

LEESA_EquAM

*Laboratoire des Etudes Environnementales des Systèmes Anthropisés
Equipe Analyses et Modèles*

Modélisation des transferts de pesticides dans un petit bassin versant viticole

Réalisation :

*Pierre-Yves Communal, Jean Duchesne, Alain Jadas-H cart,
Isabelle La Jeunesse, David Landry, Stéphane Sourice*

Coordination :

Isabelle La Jeunesse

Octobre 2010

Partenaires du projet :

Commune de Rochefort-sur-Loire

Météo France : Station de Beaucouzé

TABLE DES MATIERES

1.	INTRODUCTION	2
2.	RAPPEL DES OBJECTIFS DU PROJET	2
2.1.	LE CONTEXTE DE L'ETUDE	2
2.2.	L'OBJECTIF DU PROJET	3
2.3.	DEVENIR DES PESTICIDES DANS LES AGROSYSTEMES	3
3.	MATERIEL ET METHODES	6
3.1.	CHOIX DU SITE D'ETUDE	6
3.2.	DELIMITATION DU BASSIN VERSANT	6
3.2.1	<i>Topographie</i>	<i>6</i>
3.2.2	<i>Modèle Numérique de Terrain</i>	<i>9</i>
3.2.3	<i>Validation du MNT</i>	<i>11</i>
3.2.4	<i>Délimitation du Bassin Versant</i>	<i>11</i>
3.3.	LA STATION DE MESURES	13
3.3.1	<i>Canal jaugeur de type Venturi</i>	<i>13</i>
3.3.2	<i>Canal d'approche</i>	<i>15</i>
3.3.3	<i>Limnimètre à pression</i>	<i>16</i>
3.3.4	<i>Pluviomètre à augets basculeurs</i>	<i>17</i>
3.3.5	<i>Préleveur automatique</i>	<i>18</i>
3.3.6	<i>Station d'acquisition de données</i>	<i>18</i>
3.3.7	<i>Système d'alerte</i>	<i>19</i>
3.3.8	<i>La cabane</i>	<i>20</i>
3.3.9	<i>Maintenance de la station</i>	<i>20</i>
3.4.	TRAITEMENT DES DONNEES HYDROLOGIQUES	22
3.4.1	<i>Calcul des coefficients de ruissellement</i>	<i>22</i>
3.4.2	<i>Modélisation du débit à partir de la pluie enregistrée</i>	<i>22</i>
3.4.3	<i>Le logiciel de traitement des données</i>	<i>23</i>
3.4.4	<i>Calcul de la masse de pesticide exportée</i>	<i>24</i>
3.5.	PROTOCOLE D'ANALYSES DU SOL	24
3.6.	PROTOCOLE D'ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES ET DE PESTICIDES	26
3.6.1	<i>Choix des molécules</i>	<i>26</i>
3.6.2	<i>Propriétés des molécules</i>	<i>26</i>
3.6.3	<i>Dégradation dans le sol</i>	<i>28</i>
3.6.4	<i>Dégradation dans les eaux</i>	<i>30</i>
3.6.5	<i>Bilan</i>	<i>31</i>
3.6.6	<i>Méthodes d'analyse des pesticides</i>	<i>32</i>
4.	RESULTATS	32
4.1.	LA TOPOGRAPHIE DU BASSIN VERSANT	32
4.2.	LES SOLS DU BASSIN VERSANT	37
4.3.	LA REPONSE HYDROLOGIQUE DU BASSIN VERSANT	38
4.3.1	<i>Le coefficient de ruissellement</i>	<i>38</i>
4.3.2	<i>Modélisation du débit à partir de la pluie enregistrée</i>	<i>39</i>
4.4.	LES TRANSFERTS DE PESTICIDES	41
4.4.1	<i>Le calendrier de traitements</i>	<i>41</i>
4.4.2	<i>Molécules analysées par la méthode multi-résidus</i>	<i>43</i>
4.4.3	<i>Le glyphosate</i>	<i>45</i>
5.	CONCLUSIONS	46
6.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CITEES	48
7.	ANNEXES	49
7.1.	ANNEXE 1	50
7.2.	ANNEXE 2	51
7.3.	ANNEXE 3	56
7.4.	ANNEXE 4	61

REMERCIEMENTS

Les membres du projet souhaitent tout d'abord adresser leur reconnaissance à ceux qui ont formulé la nécessité de réaliser ce type d'étude dans les coteaux du Layon il y a déjà plusieurs années et en particulier le Professeur Gérard Moguedet et le défunt René Renou. Nous remercions en premier lieu le SAGE Layon-Aubance et plus particulièrement leurs animateurs Christian Prémel-Cabic et Bruno Vitrai pour leur soutien depuis le début du projet et leurs divers appuis administratifs et techniques tout au long de l'étude. Nos plus grands remerciements s'adressent aux principaux financeurs de l'étude à savoir la Région des Pays de la Loire et le Département du Maine-et-Loire. Nous tenons à remercier on ne peut plus sincèrement les viticulteurs du site d'étude pour leur accueil sur leurs parcelles lors des différentes campagnes de terrain et surtout pour avoir spontanément donné leur accord pour l'installation de la station de mesures en bas de leurs parcelles. Egalement, nous leur témoignons toute notre gratitude pour s'être prêté consciencieusement à la transparence sur leurs pratiques agricoles. A des fins de confidentialité nous ne les citons pas mais ils sauront se reconnaître.

Nous remercions la commune de Rochefort-sur-Loire représenté par Monsieur le maire Monsieur Rolland Bernardeau pour l'intérêt qu'il a conféré à cette étude depuis ses balbutiements en 2003 et pour nous avoir prêté main forte lors de l'installation de la station de mesures. Nous remercions également les techniciens de la commune ainsi que le personnel qui nous accueille chaleureusement lors des réunions.

Un grand merci à tous les étudiants qui ont réalisé leur stage dans les vignes de Rochefort-sur-Loire : Marie-Anissa Abdoul Madgidi, Sylvain Bardet, Christophe Baudry, Raphaël Bedhomme, Hélène Chardon, Adeline Grao, Benoît Guérin, Teodora Papp, Lucie Petitprêtre, Emmanuel Kwani Tété, Julien Ughetto et Romain Vallée. Nous n'oublions pas de remercier tous les collègues et étudiants qui ont, sans être impliqués dans le projet, ont chaussé leurs bottes : Aziz Ballouche, Grégoire Maillet, Fabrice Redois, Cécile Patrelle, Damien Picard.

En dernier mot mais pas le moindre, nous remercions la tolérance des familles de ceux qui, résidant proche du site, ont été le plus sollicités lors des campagnes de crues qui ne se déclenchent pas entre 8 heures et 18 heures mais souvent la nuit, en semaine comme en week end.

Que celles ou ceux que nous aurions eu la maladresse d'oublier veuillent bien nous excuser.

