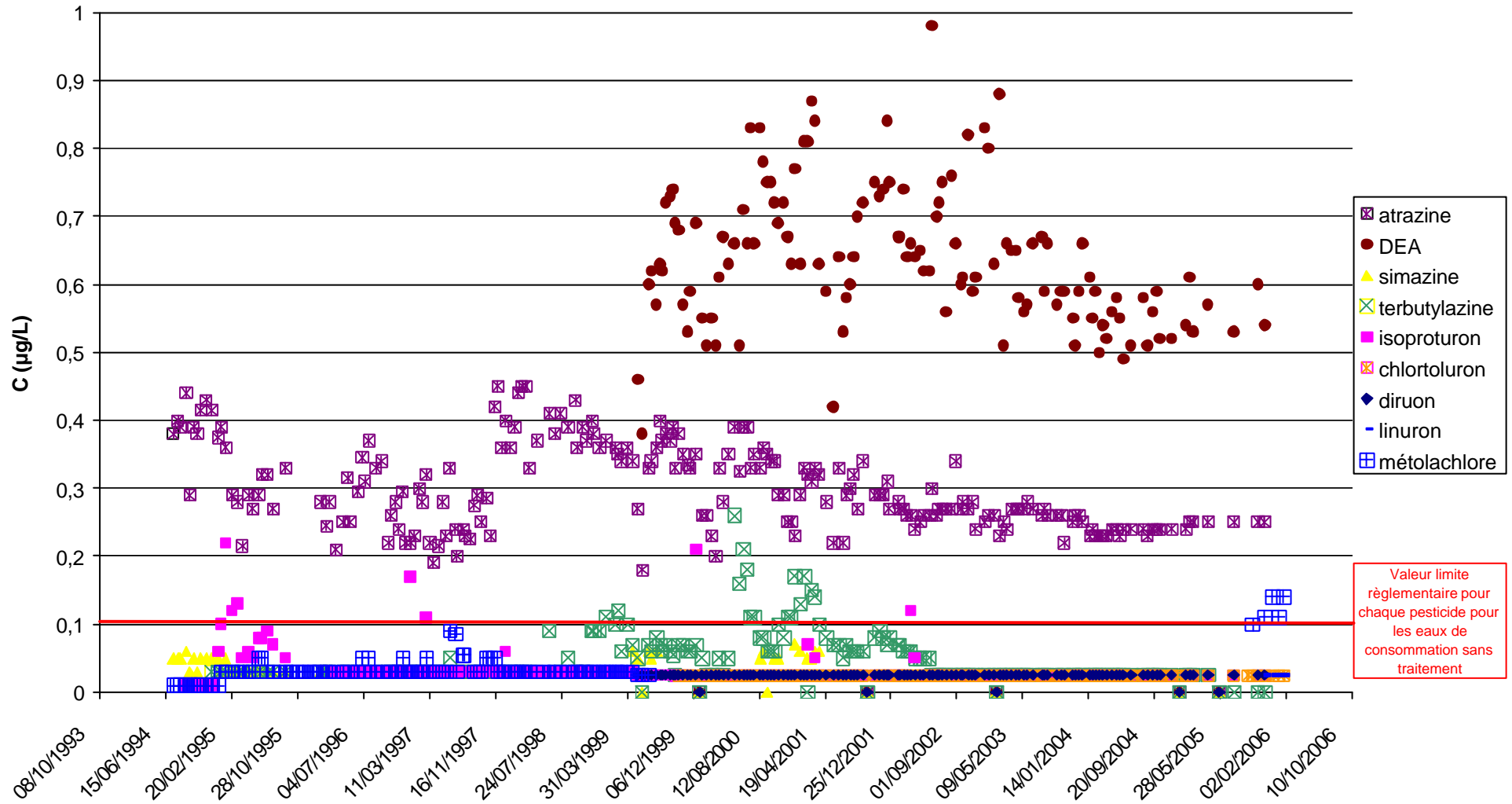
ANNEXE 18 : Nombre d'analyses d'atrazine effectuées sur chaque source du Dragon et des bassins voisins annuellement (données SAGEP)



ANNEXE 19 : Evolutions des teneurs en pesticides (autres que atrazine et DEA) dans les sources du Dragon, de la Voulzie et du Durteint (données SAGEP)

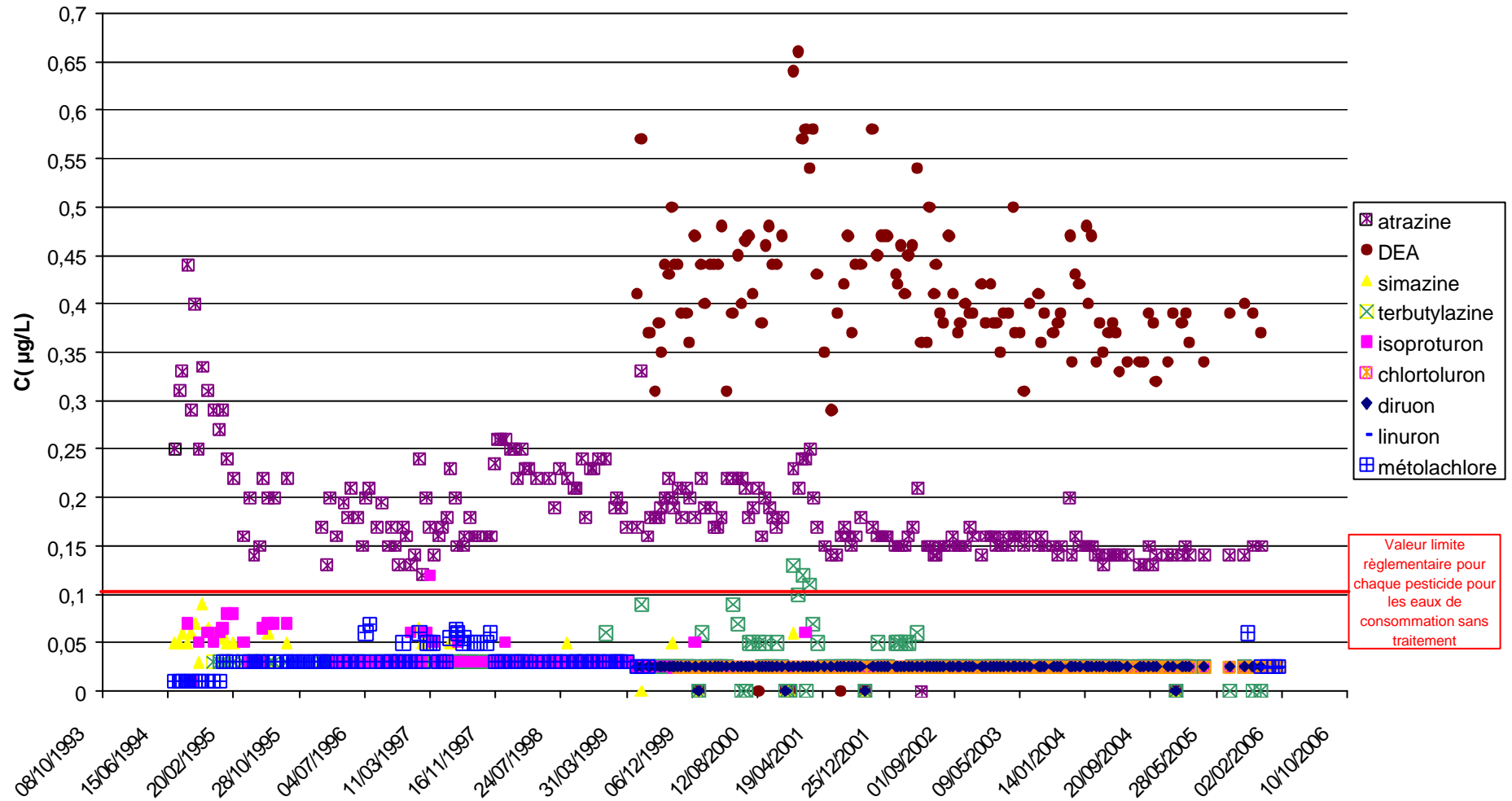
DRAGON - Glatignys : pesticides 1994-2005

