

**METHODOLOGIE D'ETUDE DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES**  
**ETUDE D'UN BASSIN VERSANT VITICOLE : L'ARDIERES (BEAUJOLAIS).**  
**MISE AU POINT DE METHODES ANALYTIQUES DE PESTICIDES.**

*Jean-françois MUNOZ*

66/ 79802



**CEMAGREF**

UNIVERSITE  
CLAUDE BERNARD  
LYON I

CENTRE NATIONAL  
DU MACHINISME AGRICOLE  
DU GENIE RURAL  
DES EAUX ET DES FORETS

**GROUPEMENT DE LYON**

---

# TABLES DES MATIERES

---

<i>"Why do farmers do what they do ?</i>	2	<u>4</u>
<b>REMERCIEMENTS</b>	3	
<b>TABLE DES MATIERES</b>	4	
<b>RESUME</b>	9	
<b>ABREVIATIONS</b>	10	
<b>INTRODUCTION</b>	11	
<b>LES PESTICIDES DANS L'ENVIRONNEMENT</b>	13	
1. Bref historique de l'utilisation des produits phytosanitaires	13	
2. Définitions et pratiques agricoles	14	
3. Estimation des quantités utilisées en France	15	
4. La législation sur la protection de l'environnement	17	
5. Contamination des eaux par les produits phytosanitaires	18	
5.1 Les pollutions accidentelles	18	
5.2 Les pollutions diffuses	19	
5.2.1 Pollutions des aquifères	19	
5.2.2 Pollutions des eaux superficielles	20	
6. La dispersion des pesticides dans l'environnement	23	
6.1 Les mécanismes de dégradation	23	
6.1.1 La biodégradation aérobique et anaérobique	23	
6.1.2 La dégradation abiotique	23	
6.2 Les mécanismes d'immobilisation et de transfert	24	
6.2.1 Volatilisation et transport atmosphérique	24	
6.2.2 Transport et adsorption dans les sols	24	
6.2.2.1 Le transport dans les sols	24	
6.2.2.2 L'adsorption dans les sols	25	
6.2.3 Le transport à la surface du sol	29	
6.2.3.1 Les études de bassin versant	29	
6.2.3.2 Les études par des simulations de pluies	33	
6.3 La variabilité spatio-temporelle de la dissipation des pesticides	35	
<b>LE PROGRAMME D'ETUDE DU BASSIN VERSANT DE L'ARDIERES</b>	36	
1. Présentation géographique	37	
2. La dégradation de la qualité des eaux du bassin versant de l'Ardières	38	
2.1 Evolution de la population piscicole	38	
2.2 Mise en évidence de la contamination	39	
2.2.1 Inventaire des pollutions	39	
2.2.2 Qualité physico-chimique de l'Ardières	40	
2.2.3 Bilan hydrobiologique	40	
2.2.4 Recherches de micropolluants (1985)	41	
2.2.4.1 Etudes sur des sédiments et des bryophytes	41	
2.2.4.2 Recherches de contaminants et tests de toxicité	41	