1. Introduction

Indépendamment de l'essence même du projet qui vise à étudier les modalités de transfert de pesticides dans l'environnement et plus particulièrement dans les parcelles viticoles, le projet relève d'un contexte plus général qui porte sur ce que l'on pourrait qualifier de paradoxe. En effet, le Val de Loire est inscrit sur la liste du patrimoine mondial de l'Humanité de l'UNESCO depuis le 30 novembre 2000 au titre des « Paysages culturels vivants ». Signée trois ans après cette inscription, la charte internationale de Fontevraud (12 décembre 2003) reflète l'ambition d'une démarche d'excellence dans la valorisation durable de leur territoire. Elle proposait notamment la création d'un réseau international porté par les acteurs des territoires de la vigne et du vin, paysages caractéristiques de l'unité paysagère de ce label UNESCO, où « vignes, villages et vignerons ligériens modèlent ces paysages homogènes. » Or il est constaté, notamment dans le bassin du Layon, lieu de production de vins de qualité à forte valeur ajoutée, des problèmes récurrents de contamination des eaux de surface par des pesticides avec des pics très élevés (Annexe : rapport intermédiaire). Ainsi, à une qualité de vin indiscutable et une patrimonialisation de l'environnement de ces lieux de production semble s'opposer un impact des pratiques agricoles sur la qualité des eaux. Pourtant, le Layon n'est pas le seul terroir à utiliser des pesticides sur son vignoble. Y aurait-il une spécificité du Layon ? Si oui, pour quels critères ? Les caractéristiques du sol ? Climatiques ? Des pratiques agricoles ?

Ainsi, la présente étude s'inscrit dans une démarche qui vise, au-delà des premiers résultats présentés ici, à apporter des éléments de réponse à ce questionnement par une collaboration avec l'interlocuteur qui se trouve à l'interface entre la gestion de l'eau et les acteurs du territoire : le SAGE Layon-Aubance.

2. Rappel des objectifs du projet

2.1. Le contexte de l'étude

Les possibilités d'action dans la diminution des concentrations en produits phytosanitaires observées dans les eaux du Layon se situent à plusieurs niveaux d'intervention :

- (i) la dilution ;
- (ii) la découverte de nouvelles substances actives ;
- (iii) l'application du produit ;
- (iv) le transfert du produit.

Si la substance n'est pas active ou active moins longtemps, elle protège moins et moins longtemps la plante. Ainsi, l'action au niveau du point (ii) ne semble pas, en l'état actuel des connaissances, l'action la plus efficace à notre échelle de travail.

En ce qui concerne l'application du produit, elle est très liée au comportement des acteurs ainsi qu'à la capacité de prévoir les pluies afin de limiter les transferts tant que les substances sont très actives en évitant de traiter avant des précipitations ou lors de forts vents.

Nous nous intéressons dans notre projet au quatrième niveau. C'est effectivement à ce niveau qu'il semble le plus efficace d'agir. Toutefois, agir à ce niveau nécessite préalablement la compréhension des modalités de transfert voire de la rétention. En effet, les quantités non retenues et non infiltrées sont les quantités susceptibles d'être transférées.

2.2. L'objectif du projet

L'objectif du projet est de développer un outil opérationnel de prévision des quantités de pesticides transférés depuis de petites parcelles viticoles du bassin versant du Layon en fonction des apports et des spécificités géographiques.

Cet objectif passe par la réalisation de plusieurs étapes dont la première est la quantification des transferts de pesticides sur un petit bassin versant. Ceci est réalisé parallèlement à l'analyse des capacités du sol à retenir des pesticides afin de définir un premier bilan des pesticides dans le petit bassin versant. La deuxième est l'étude de la relation entre le bilan des pesticides et les transferts d'eau et de matière dans le bassin versant. Le développement de l'outil consiste lui en l'intégration des connaissances dans un Système d'Information Géographique pour aider à la prise de décision sur l'aménagement de petits bassins versants.

L'objectif du projet est donc tout d'abord de mettre en évidence l'intensité des pics de pesticides et sa relation avec l'hydrologie. Pourquoi les pics ? Parce que les pics représentent les plus fortes concentrations et sont donc, dans le cadre de paramètre déclassant, très importants pour la qualité des cours d'eau. Ils peuvent aussi être déterminants pour les compartiments vivants des cours d'eau. Aussi, l'étude des pics permet de voir s'il y a de fortes différences de comportements en fonction des molécules, notamment pour celles que l'on retrouve dans les eaux du Layon.

Après une présentation des modalités générales de transfert des pesticides, le présent rapport vise à illustrer pourquoi, indépendamment des quantités de pesticides appliquées, les caractéristiques physiques des sous bassins versants viticoles font effectivement de la vigne une culture à haut risque de transferts de pesticides. Les conclusions présentées ici sont extraites d'une étude financée par la Région Pays-de-la-Loire, le Département de Maine-et-Loire et l'Université d'Angers dans le cadre du Contrat Régional Bassin Versant Layon Aubance 2007-2009. L'étude a été menée sur un petit bassin versant viticole des Côteaux du Layon – Chaume sur la commune de Rochefort-sur-Loire. Après 3 années de mise en place de la station de mesures (annexe : rapport intermédiaire) et de l'acquisition des données topographiques indispensables à la modélisation, cette étude s'est focalisée sur le suivi des pics de pesticides lors des évènements pluvieux au cours de l'année hydrologique 2009. En effet, les pics de pesticides, alors qu'ils sont à l'origine des concentrations maximales dans l'environnement, sont très peu étudiés en raison de la difficulté de les intercepter à l'exutoire des petits bassins versants.

2.3. Devenir des pesticides dans les agrosystèmes

Lorsqu'un pesticide est appliqué, il doit logiquement atteindre sa cible. Cependant les pourcentages de substance active n'arrivant pas sur leurs cibles peuvent être très importants, en fonction du type de pesticide, de la technique d'application et du développement du couvert. Par exemple, en pulvérisation sur le feuillage, ces pourcentages peuvent atteindre 10 à 70% de pertes vers le sol et 30 à 50% vers l'air. Lors d'une fumigation du sol, 20 à 30% de pertes dans l'air peuvent se produire selon le bon respect ou non des règles d'application (Aubertot *et al.*, 2005). Les herbicides de pré-levée, appliqués directement sur sol nu, sont les plus incriminés dans les problèmes de contamination des eaux souterraines et de surface.

Dès leur arrivée au sol, les polluants organiques se distribuent dans les trois phases : solide, liquide ou gazeuse selon des constantes d'équilibre d'adsorption, de désorption et de volatilisation (Figure 1). Ces constantes sont caractéristiques de chaque produit, mais elles sont modifiées en fonction de conditions pédo-climatiques (Barriuso *et al.*, 1996). Pour la plupart des produits les phénomènes responsables de la présence du polluant dans la phase solide régulent les autres phénomènes. La compréhension des mécanismes impliqués dans le

devenir des polluants dans les sols est nécessaire pour essayer de prévoir les risques de contamination. Ces pesticides vont-ils être dégradés et disparaître plus ou moins totalement des sols ? Vont-ils être retenus plus ou moins longtemps dans les sols ? Ou alors, ces pesticides vont-ils être transportés dans l'air ou dans les eaux, constituant ainsi une source de contamination de l'environnement ?