SAGEP



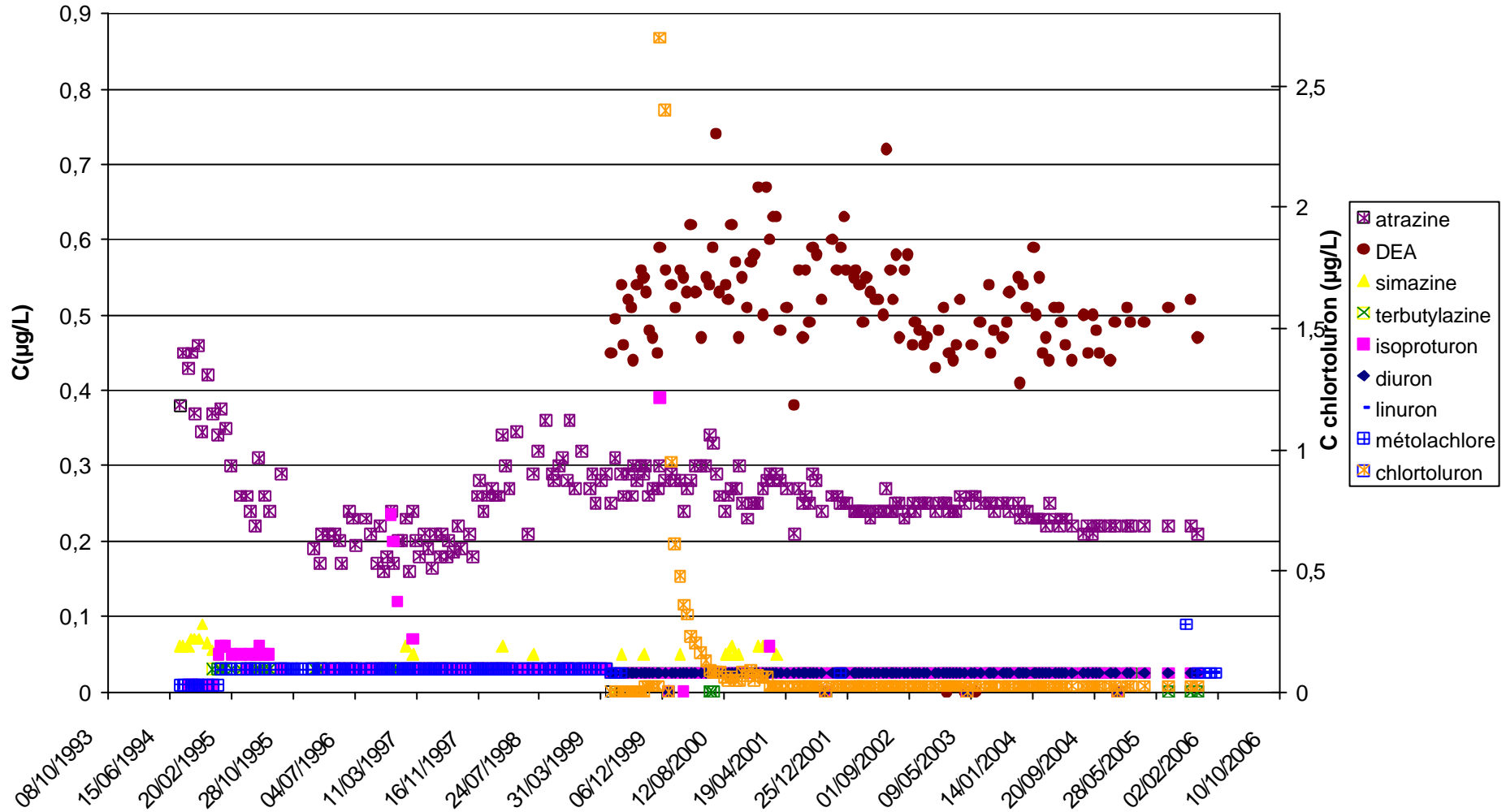
DRAGON - Pigeons : pesticides 1994-2005

SAGEP



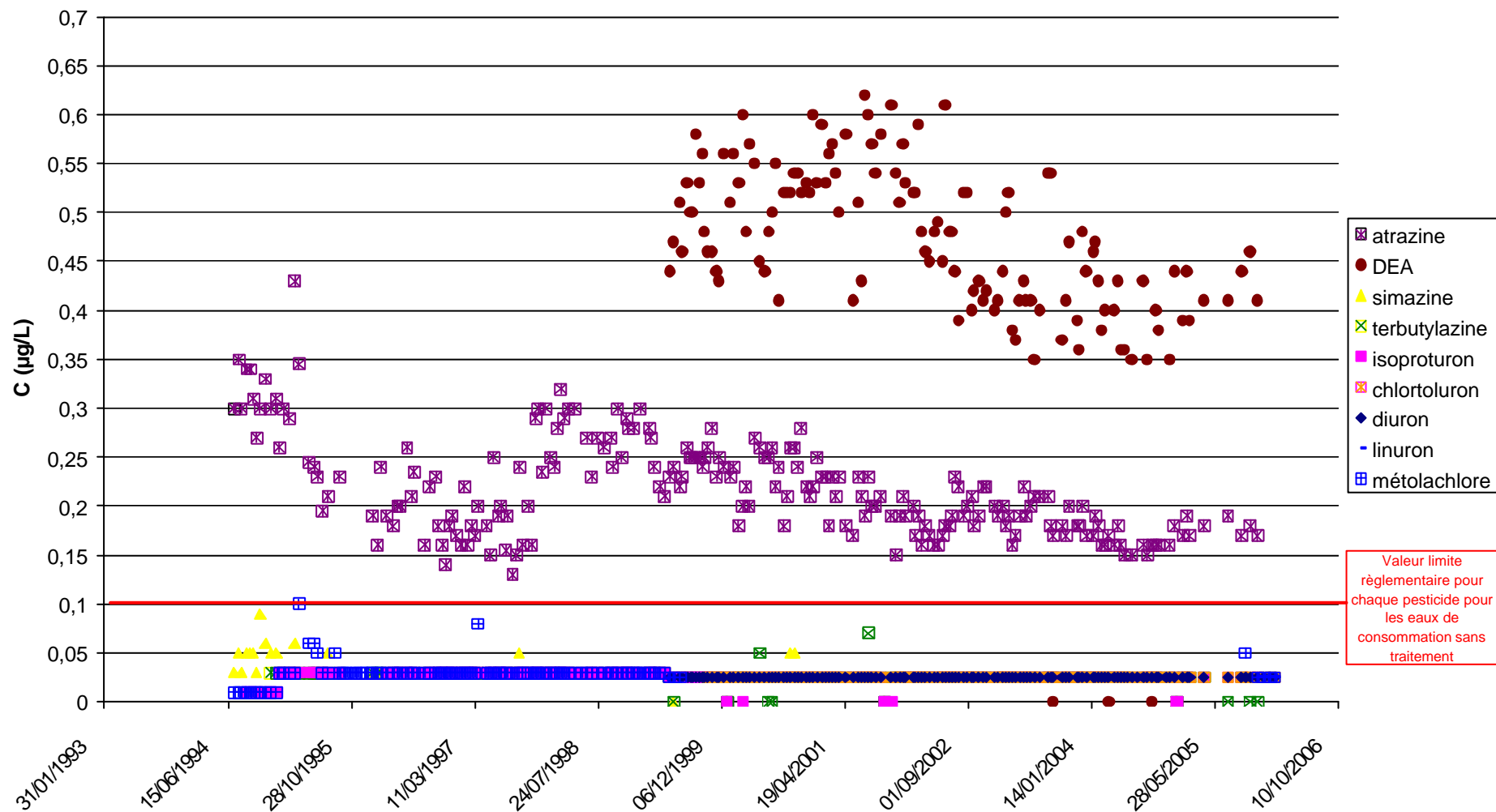
DRAGON - Vieux Moulins : pesticides 1994-2005