2.2.5 Recherches de micropolluants (1986)	42
2.3 Bilan de ces observations	43
3. Caractérisation de la contamination et des activités humaines	43
3.1 Caractérisation des activités humaines	44
3.1.1 Evolution des activités humaines sur le bassin versant de l'Ardières	44
3.1.1.1 Evolution démographique	44
3.1.1.2 Evolution des activités industrielles	44
3.1.1.3 Evolution des activités agricoles	44
3.1.1.4 Evolution du vignoble	45
3.1.2 Caractérisation des activités sur le sous-bassin de la Morcille	45
3.1.3 Aménagements sur le sous-bassin de la Morcille	45
3.1.3.1 Inventaire des aménagements	46
3.1.3.2 Comportement en cas d'orage	46
3.1.3.3 Les aménagements à la parcelle	46
3.1.3.4 Conclusions	47
3.1.4 Enquête sur l'utilisation des produits phytosanitaires	47
3.1.4.1 Surfaces concernées par les traitements	47
3.1.4.2 Quantités utilisées	47
3.1.4.3 Périodes de traitements	47
3.2 Qualité physico-chimique de la Morcille	48
3.3 Caractérisation de la contamination par les métaux	49
3.3.1 Comparaison des teneurs métalliques entre l'amont et l'aval du bassin de la Morcille	49
3.3.1.1 Dans la rivière	49
3.3.1.2 Dans le sol	49
3.3.2 Suivi des concentrations métalliques	50
3.3.3 Dynamique des métaux dans l'eau de ruissellement	51
3.3.4 Conclusions sur les métaux	51
3.4 Etude hydrobiologique du sous-bassin de la Morcille	52
3.5 Caractérisation de la contamination par l'induction d'enzymes de détoxification chez les poissons	53
4. Conclusion	55
<b>PROTOCOLE D'ETUDE DES PESTICIDES</b>	56
1. Le bassin versant de l'Ardières : prélèvements pendant les orages	56
2. Le sous-bassin de la Morcille : prélèvements hebdomadaires	58
3. La parcelle : expérimentation de simulation de pluie	59
3.1 Description du dispositif de simulation de pluie	59
3.2 Les expérimentations	61
3.2.1 Simulation de 1988	61
3.2.2 Simulation de 1989	61
3.2.3 Simulation de 1990	62
3.2.4 Pour les trois simulations	62
3.3 Tableau récapitulatif des études de simulation de pluie	62
<b>SELECTION DES PESTICIDES</b>	63
1. Introduction	63
2. Méthodes d'évaluation des risques	63
2.1 Les approches partielles	63
2.1.1 Le Benchmark	63
2.1.2 Le profil écotoxicologique	63
2.2 Les approches réalistes	64
2.2.1 Le "Pire cas raisonnable"	64
2.2.2 Le "Cas le pire raisonnable"	64
2.3 Les méthodes de scores	64

2.3.1 Le "concept du mètre étalon"	64
2.3.2 La méthode de Hushon	64
2.3.3 La méthode de Jouany et coll.	64
2.3.4 La méthode de sélection au Royaume Uni	65
2.3.5 La méthode de la CEE	65
2.4 Conclusion	65
3. Les pesticides parmi les substances prioritaires en France	66
3.1 La liste prioritaire de la CEE	66
3.2 La liste de la D.A.S.S.	66
4. Application au sous-bassin de la Morcille	66
4.1 Monographie des produits	66
4.1.1 Les critères physico-chimiques	67
4.1.2 Les critères toxicologiques	68
4.2 Application de la méthode des scores	69
4.2.1 Les critères et les scores utilisés	69
4.2.2 Les pesticides sélectionnés	74
<b>TECHNIQUES D'ANALYSE ET MISES AU POINT</b>	
1. Préparation de la verrerie et conditionnement des échantillons	78
1.1 Préparation de la verrerie	78
1.2 Conditionnement des échantillons	79
2. Séparation des phases soluble et particulaire	79
2.1 Tamisage manuelle	80
2.2 Dispositif couplant une tamiseuse mécanique avec une centrifugeuse en continu	80
2.3 Résultats	81
2.3.1 Tamisage manuel	81
2.3.2 Tamisage avec tamiseuse et centrifugeuse	82
2.4 La mesure des matières en suspension	83
3. L'analyse des pesticides	84
3.1 L'analyse des pesticides par chromatographie en phase gazeuse	85
3.1.1 La chromatographie en phase gazeuse	85
3.1.2 Description du matériel de laboratoire	86
3.2 Extraction classique à l'ampoule	87
3.2.1 Les réactifs	88
3.2.1.1 Préparation des solutions ensemencement et d'étalonnage	88
3.2.1.2 Mode opératoire du protocole d'extraction	88
3.2.1.3 Dosage par chromatographie en phase gazeuse	89
3.2.1.4 Résultats	90
4. Mise au point de l'extracteur liquide-liquide.	91
4.1 Les techniques de préconcentration	91
4.1.1 Systèmes d'extraction liquide-solide	91
4.1.2 Système d'extraction liquide-liquide en continu	92
4.2 L'extracteur liquide-liquide en continu	92
4.2.1 Présentation de l'appareil	92
4.2.2 Mise en route de l'extracteur liquide-liquide en continu	93
4.2.3 Présentation des tests	94
4.2.3.1 Premiers essais sur le diuron et la simazine	94
4.2.3.2 Deuxième essai sur le fénitrothion, le méthidathion et le folpel.	95
4.2.3.3 Résultats et interprétation	97
5. Les extractions sur les sols et les matières en suspension	98
5.1 Les méthodes testées	98
5.1.1 La méthode du Cemagref	99
5.1.2 Méthode d'Ambrus	99
5.1.3 La méthode Luke modifié	100