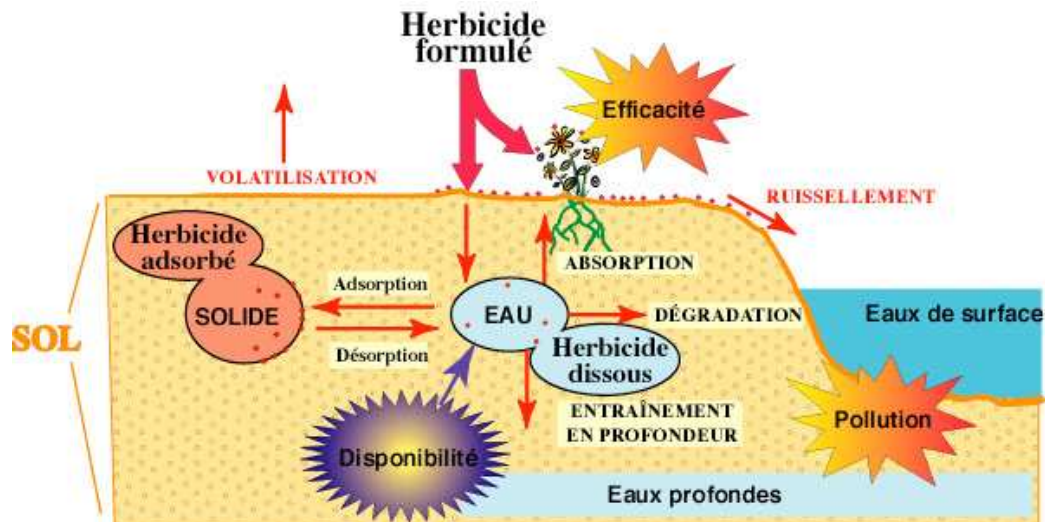


Figure 1 : devenir d'un pesticide sur une parcelle (Barriuso *et al.*, 1996)

La pollution par des pesticides et des polluants organiques est principalement perçue au travers de leur présence dans les eaux. Cependant, beaucoup de polluants transitent par les sols où leur comportement va conditionner la manifestation de leur caractère polluant. La réduction de leur impact environnemental nécessite de comprendre les processus auxquels ils sont soumis dans les sols, principalement les processus de rétention et stabilisation, ceux de transformation, ainsi que des phénomènes de transfert.

La plupart des polluants arrivent au sol où leur comportement va définir leur dispersion vers d'autres compartiments de l'environnement. Le sol occupe donc une position centrale dans la régulation des pollutions avec un double rôle d'épuration et de stockage des polluants. Il va pouvoir participer à leur élimination, ou diminuer ou retarder leurs impacts sur les différentes cibles.

La rétention des pesticides par les constituants des sols : adsorption

La rétention des pesticides par le sol est le résultat global d'un ensemble de phénomènes, impliquant des interactions avec les constituants organiques et minéraux des sols (Calvet *et al.*, 2005). Cette rétention par les sols est classiquement caractérisée à l'aide de coefficients de partage ou de distribution (K_d) du polluant entre la phase solide et liquide. Parmi les caractéristiques des sols, la teneur en matières organiques est le paramètre le mieux corrélé avec les coefficients d'adsorption (Barriuso et Calvet, 1992). Les processus de rétention des pesticides dans le sol réduisent leur mobilité et diminuent ainsi, au moins temporairement, leur transfert vers l'air ou l'eau. Cette rétention évolue néanmoins dans le temps et peut devenir à peu près irréversible jusqu'à créer des résidus liés, non extractibles, dont on ne connaît ni la nature chimique exacte, ni la capacité de libération ultérieure.

La dégradation des pesticides dans les sols : persistance des pesticides

Le processus de dégradation est un facteur de dépollution majeur des compartiments environnementaux contaminés par les pesticides, s'il aboutit toutefois à une minéralisation totale. La dégradation du polluant s'accompagne de l'apparition de métabolites, avec un changement de la structure chimique, provoquant des modifications de leur toxicité et de leur comportement dans les sols par rapport à celui de la molécule mère (Benoit 1994). Ces processus de dégradation dépendent de la stabilité chimique de la molécule et de facteurs abiotiques (température, humidité) et biologiques (microflore). Il existe une variabilité importante des vitesses de dégradation d'une molécule donnée, qui sont donc difficiles à prévoir avec précision.

La rétention par le sol et la persistance d'un pesticide sont les deux facteurs fondamentaux conditionnant le caractère polluant et/ou sa manifestation. Rétention et dégradation ne sont pas des phénomènes indépendants : la rétention conditionne la disponibilité des produits pour leur dégradation. En pratique, c'est le couple rétention-dégradation qui détermine la mobilité des substances.

Mobilisation des pesticides : transport par ruissellement, infiltration et volatilisation

La part du polluant la plus mobile est celle localisée dans les phases liquide et gazeuse. Elle constitue la fraction disponible pour être dégradée par les micro-organismes du sol et pour être entraînée par les eaux, à l'origine de leur contamination. D'une manière générale, l'augmentation de la rétention des polluants sur la phase solide du sol diminue les risques de dispersion. La compréhension de l'ensemble des phénomènes impliqués dans le devenir et la circulation des polluants organiques dans les sols est la base de la prévision des risques de contamination.

Le ruissellement se produit lorsque les précipitations dépassent la capacité d'infiltration du sol. Ce phénomène est en grande partie responsable du départ des produits vers les eaux superficielles. Il est lié à la conjonction de plusieurs facteurs favorables à sa mise en place tels que la topographie, l'intensité des précipitations, la présence d'une nappe phréatique superficielle empêchant l'infiltration, la nature et la structure du sol, la nature du couvert végétal et l'intervalle de temps qui sépare l'application du pesticide de la première pluie. Le ruissellement est un processus particulièrement épisodique et aléatoire et le déplacement des pesticides par ruissellement peut s'opérer soit en solution, soit par l'intermédiaire des matières en suspension dans l'eau (Dur *et al.*, 1998).

Le transfert vertical des produits phytosanitaires induit les quantités de produits susceptibles de migrer dans les horizons profonds du sol et d'atteindre la nappe phréatique. Il dépend autant de la nature chimique des composés que des propriétés physico-chimiques des sols. Le risque de contamination des eaux souterraines est essentiellement lié au régime pluviométrique, à l'épaisseur de la zone non saturée des sols, aux interactions nappes-rivières et à la nature des écoulements à travers le sol et le sous-sol.

La volatilisation est le passage du pesticide du sol, de l'eau ou des végétaux vers l'atmosphère. Ce processus dépend de la tension de vapeur du produit, de la température, des phénomènes d'adsorption et du renouvellement de l'air au niveau de la surface du sol. Ce processus n'acquiert une véritable importance que lorsque le produit présente une tension de vapeur élevée et une faible solubilité. De nombreux travaux expérimentaux ont étudié les transferts atmosphériques qui ont lieu pendant les applications par pulvérisation, nommés *dérive*. Les facteurs impliqués sont identifiés (conditions météorologiques, modes d'application ...).