SAGEP

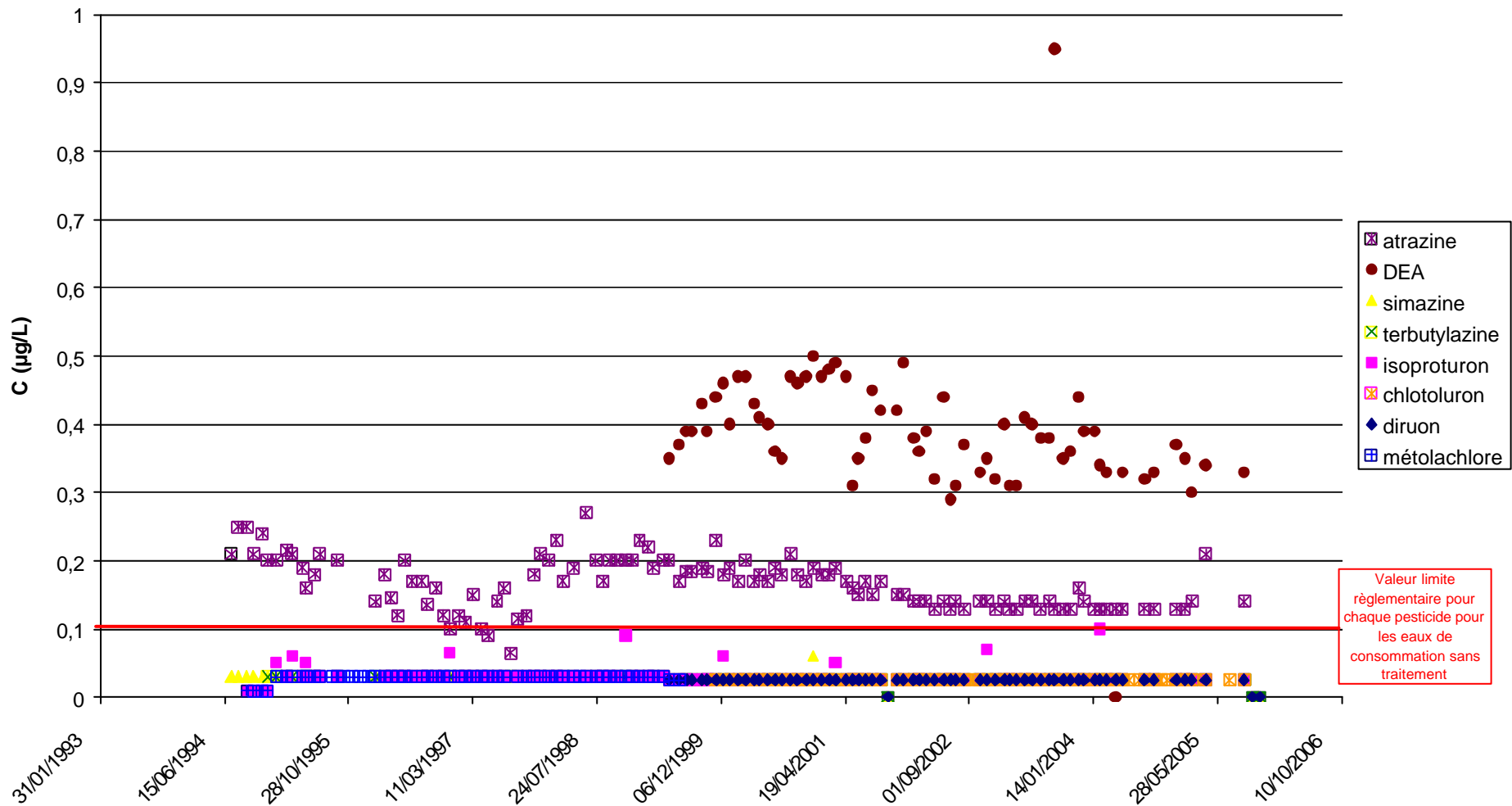


DRAGON - Gauthières : pesticides 1994-2005

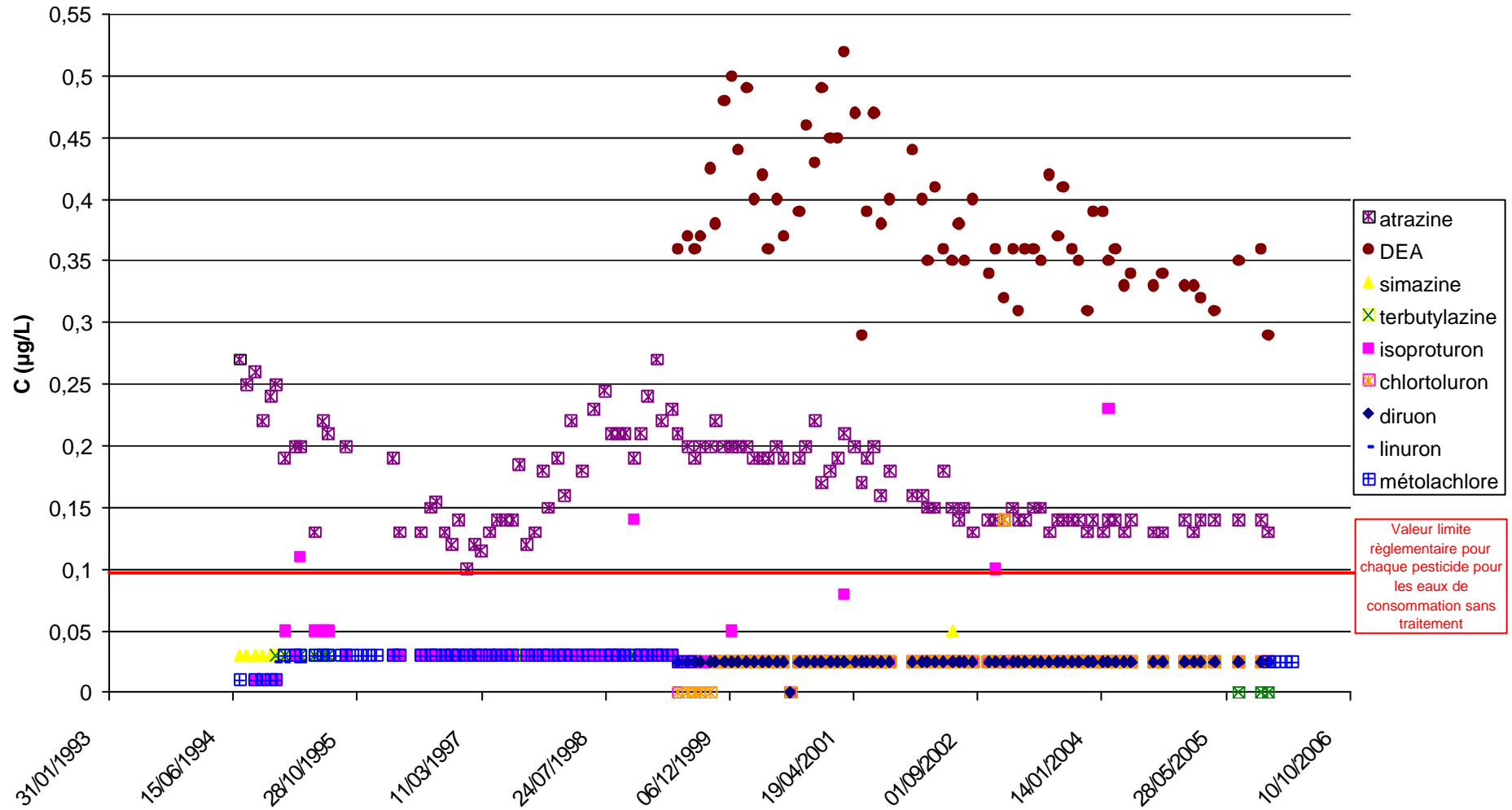
SAGEP



VOULZIE - Tete : pesticides 1994-2005
SAGEP