5.1.4 La Méthode de Mestres	100
5.2 Préparation des essais	101
5.2.1 Dosage par chromatographie en phase gazeuse	101
5.2.2 Résultats et interprétation	102
5.3 Conclusion	104
6. La technique d'analyse granulométrique	104
6.1 Principe de fonctionnement du granulomètre par diffraction laser	104
6.2 Principe théorique de la granulométrie par diffraction laser	105
6.3 Mode opératoire (Norme AFNOR X 11-666)	106
6.4 Expression des résultats	106
<b>RESULTATS</b>	
<b>LE BASSIN VERSANT DE L'ARDIERES : PRELEVEMENTS PENDANT LES ORAGES</b>	107
1. Caractéristiques des orages et des échantillons	108
1.1 Les précipitations	108
1.2 Les matières en suspension	108
1.2.1 Texture et granulométrie des M.E.S.	108
1.2.2 La matière organique dans les M.E.S.	110
2. Les analyses de pesticides	111
2.1 Dans les échantillons bruts	111
2.2 Dans la fraction soluble	111
2.3 Dans la fraction particulaire	112
2.4 Comparaison des analyses	113
3. Interprétations	113
3.1 La phase de transport privilégiée des pesticides	115
3.1.1 Etude du Kd	115
3.1.2 Répartition des pesticides entre les deux phases	116
4. Conclusion	117
<b>LE SOUS-BASSIN DE LA MORCILLE : PRELEVEMENTS HEBDOMADAIRES</b>	119
1. Présentation des résultats	119
2. Caractérisation des contaminations	121
2.1 Echantillons instantanés	121
2.2 Echantillons cumulés	125
3. Interprétations et conclusion	129
<b>LA PARCELLE : EXPERIMENTATIONS DE SIMULATION DE PLUIE</b>	131
1. Les traitements phytosanitaires sur la parcelle	131
2. Transfert de pesticides par rapport aux dates d'épandages	132
2.1 Résultats de la simulation de 1988	132
2.1.1 Les mesures de terrain	132
2.1.2 Le sol et les matières en suspension	132
2.1.3 Les pesticides dans l'eau de ruissellement	134
2.2 Bilan des simulations de 1986 à 1988	134
2.2.1 Rappels des résultats antérieurs (1986 et 1987)	134
2.2.2 Bilan	135
3. Caractérisations du transfert des pesticides (simulations 1989 et 1990)	137
3.1 Paramètres caractérisant les sites	137
3.2 Le pH de l'eau de ruissellement	138
3.3 Le sol et les matières en suspension	138
3.4 Interprétations sur les paramètres de terrain	143
3.5 Les analyses de pesticides dans le sol	143
3.6 Les analyses de pesticides dans l'eau de ruissellement	144
3.6.1 Dans les échantillons bruts	144

3.6.2 Dans la phase soluble	148
3.6.3 Dans la phase particulaire (M.E.S. < 50 µm)	149
3.7 Interprétations	149
3.7.1 Remarques	149
3.7.2 Bilans	149
3.7.3 La phase de transport privilégiée des pesticides	151
3.7.3.1 Les variations du Kd	152
3.7.3.2 La phase de transport privilégiée des pesticides	152
4. Conclusion sur la caractérisation du transfert des pesticides	153
	154
<b>CONCLUSION SUR LES OBSERVATIONS DU BASSIN VERSANT DE L'ARDIERES</b>	
1. La contamination par les pesticides	159
2. Leur mode de transfert	159
3. La persistance des pesticides	160
4. Les techniques utilisées	161
4.1 L'extracteur liquide-liquide en continu	162
4.2 La séparation des phases soluble et particulaire	162
5. Les limites de la méthodologie analytique	162
6. Conclusion et perspectives d'étude	163
	163
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE LA MONOGRAPHIE DES PESTICIDES</b>	164
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	166