La contamination des eaux diffère suivant la voie d'écoulement : elle est en général maximale, en termes de concentration instantanée en pesticides, pour le ruissellement, moyenne pour le drainage artificiel des sols, et moyenne à faible pour la lixiviation. Les entraînements de la plupart des pesticides lors des phénomènes de ruissellement et d'érosion se font en solution, le transport particulaire n'étant important que pour les pesticides les plus retenus (hydrophobes ou peu solubles dans l'eau). Dans la plupart des cas, la réduction de l'érosion n'aura que peu d'effets sur ces entraînements et il est donc pertinent de chercher à réduire les flux de ruissellement. Le risque maximal de contamination des eaux de surface correspond aux fortes averses qui se produisent peu de temps après l'application ou l'arrivée du produit au sol, c'est-à-dire quand la disponibilité de la substance est maximale dans le sol et que les états de surface du sol sont potentiellement dégradés ; les pertes durant ces quelques événements peuvent constituer la majorité de la contamination annuelle.

Les voies de circulation de l'eau et les quantités de flux impliquées, entre la parcelle agricole et le bassin versant sont très diverses et variables d'un hydrosystème à un autre. La contamination des eaux de surface n'est pas uniquement due aux processus de ruissellement, et celle de la contamination des eaux de nappes, superficielles ou souterraines, aux seuls processus de percolation. Il existe en effet des échanges entre ces différentes voies de transfert. Dans le site de la présente étude, en raison de la géologie et des molécules utilisées qui sont peu volatiles, l'hypothèse est faite que les transferts ont lieu majoritairement lors du ruissellement.

3. Matériel et méthodes

3.1. Choix du site d'étude

Après plusieurs retards exposés dans le rapport intermédiaire de 2008, le bassin versant retenu a été choisi en fonction de ses caractéristiques topographiques, de sa taille, de sa forme et surtout de la coopération des viticulteurs propriétaires des parcelles qui composent le bassin versant. En effet, les deux viticulteurs du bassin versant ont non seulement répondu à tous nos besoins de transparence sur les traitements de leurs vignes mais se sont également montrés particulièrement intéressés par la problématique de l'étude.

3.2. Délimitation du bassin versant

Il existe plusieurs méthodes de délimitation. Il a donc fallu tester les différentes méthodes accessibles et retenir la plus appropriée aux demandes de l'étude qui nécessite cette information. L'utilisation des courbes de niveaux d'une carte topographique au 1/25000 est la méthode la plus couramment utilisée car la plus rapide et la moins coûteuse. Toutefois, l'hétérogénéité topographique du site d'étude non représentée sur la carte topographique a nécessité de faire appel à d'autres techniques beaucoup plus précises.

3.2.1 Topographie

En fonction du matériel utilisé pour topographier le bassin versant, la précision obtenue ne sera pas la même. L'utilisation d'une carte IGN (Institut Géographique National : 1523 O, série bleue, VALANJOU, 1 : 25000) et notamment des courbes de niveau qui y sont inscrites, permet de voir et de comprendre à l'échelle régionale la topographie de la zone étudiée et renseigne assez bien sur les limites supposées du bassin versant. La digitalisation des courbes de niveau de la carte IGN est couramment utilisée pour créer une base de données altimétriques, dans le but de créer un MNT (Modèle Numérique de Terrain). La carte utilisée décrit des courbes de niveau d'une équidistance de 5 m, mais les variations d'altitudes étant

beaucoup plus locales sur le site d'étude, la définition n'est ainsi pas suffisante pour décrire avec précision la topographie, le bassin versant étant trop petit.

L'utilisation du Théodolite électronique (Figure 2) permet de renseigner sur cette topographie avec précision. Le théodolite électronique utilisé est une station totale Nikon NPL 332. De part la rotation du théodolite sur un cercle vertical et horizontal délimité en grades, celui-ci permet de calculer, à partir d'une station géoréférencée, les angles verticaux et horizontaux, ainsi que, avec une visée laser, la distance entre les points mesurés et l'appareil. La visée peut se faire à l'aide d'une mire contenant un prisme et réfléchissant le laser vers l'appareil. La précision théorique des mesures est de l'ordre du millimètre. Ce type de station totale est très bien adapté pour les opérations topographiques d'implantation et de levé de détail, ce qui est le cas ici.



Figure 2 : Le théodolite électronique mis en station, soutenu par son trépied. Source : Romain Vallée, 2009.

Le GPS (Global Positioning System) est utilisé à la première mise en station du théodolite pour géoréférencer les deux stations initiales, afin d'orienter le théodolite et ainsi permettre les calculs d'angles. Le GPS utilisé est un Garmin. Les coordonnées sont prises en UTM fuseau 30 (Universal Transverse Mercator 30 N). Ce GPS est relativement simple d'utilisation, mais ne permet une précision que de l'ordre de la dizaine de mètres.

Mise en station

Chaque mise en station nécessite une visée arrière sur une station déjà connue. La station 1 se nomme S1, la 2 S0, la 3 S3, la 4 S41, la 5 S5 et enfin la 6 S6. Le théodolite enregistre par la suite toutes les données nécessaires aux calculs de coordonnées des points mesurés (nom de la station puis des coordonnées), HI (hauteur instrumentale qui varie à toutes les nouvelles mise en station), HP (hauteur prisme défini comme étant de 2,00 m), AH (angle horizontal), AV (angle vertical), DI (distance mesurée) qui sont par la suite faciles à retrouver (Figure 3).