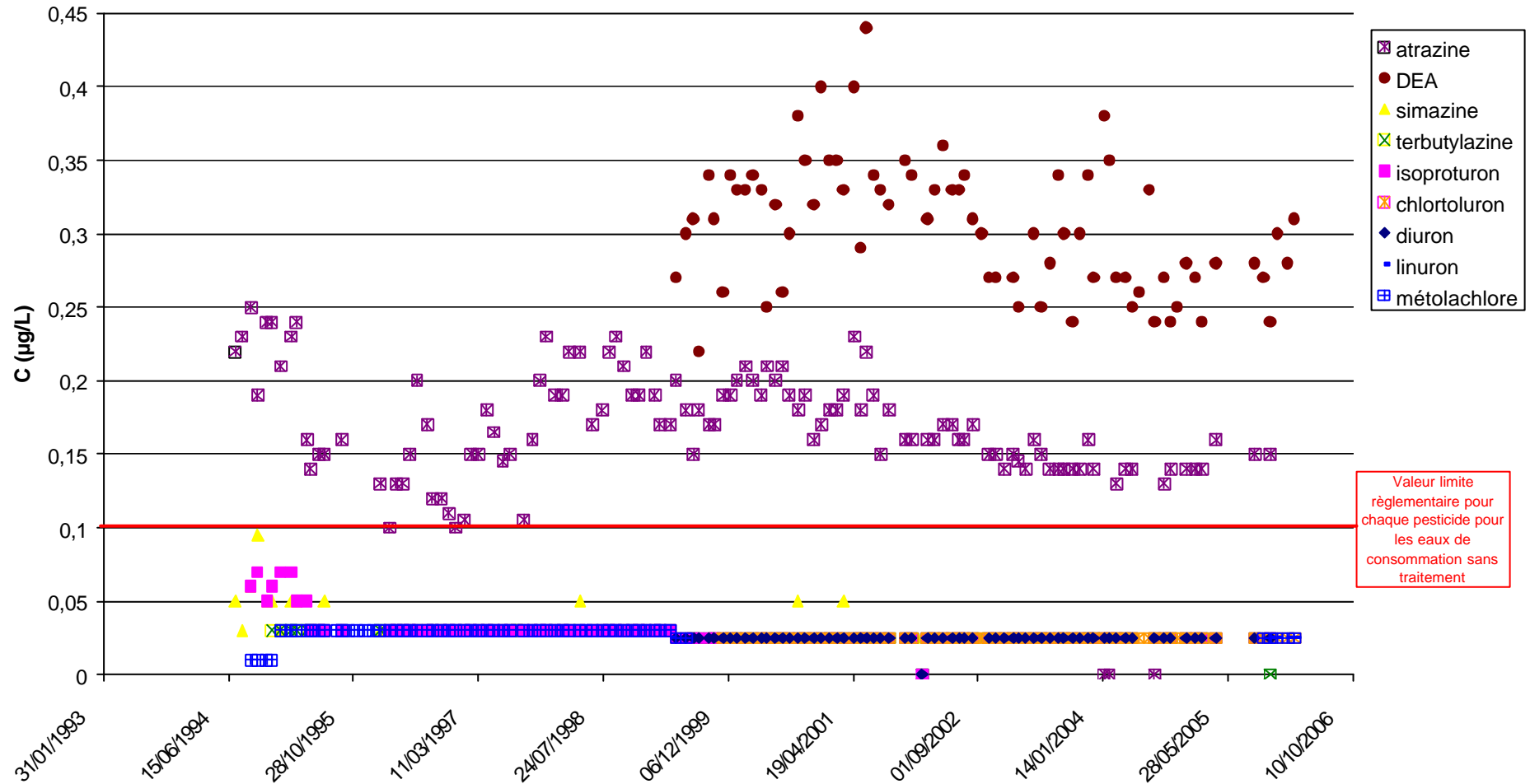
VOULZIE - Vicomté : pesticides 1994-2005
SAGEP



Valeur limite réglementaire pour chaque pesticide pour les eaux de consommation sans traitement

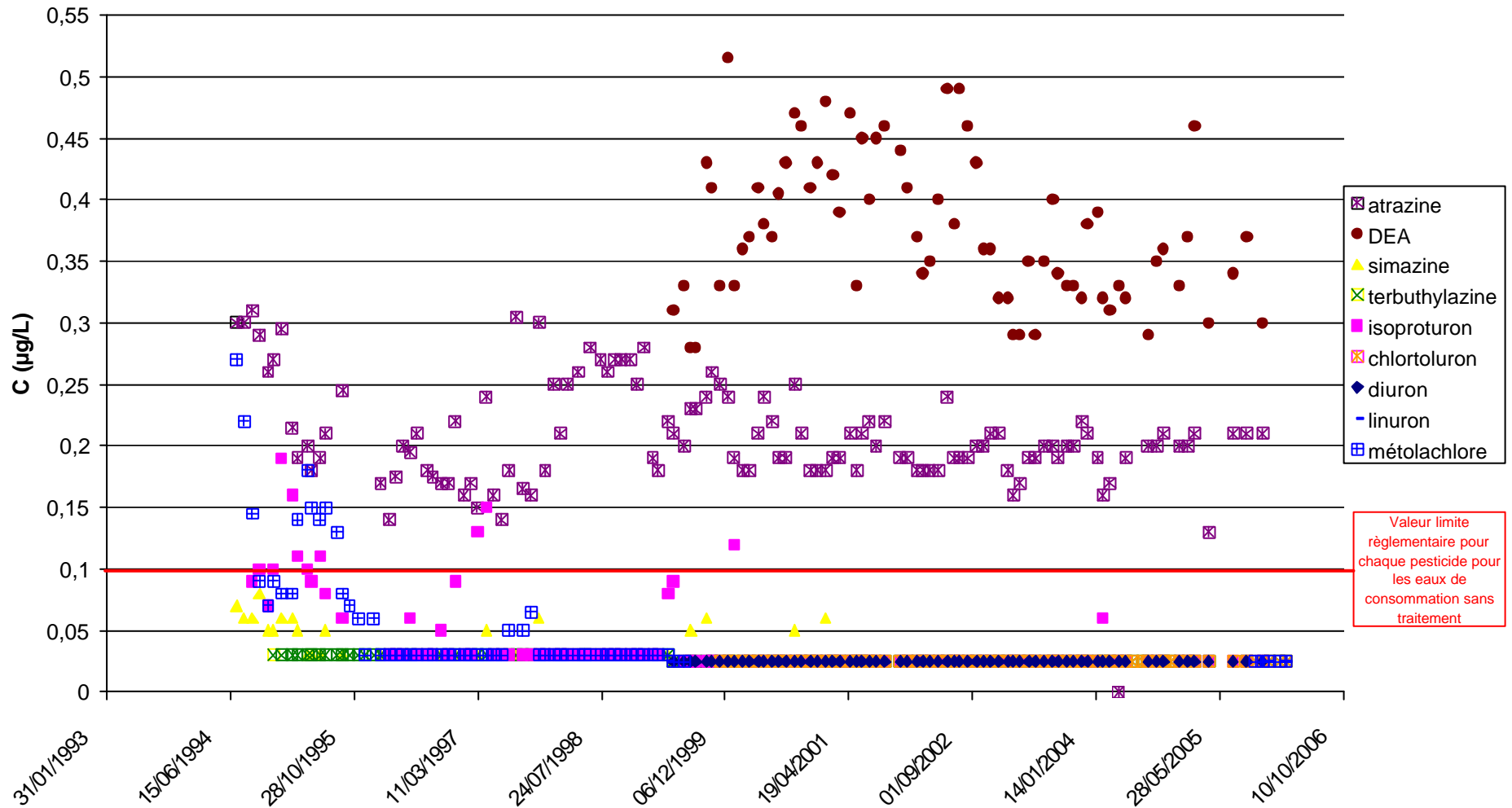
DURTEINT - Fontaines : pesticides 1994-2005

SAGEP

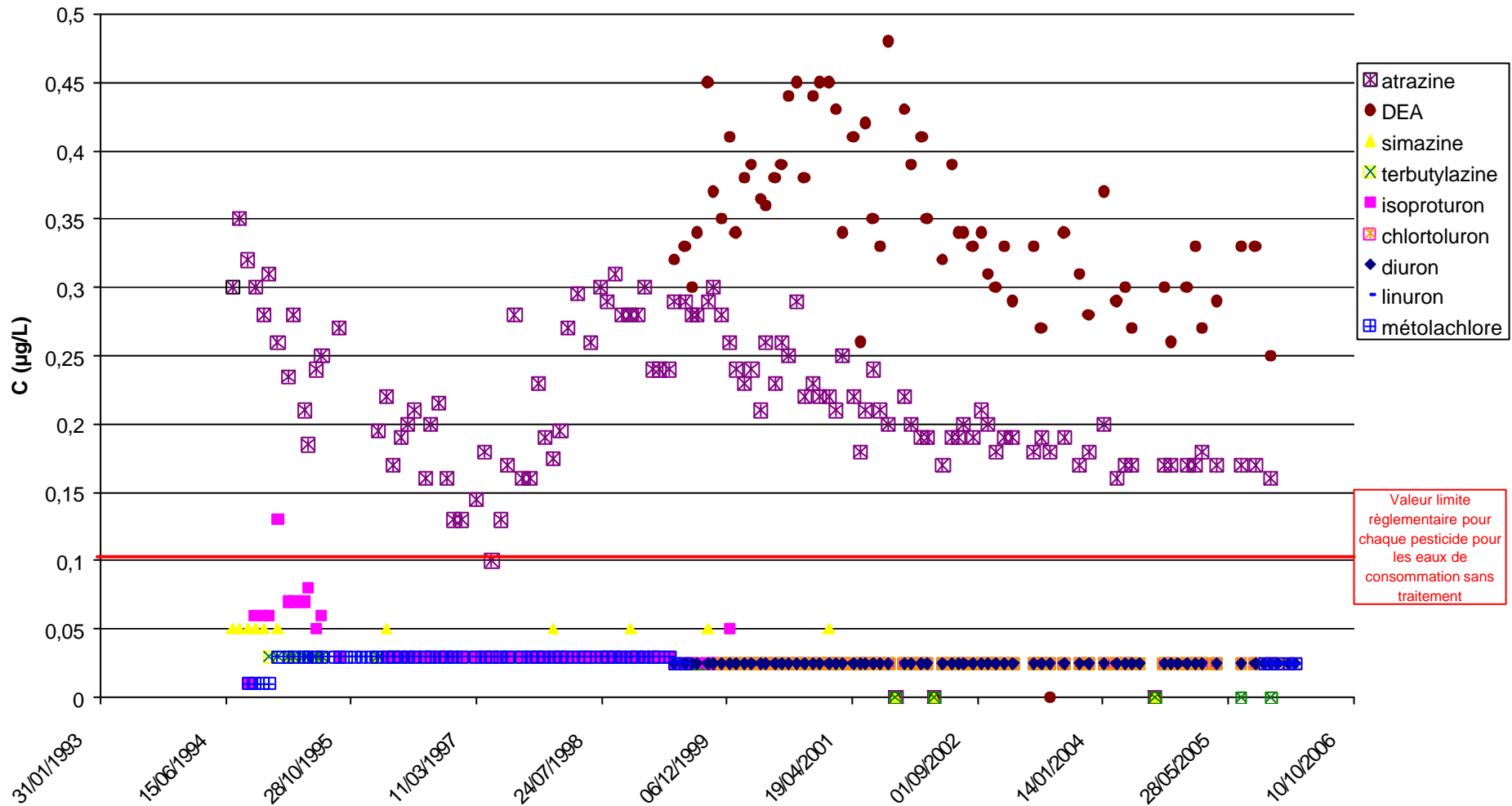


DURTEINT - Brocard : pesticides 1994-2005

SAGEP



DURTEINT - Fonds Tenues : pesticides 1994-2005 SAGEP



ANNEXE 20 : Résultats des analyses CRECEP 2005-2006 sur le bassin du dragon, Durteint et Voulzie (µg/L)

	Dragon				Voulzie		Durteint		
	GLA	PIG	VM	GAU	TET	VIC	FON	BRO	FDT
2005			08/03	08/03	14/06	02/05	14/06		14/06
	Atrazine		0,16	0,11	0,12	0,11	0,14		0,15
	DEA		0,2	0,2	0,14	0,19	0,14		0,13
	Simazine		0,02	0,03	<	0,02	0,02		0,02
	<i>Métolachlore</i>		<i>0,05</i>	<i>0,04</i>	<	<	<		<
	Oxadixyl		0,02	<	0,02	0,02	0,09		0,02
	Bentazone		0,02	<	0,03	0,03	0,11		0,02
2006		06/02	06/02	13/03	13/03		09/01	06/02	06/02
	Atrazine	0,18	0,11	0,17	0,15		0,14	0,15	0,16
	DEA	0,18	0,11	0,22	0,22		0,19	0,12	0,13
	Simazine	<	0,02	0,03	0,03		0,02	0,02	0,02
	<i>Métolachlore</i>	<i>0,06</i>	<	<i>0,03</i>	<i>0,02</i>		<	<	<
	<i>Alachlore</i>	<i>0,05</i>	<	<	<		<	<	<
	Oxadixyl	0,02	0,02	0,02	0,02		0,03	0,07	0,05
	Bentazone	<	<	0,03	0,02		0,05	0,06	0,07
AMPA	<	<	<	<		<	<	0,1	