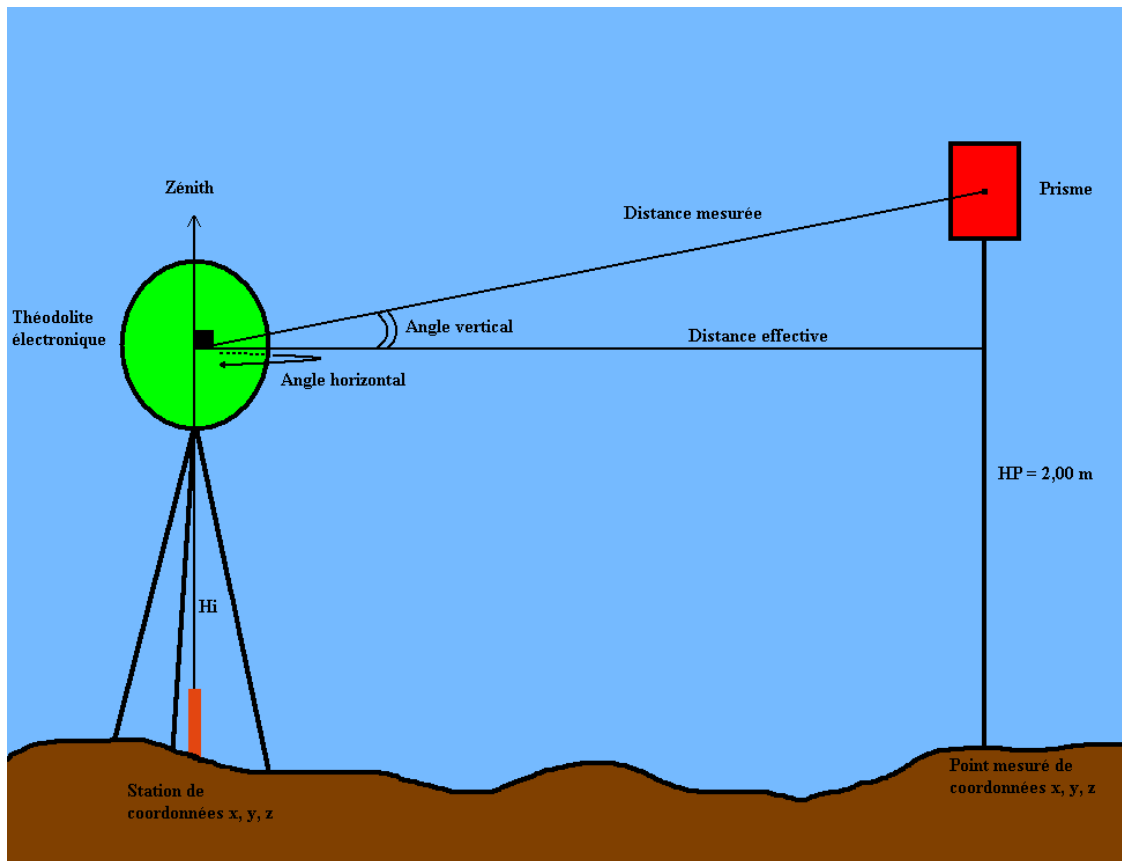


Figure 3 : Schéma représentatif des mesures effectuées par le Théodolite électronique et des valeurs utiles aux calculs. Source : Christophe Baudry, 2009

Levés de points

Dans une parcelle viticole, les rangs de vigne ne nous permettent pas de nous déplacer facilement sur la zone d'étude. Le maillage pour la localisation des levés est donc calé sur les rangs de vigne. La précision spatiale attendue d'une information d'altitude pour 30 m² correspond à environ 1 point tous les 5 mètres. Or les piquets le long des rangs de vigne sont régulièrement espacés de 7m (Figure 4). Nous nous sommes donc basés sur les rangs de vignes. Tous les bouts de rang sont également levés afin de bien visualiser les parcelles, ainsi que les chemins et fossés car ils constituent des zones où l'écoulement de l'eau y est fort. De plus, le pluviomètre, la cabane et le canal Venturi ont été levés.

Ces données sources permettent ensuite de calculer les coordonnées x, y et z en passant par la variation d'angle vertical, horizontale et la distance effective entre la station et le point mesuré. La campagne au théodolite a permis de lever 2083 points utiles.

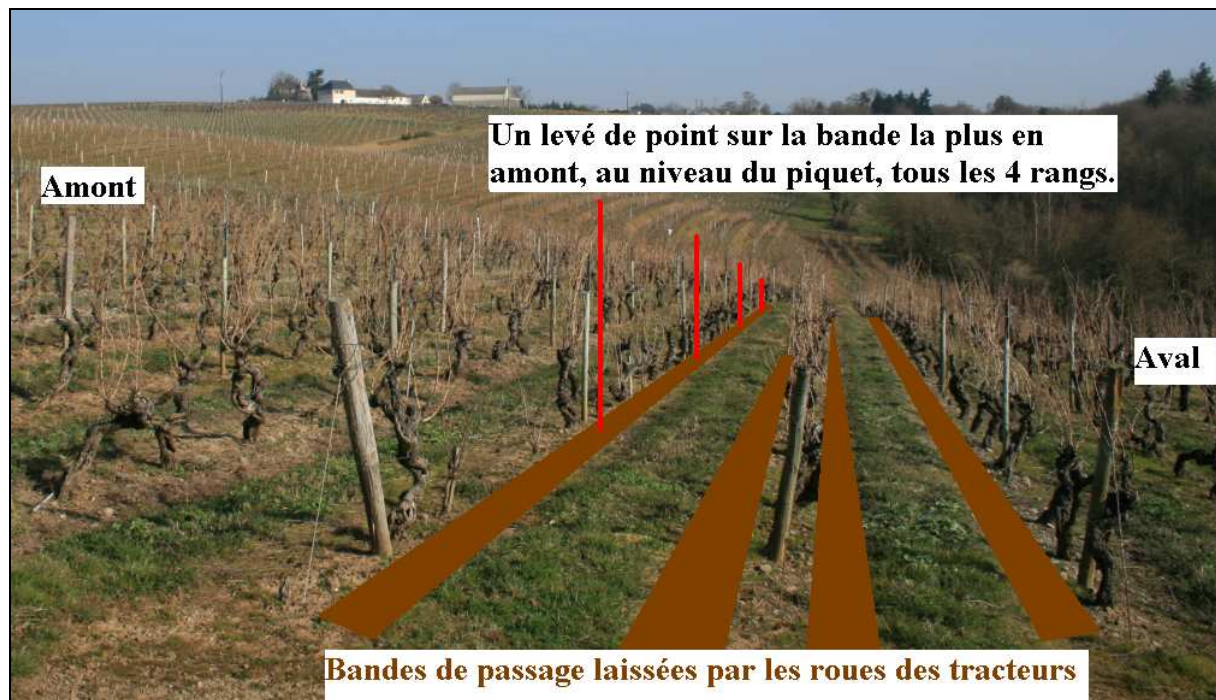


Figure 4: Représentation des levés de points courants effectués au sein des rangs. Source: Romain Vallée, 2009.

3.2.2 Modèle Numérique de Terrain

Le Modèle Numérique de Terrain (MNT) est le résultat d'une interpolation spatiale de données ponctuelles d'altitude issues d'une étude topographique. L'interpolation est un procédé permettant d'estimer les valeurs et les propriétés de points non échantillonnés, quel que soit leur emplacement dans un secteur, et ce de part des observations existantes (levé de point dans ce cas). Dans les Systèmes d'Information Géographique (SIG), l'interpolation aide à mettre des données de points et de secteurs sur un cadre spatial commun pour une meilleure analyse.

Le MNT peut se présenter sous différentes formes. Une des méthodes de représentation du terrain est le TIN (Triangulated Irregular Network, Figure 5). Cette méthode utilise les coordonnées X, Y et Z des points échantillonnés afin de représenter la surface étudiée en trois dimensions, sachant que chaque sommet de triangle correspond aux coordonnées x et y et surtout à la valeur d'altitude z.