Produits utilisés en grandes quantités sur le Dragon car utilisés lors de la substitution de l'atrazine

Source : données CRECEP

ANNEXE 21 : Captages de Vulaines-lès-Provins et Lizines – teneurs en pesticides

Figure a : Evolution des teneurs pesticides dans le captage de Vulaines-lès-Provins entre 1999 et 2006 (données DDASS 77)

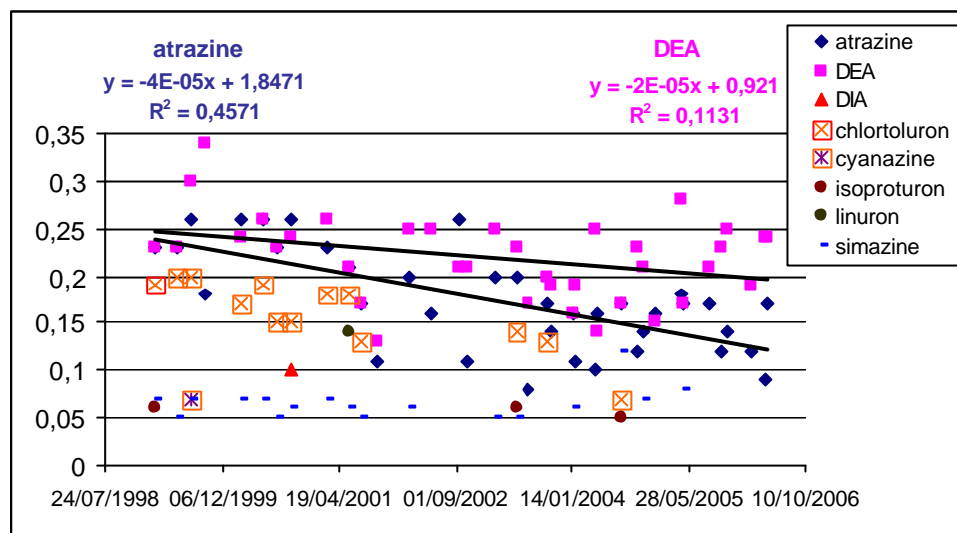
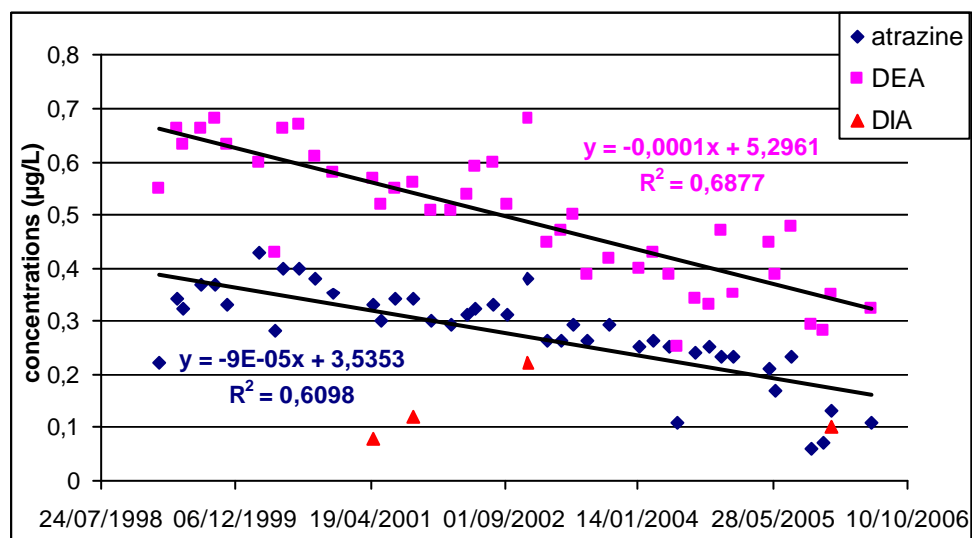


Figure b: Evolution des teneurs en atrazine, DEA et DIA dans le captage de Lizines entre 1999 et 2006 (données DDASS 77)



ANNEXE 22 : Bilan de l'action sur le Dragon à l'aide des indicateurs CORPEN

REPONSE : Moyens de lutte mis en oeuvre	PRESSION : Effets de la lutte sur les pratiques	ETAT des milieux
IMPLICATION DES ACTEURS		
<p>Moyens humains pour la mise en place d'un programme de lutte</p> <p><u>Partenariat :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ 1 comité de pilotage/an ▪ 2 comités techniques /an ▪ Présence d'un responsable de coordination technique : C. DESCHAMPS <p><u>Travail :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ 0,25 ETP ARVALIS ▪ 1 ETP pendant 3 ans (thèse) Eau de paris (étude hydrogéologique) ▪ Personnel analyses d'eau 		
<p>Mise en place d'actions de formation et de conseil collectifs</p> <p><u>1 réunion technique avec les agriculteurs /an :</u> taux de participation : 30 à 50%</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Désherbage maïs ▪ Présentation des résultats d'analyse + hydrogéologie <p><u>Documents de diffusion spécifiques à l'action :</u> 3 bulletins d'information en 5 ans</p> <p><u>Sensibilisation à la dangerosité des produits et au port des protections individuelles</u> Lors des diagnostics cours de ferme</p>		
<p>Communication et valorisation de l'action vers l'extérieur</p> <p><u>Communications vers les relais d'opinion</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Bulletins ▪ Publications scientifiques ▪ Participation à des congrès 		

SOURCES AGRICOLES DIFFUSES

Bonne pratiques générales

<p>Programme de sensibilisation générale des agriculteurs / évolution des techniques (conseil collectif)</p>	<p>Stratégie de traitement sur l'ensemble du bassin versant</p>	
<p><u>Base technique commune entre prescripteurs définie par le comité technique</u> Source de conseil : depuis 1992, substitution de l'atrazine. Produits de remplacement fournis gratuitement aux agriculteurs par Syngenta puis Bayer.</p>	<p><u>Taux de mise en œuvre de la protection phytosanitaire conforme aux préconisations locales établies en suite du diagnostic : 100%</u></p> <p><u>Utilisation de substances actives faisant l'objet d'un conseil : 100%</u></p>	