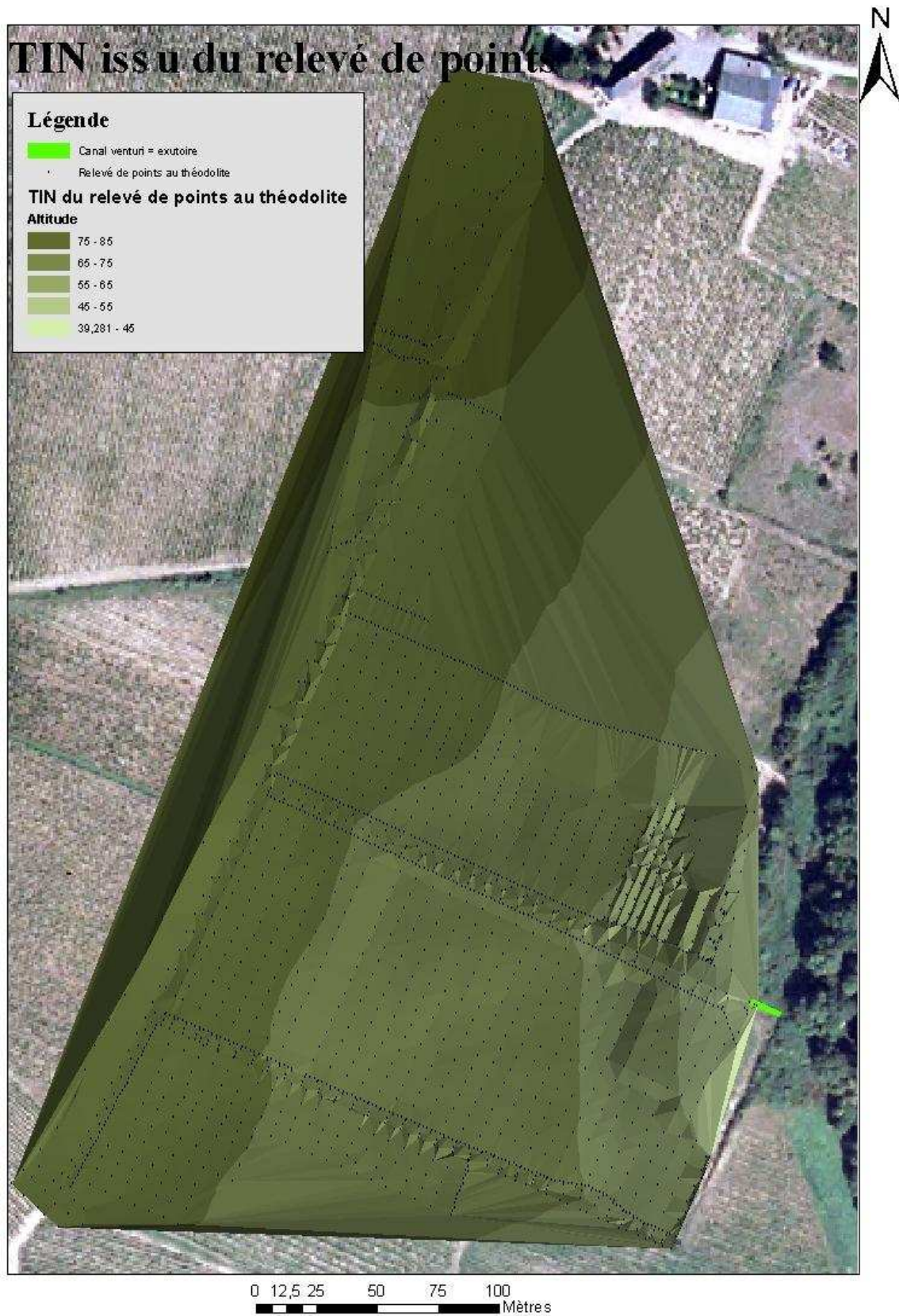


Figure 5 : Carte représentant les 2083 points levés, le TIN issu de ce levé de points et le canal Venturi.

3.2.3 Validation du MNT

Pour valider le MNT et donc le bassin versant délimité, il est nécessaire de retourner sur le terrain pour observer le chemin emprunté par les eaux ruisselées. Lorsqu'une pluie se déclare et est assez intense pour provoquer le ruissellement sur les parcelles, un message d'alerte est envoyé. Ce message est envoyé par un modem présent sur le site. Le modem envoie un message lorsque le pluviomètre ou le logosens relève un taux de précipitation ou un niveau d'eau dans le canal suffisant. Un véhicule est nécessaire pour se rendre rapidement sur le terrain, afin d'observer le chemin emprunté par les eaux ruisselées et valider ou infirmer les limites du bassin versant topographique déterminé par l'analyse de la topographie.

3.2.4 Délimitation du Bassin Versant

L'outil 3D analyst permet de créer un TIN, méthode de création de MNT la plus appropriée. L'outil 3D analyst permet aussi de dessiner les isolignes (courbes de niveau) du TIN obtenu. Il est alors possible de délimiter de manière visuelle le bassin versant étudié en considérant que l'exutoire est l'entrée du canal d'approche. Il faut ainsi faire passer les limites du bassin versant par les lignes de crête menant à cet exutoire, c'est-à-dire perpendiculairement à l'endroit de plus forte courbure des courbes de niveau. Cette méthode est généralement assez précise, mais l'est de moins en moins lorsque les variations d'altitude se font tout doucement. En effet, il est alors difficile de distinguer la zone de plus forte courbure et donc la ligne de crête. C'est généralement le cas lorsque l'on travaille sur de petites surfaces, où les variations sont trop faibles.

Une autre méthode est l'utilisation d'Arc Hydrologie, et permet ainsi de mieux visualiser le bassin versant de part divers outils. Trois étapes sont nécessaires avant l'obtention des délimitations de bassins versants. A partir du raster de surface issu de la rasterisation du TIN, la direction de flux doit être calculée. Cette fonction se sert d'une surface comme entrée et génère un raster représentant la direction du flux sortant de chaque cellule (Figure 6).

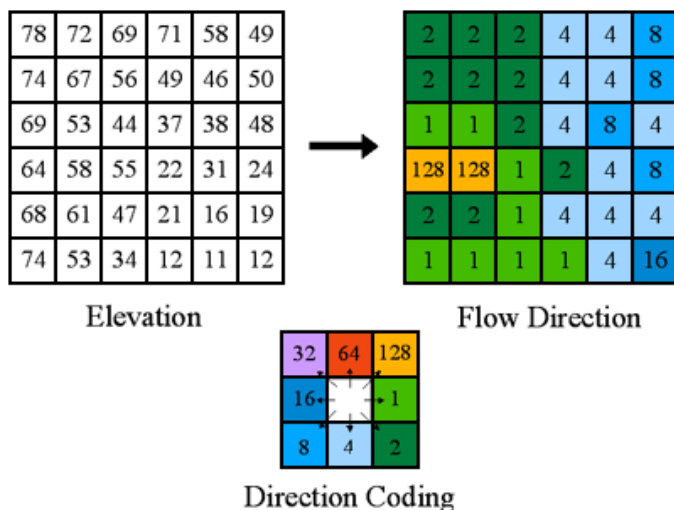


Figure 6 : Schéma représentatif du principe de direction de flux entre pixels d'une surface raster. Source : ESRI, 2008.

Il y a huit directions valides en sortie, relatives aux huit cellules adjacentes dans lesquelles le flux peut circuler. Cette méthode, généralement appelée "modèle de flux à huit directions (D8)", repose sur l'approche présentée par Jensen et Domingue (1988). La direction du flux est déterminée en recherchant la direction de la pente maximale de chaque cellule, et donc dirige le flux vers la cellule adjacente de plus basse altitude.

Pente maximale = variation de la valeur z / distance = (Z2 – Z1) / D

La distance est déterminée entre le centroïde¹ des cellules qui est le centre des pixels² pour du raster. Par conséquent, si la taille de cellule est 1, la distance entre les deux cellules orthogonales est 1 et la distance entre deux cellules diagonales est 1,414216, soit la racine carrée de deux (Théorème de Pythagore, **Figure 7**). Si la pente maximale vers plusieurs cellules est la même, le voisinage est agrandi jusqu'à ce que la pente maximale soit trouvée. Lorsqu'une direction de descente la plus raide est trouvée, la cellule en sortie est codée avec la valeur représentant cette direction (ESRI 2008a).

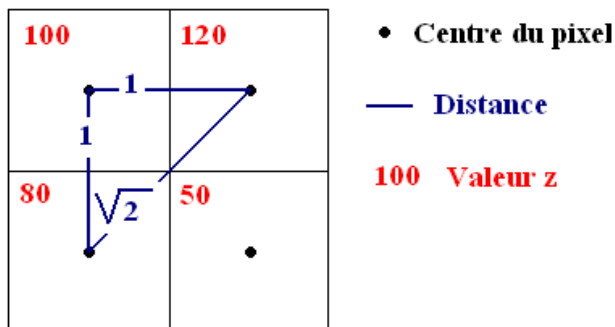


Figure 7 : Application du théorème de Pythagore aux centroïdes des pixels.

La seconde étape consiste à utiliser la fonction d'accumulation de flux. Cette fonction calcule les flux accumulés comme étant le poids cumulé de toutes les cellules s'écoulant dans chaque cellule en pente descendante du raster en sortie. Si aucun raster de poids n'est fourni, une valeur de poids de 1 est appliquée à chacune des cellules, et la valeur des cellules du raster en sortie correspond au nombre de cellules qui s'écoulent vers chaque cellule (ESRI 2008b) (Figure 8).

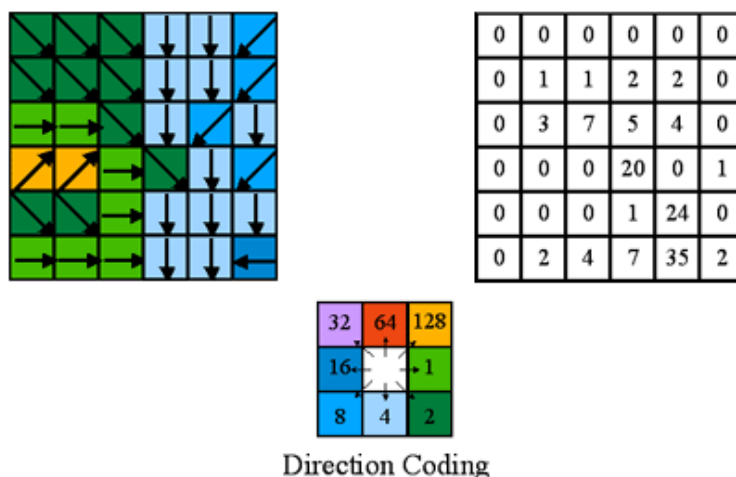


Figure 8 : Schéma représentatif du principe d'accumulation de flux entre pixels d'une surface raster. Source : ESRI, 2008.

¹ Centre du cercle dans lequel s'inscrit le polygone.

² Un pixel est le plus petit élément homogène d'une matrice pixels qui compose un raster. Pixel vient de *picture element*.

Ainsi les valeurs élevées, c'est à dire où le flux le plus important circule, sont considérées comme des zones de concentration et déterminent le réseau hydrographique (le thalweg), qui peut être visualisé pour aider à la délimitation du bassin versant. Pour aider à délimiter le bassin versant, seuls les flux fortement accumulés sont pris en compte, correspondant aux chemins privilégiés de l'eau. Ce chemin est calculé de manière informatique et peut laisser entrevoir des différences avec les observations du terrain.

La dernière étape consiste à délimiter le bassin versant, zone dont tous les flux sont captés à l'exutoire, c'est-à-dire au début du canal d'approche.

Les calculs de la pente en pourcentage et de la superficie du bassin versant topographique peuvent alors être réalisés avec 3D Analyst.

3.3. La station de mesures

La station de mesures est composée :

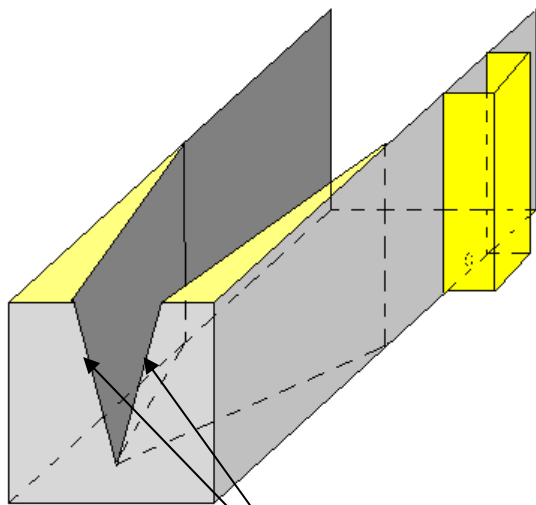
- d'un canal jaugeur,
- d'un canal d'approche,
- d'un limnimètre à pression,
- d'un pluviomètre à augets basculeurs,
- de deux préleveurs automatiques,
- d'une station d'acquisition,
- d'un logiciel de traitement de données,
- d'une cabane de protection de la station d'acquisition et de la mise sous pression du limnimètre.

3.3.1 Canal jaugeur de type Venturi

Le canal jaugeur Venturi est situé à l'exutoire du bassin versant, point de topographie le plus bas où se concentrent les eaux de ruissellement. L'objectif de ce canal est de permettre d'établir une estimation du débit en fonction d'une hauteur d'eau dans le canal : $Q=f(H)$. Un Venturi comporte une contraction latérale (Figure 9) de la section d'écoulement permettant d'accentuer le niveau d'eau. Le dimensionnement a été réalisé à l'aide du logiciel WinFlume, disponible en ligne³.

Ce canal est parfaitement horizontal dans les 2 directions (longueur, largeur). Le régime d'eau en amont doit être de type fluvial tandis que l'écoulement en aval doit être complètement libre pour ne pas biaiser les mesures. Le débit est calculé selon une équation mathématique qui lie la hauteur d'eau et le débit. On appelle cette relation la courbe de tarage (Figure 10).

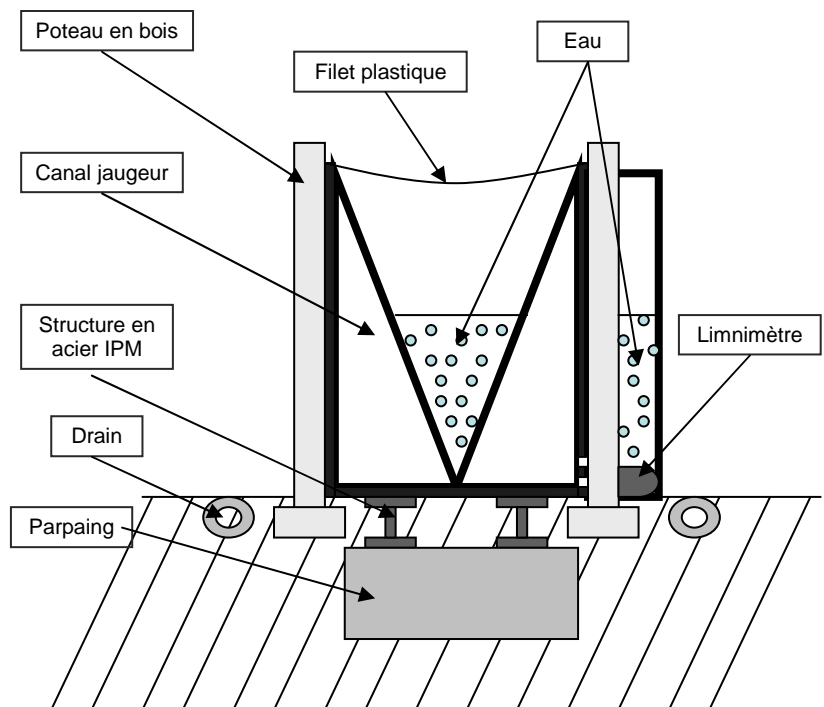
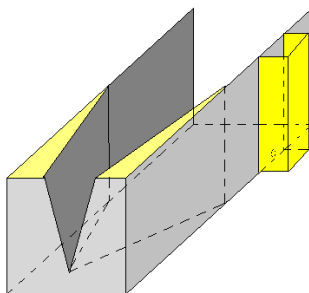
³ www.usbr.gov/wrrl/winflume/