Risque parcellaire et paysager - aménagements

	<p><u>Modification des pratiques</u></p> <p style="text-align: center;">Evolution de la quantité totale de matières actives épanchées par unité de surface</p> <table border="1" style="margin-top: 10px; font-size: small;"> <caption>Evolution de la quantité totale de matières actives épanchées par unité de surface</caption> <thead> <tr> <th>Période</th> <th>Quantité épanchée par Ha</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1991-1992</td><td>4.2</td></tr> <tr><td>1992-1993</td><td>3.5</td></tr> <tr><td>1993-1994</td><td>3.4</td></tr> <tr><td>1994-1995</td><td>3.4</td></tr> <tr><td>1995-1996</td><td>3.2</td></tr> <tr><td>1996-1997</td><td>3.3</td></tr> <tr><td>1997-1998</td><td>3.4</td></tr> <tr><td>1998-1999</td><td>3.3</td></tr> <tr><td>1999-2000</td><td>3.7</td></tr> <tr><td>2000-2001</td><td>3.2</td></tr> <tr><td>2001-2002</td><td>2.8</td></tr> <tr><td>2002-2003</td><td>2.9</td></tr> <tr><td>2003-2004</td><td>2.8</td></tr> </tbody> </table>	Période	Quantité épanchée par Ha	1991-1992	4.2	1992-1993	3.5	1993-1994	3.4	1994-1995	3.4	1995-1996	3.2	1996-1997	3.3	1997-1998	3.4	1998-1999	3.3	1999-2000	3.7	2000-2001	3.2	2001-2002	2.8	2002-2003	2.9	2003-2004	2.8	<p><u>Eléments du paysage protégeant la ressource contre la contamination directe</u> Bandes enherbées Substances transférées : Suivi de la qualité de l'eau : 21 matières actives / 6 métabolites</p> <table border="1" style="margin-top: 10px; font-size: small;"> <caption>quantité de triazines transitées sur le Dragon</caption> <thead> <tr> <th>Année</th> <th>Quantité de triazines</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1994</td><td>1500</td></tr> <tr><td>1995</td><td>1000</td></tr> <tr><td>1996</td><td>800</td></tr> <tr><td>1997</td><td>1000</td></tr> <tr><td>1998</td><td>1200</td></tr> <tr><td>1999</td><td>4800</td></tr> <tr><td>2000</td><td>3800</td></tr> <tr><td>2001</td><td>3200</td></tr> <tr><td>2002</td><td>2800</td></tr> <tr><td>2003</td><td>2500</td></tr> <tr><td>2004</td><td>2300</td></tr> <tr><td>2005</td><td>2400</td></tr> </tbody> </table>	Année	Quantité de triazines	1994	1500	1995	1000	1996	800	1997	1000	1998	1200	1999	4800	2000	3800	2001	3200	2002	2800	2003	2500	2004	2300	2005	2400
Période	Quantité épanchée par Ha																																																							
1991-1992	4.2																																																							
1992-1993	3.5																																																							
1993-1994	3.4																																																							
1994-1995	3.4																																																							
1995-1996	3.2																																																							
1996-1997	3.3																																																							
1997-1998	3.4																																																							
1998-1999	3.3																																																							
1999-2000	3.7																																																							
2000-2001	3.2																																																							
2001-2002	2.8																																																							
2002-2003	2.9																																																							
2003-2004	2.8																																																							
Année	Quantité de triazines																																																							
1994	1500																																																							
1995	1000																																																							
1996	800																																																							
1997	1000																																																							
1998	1200																																																							
1999	4800																																																							
2000	3800																																																							
2001	3200																																																							
2002	2800																																																							
2003	2500																																																							
2004	2300																																																							
2005	2400																																																							

SOURCES AGRICOLES PONCTUELLES

<p>Programme de lutte contre les pollutions ponctuelles</p> <p>Diagnostic au siège de l'exploitation suivi de propositions d'action :</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ nb de techniciens formés : 3 ▪ nb d'exploitations diagnostiquées/nb d'exploitations sur le bassin : 27/28 	<p>Techniques d'application et de manipulation</p>	<p style="text-align: center;">quantité d'isoproturon ayant transité sur le Dragon</p> <table border="1" style="margin-top: 10px; font-size: small;"> <caption>quantité d'isoproturon ayant transité sur le Dragon</caption> <thead> <tr> <th>Année</th> <th>Quantité d'isoproturon kg</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1994</td><td>100</td></tr> <tr><td>1995</td><td>220</td></tr> <tr><td>1996</td><td>140</td></tr> <tr><td>1997</td><td>110</td></tr> <tr><td>1998</td><td>120</td></tr> <tr><td>1999</td><td>110</td></tr> <tr><td>2000</td><td>90</td></tr> <tr><td>2001</td><td>30</td></tr> <tr><td>2002</td><td>40</td></tr> <tr><td>2003</td><td>0</td></tr> <tr><td>2004</td><td>0</td></tr> <tr><td>2005</td><td>0</td></tr> </tbody> </table>	Année	Quantité d'isoproturon kg	1994	100	1995	220	1996	140	1997	110	1998	120	1999	110	2000	90	2001	30	2002	40	2003	0	2004	0	2005	0
Année	Quantité d'isoproturon kg																											
1994	100																											
1995	220																											
1996	140																											
1997	110																											
1998	120																											
1999	110																											
2000	90																											
2001	30																											
2002	40																											
2003	0																											
2004	0																											
2005	0																											

<ul style="list-style-type: none"> - <u>Programme d'amélioration des stockages</u> - <u>Programme d'amélioration des aires de remplissage</u> <ul style="list-style-type: none"> ⇒ Diagnostic suivi de proposition d'actions pour aménagement de cours de ferme ⇒ Financement des aménagements : remboursement des agriculteurs par l'Agence de l'Eau Seine Normandie et le Conseil d'Ile de France à 70% (plafonné à 4560€HT), 30% restant à la charge de l'agriculteur 	<ul style="list-style-type: none"> - <u>Stockage des produits (taux de locaux de stockage conforme aux recommandations du CORPEN) : 90%</u> - <u>Aires de remplissage</u> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Exploitations avec aire de remplissage sécurisée : 70% ▪ Taux avec clapet anti-retour ou cuve intermédiaire : 87% ▪ Taux avec système anti-débordement, volucompteur, récupération des eaux souillées : 70% ▪ Taux avec rince bidons : 60% 	
<p><u>Programme d'amélioration des pulvérisateurs</u> mise en conformité des pulvérisateurs : mise en place d'un suivi régulier de l'état des pulvérisateurs à la demande des agriculteurs</p>	<p><u>Pulvérisateurs : taux présentant des améliorations :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Contrôlés depuis moins de 3 ans : 27% ▪ Equipés d'une cuve de rinçage : 100% ▪ Equipés de système visant à limiter la dérive : 50% 	
<p><u>Action de sensibilisation à la gestion des fonds de cuve</u></p>	<p><u>Pratiques après traitement :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Taux d'exploitation avec aire de rinçage ou rinçage sécurisé : 70% ▪ Taux avec dilution fond de cuve - épandage sur surface traitée : 100% 	
<p><u>Mise en place d'une filière de collecte EVPP PPNU</u> : ADIVALOR, organismes spécialisés et retour au distributeur</p>		
TRAITEMENT DES ZONES NON AGRICOLES (peu représentées sur le bassin)		
<p style="text-align: center;">Formation – communication</p> <p>Gestion par Aqwi'Brie pour la sensibilisation en zone urbaine</p>	<p style="text-align: center;">Pratiques et sites</p> <p>Accord avec la SNCF, DDE et les collectivités depuis 1993 : substitution de l'atrazine, entretien manuel ou thermique des zones.</p>	
SUIVI DE LA QUALITE DES EAUX		
<p style="text-align: center;">Réseau de Suivi</p> <p><u>Programme de prélèvements et d'analyses spécifiques</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Mode de prélèvement de l'eau : continu (15j) ▪ Existence de données accompagnatrices : débits des sources depuis 2004, pluviométrie du secteur ▪ Sélection d'un laboratoire selon cahier des charges : composés recherchés selon enquêtes agricoles 		<p style="text-align: center;">Etat de contamination</p> <ul style="list-style-type: none"> - <u>Interprétation des données de campagne</u> : oui - <u>Chronique des concentrations</u> : depuis 1994 - <u>Flux transférés</u> : depuis 2004 - <u>Nb annuel de procès verbaux pour pollution de la ressource en eau par des phytosanitaires</u> : 0

ANNEXE 23 : Indicateurs à renseigner pour le bilan de l'action 2006-2011

REPONSE : Moyens de lutte mis en oeuvre	PRESSION : Effets de la lutte sur les pratiques	ETAT des milieux
IMPLICATION DES ACTEURS		
Moyens humains pour la mise en place d'un programme de lutte - <u>Partenariat</u> : <ul style="list-style-type: none"> ▪ nb comité de pilotage/an ▪ nb comités techniques /an ▪ Présence d'un responsable de coordination technique : oui/non - <u>Travail</u> : <ul style="list-style-type: none"> ▪ Personnel travaillant sur le sujet : ETP ? 		
Mise en place d'actions de formation et de conseil collectifs - <u>Nb réunion technique avec les agriculteurs /an : taux de participation</u> - <u>Documents de diffusion spécifiques à l'action</u> : Nb de bulletins d'information - <u>Sensibilisation à la dangerosité des produits et au port des protections individuelles</u>		
Communication et valorisation de l'action vers l'extérieur <u>Communications vers les relais d'opinion</u>		
SOURCES AGRICOLES DIFFUSES		
Bonne pratiques générales		
Programme de sensibilisation générale des agriculteurs / évolution des techniques (conseil collectif) - <u>Conseil généraux données aux agriculteurs sur leur pratiques</u> - <u>Taux de réponse aux enquêtes agricoles</u> - <u>Démonstration des méthodes alternatives (mécanique + chimiques)</u> : <ul style="list-style-type: none"> ▪ nb de démonstrations ▪ taux de participation des agriculteurs 	Stratégie de traitement sur l'ensemble du bassin versant - <u>Mise en oeuvre d'une lutte phytosanitaire plus raisonnée</u> - <u>Quantités de substances actives utilisées sur le bassin</u>	
Risque parcellaire et paysager - aménagements		
Programme spécifique aux parcelles à risque <ul style="list-style-type: none"> ▪ nb de personnes formées au diagnostic parcellaire, ETP d'experts ▪ proposition d'aménagement ▪ aide financière aux agriculteurs ? ▪ programme de traitement 	- <u>Taux de parcelles aménagées selon le risque de transfert</u> - <u>Stratégie de traitement</u> : <ul style="list-style-type: none"> ▪ Substances actives utilisées sur le bassin (connues à partir des enquêtes agricoles) ▪ taux de parcelles à pratiques modifiées ▪ taux de changement de date d'application et/ou de substance - <u>pratiques d'entretien des bords de parcelles</u> :	- <u>Eléments du paysage protégeant la ressource contre la contamination directe</u> % bandes enherbées par rapport au linéaire du ruisseau - <u>Substances transférées</u> : Suivi de la qualité de l'eau : - <u>Etat des milieux</u> : mesure de la biodiversité sur le bassin

	<ul style="list-style-type: none"> taux de parcelles entretenues type d'entretien : mécanique, manuel, chimique ? 	
SOURCES AGRICOLES PONCTUELLES		
Programme de lutte contre les pollutions ponctuelles	Technique d'application et de manipulation	Vulnérabilité du milieu
<u>diagnostics des exploitations déjà réalisés lors du projet 2000-2005</u> ⇒ <u>entretien des cours de ferme, et suivi de l'avancement des améliorations débutées lors du projet précédent</u> : objectif = atteindre 100%	- <u>Stockage des produits (taux de locaux de stockage conforme aux recommandations du CORPEN)</u> - <u>Aires de remplissage</u> <ul style="list-style-type: none"> Exploitations avec aire de remplissage sécurisée Taux avec clapet anti-retour ou cuve intermédiaire Taux avec système anti-débordement, volucompteur, récupération des eaux souillées Taux avec rince bidons 	- <u>Suivi du nombre de pics de pollution d'isoproturon entre autres</u> - <u>Suivi des quantités d'isoproturon ayant transité par les sources</u>
<u>Programme d'amélioration des pulvérisateurs</u> mise en conformité des pulvérisateurs : mise en place d'un suivi régulier de l'état des pulvérisateurs à la demande des agriculteurs – suite du projet précédent – objectif = atteindre 100%	<u>Pulvérisateurs : taux présentant des améliorations :</u> <ul style="list-style-type: none"> Contrôlés depuis moins de 3 ans Equipés d'une cuve de rinçage Equipés de système visant à limiter la dérive 	
<u>Action de sensibilisation à la gestion des fonds de cuve</u> Suite du projet précédent – objectif = atteindre 100%	<u>Pratiques après traitement :</u> <ul style="list-style-type: none"> Taux d'exploitation avec aire de rinçage ou rinçage sécurisé Taux avec dilution fond de cuve - épandage sur surface traitée 	
<u>Mise en place d'une filière de collecte EVPP PPNU ?</u>	<u>% d'exploitations éliminant correctement les EVPP et PPNU</u>	
TRAITEMENT DES ZONES NON AGRICOLES (peu représentées sur le bassin)		
Formation – communication	Pratiques et sites	
<u>Formation et communication en zone non agricole toujours gérées par Aquif'rie ?</u>	<u>Connaissances des pratiques de le DDE et de la SNCF notamment</u>	
SUIVI DE LA QUALITE DES EAUX		
Réseau de Suivi		Etat de contamination
<u>Programme de prélèvements et d'analyses spécifiques</u> <ul style="list-style-type: none"> Mode de prélèvement de l'eau Existence de données accompagnatrices Sélection d'un laboratoire 		- <u>Interprétation des données</u> - <u>Chronique des concentrations :</u> - <u>Flux transférés</u> - <u>Nb annuel de procès verbaux pour pollution de la ressource en eau par des phytosanitaires</u>

ASSESSMENT OF PRECAUTIONARY MEASURES TO FIGHT AGAINST PESTICIDE POLLUTION OF GROUNDWATER

Ground waters are very polluted by pesticides in some regions because of the development of intensive agriculture. Many resources are directly used (just after chlorination) to supply population with potable water. The problem is that many resources contain pesticides with concentrations higher than those allowed by the French legislation. Thus, it is important to win back a good quality of ground waters. "Eau de Paris" supplies Paris city with potable water, and half of its resources are ground waters. Some of the regions in which "Eau de Paris" collects water are very agricultural; as a result ground waters are contaminated by pesticides (particularly by atrazine). That's why this structure took precautionary measures since 1992 on a specific catchment area (the Dragon), which was a part of a French national program since 1999. The aim of the project is to assess those measures.

In order to meet this goal, the evolution of pesticide concentration has been studied and a comparison has been established with neighbouring areas, where no specific action has been carried out to prevent from pesticide polluting.

A diminution of pesticide concentration has been observed until 2000 in Dragon's sources. The comparison shows that compounds used to substitute atrazine on the Dragon catchment are only detected in Dragon's sources. That underlines natural transfer of pesticides through unsaturated zone. A diminution of the number of peak of point-scale pollution is observed on the Dragon catchment. This is linked with the improvements carried out on farms to fight against point-scale pollution and with the sensitizing of farmers about the environmental impact of their agricultural practises.

For the future, actions will be centred on agronomic concerns because this is the best way to prevent resources from polluting and to win back water quality. Moreover, it is important to choose relevant indicators to assess actions progress (means displayed, effects on environment quality...).