Contraction Latérale

Figure 9 : canal jaugeur de type Venturi installé sur le site d'étude

Coupe schématique du canal jaugeur



Réalisation : Stéphane Sourice

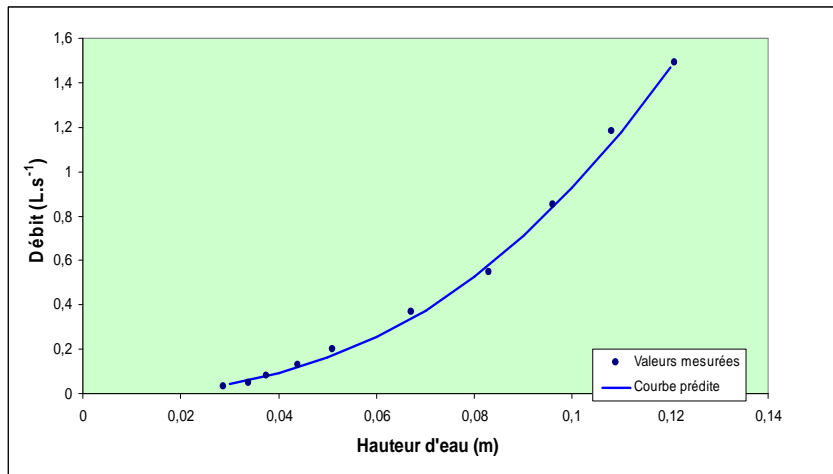


Figure 10 : Courbe de tarage du bassin versant

3.3.2 Canal d'approche

Le canal d'approche sert à tranquilliser le débit en amont du dispositif de mesure et à faire passer le régime de torrentiel à fluvial, condition indispensable à la mesure du débit à l'aide d'un canal jaugeur. D'une longueur de 15 m, ce canal est rectangulaire, à parois lisses (PVC) et a été doté de deux grilles placées en travers du flux d'eau de 15 m de long et un dispositif de « cassage » de vague par des flotteurs dans le canal.

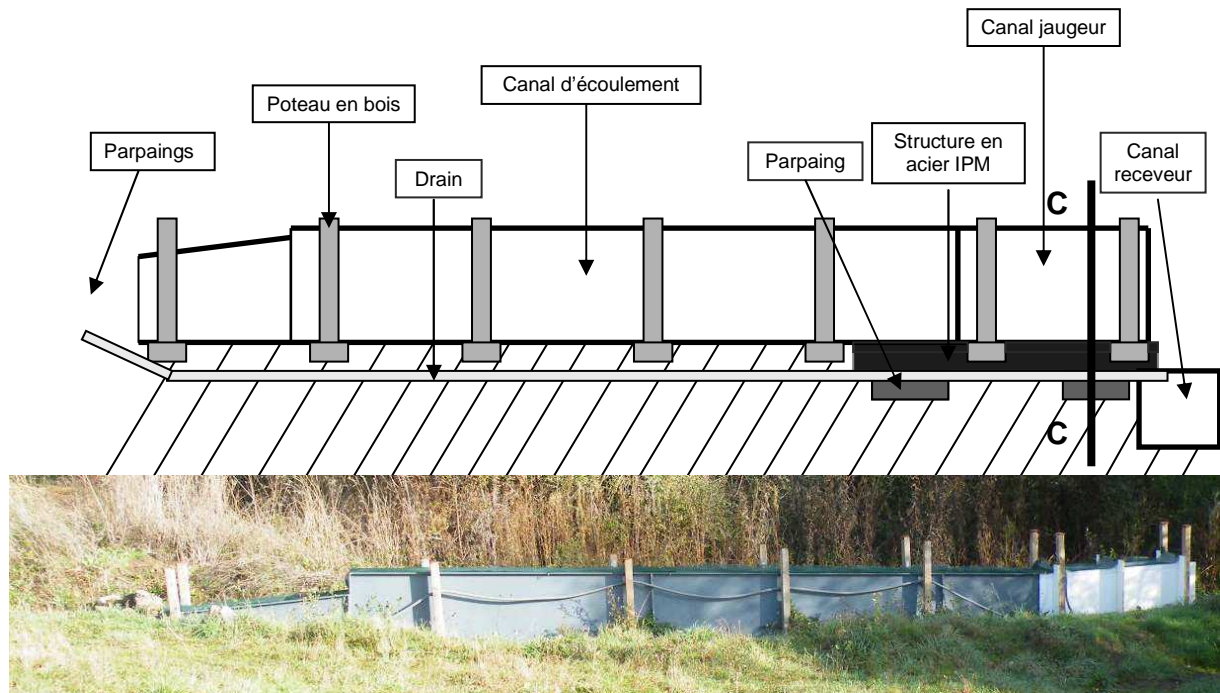


Le canal récepteur est positionné en bas du bassin viticole au niveau de sa rupture de pente.

Sa longueur permet de passer d'un écoulement torrentiel à un écoulement **fluvial**.

Figure 11 : Station de mesures sur le site d'étude

Plan schématique de l'installation des canaux, d'écoulement, jaugeur et receveur



Réalisation : Stéphane Sourice

3.3.3 Limnimètre à pression

La mesure des hauteurs d'eau est réalisée par un limnimètre à pression encore appelé « bulle à bulle ». La mesure des variations de pression causées par les changements de niveau d'eau permet, selon une courbe d'étalonnage, d'en déduire la hauteur d'eau. Cet appareil comprend un compresseur à piston compact, un dispositif de contrôle de pression, un tube immergé relié à une production d'air sous pression et de l'autre à une poire permettant de maintenir le petit tube au sol. Un débit d'air constant sous pression est envoyé au fond du canal. L'appareil mesure la pression de l'air dans le tube qui est proportionnelle à la hauteur d'eau du canal. Le tube doit être placé dans le puits de « tranquillisation » placé sur un côté du canal Venturi (Figure 12). Les hauteurs sont exprimées en mètre.



Le LIMNIMETRE ou bulle à bulle est un capteur de pression qui nous permet de mesurer les niveaux d'eau toutes les 30 secondes. Il est placé dans un réservoir latéral relié au Venturi

La hauteur d'eau mesurée permet d'obtenir le débit à partir de la courbe de tarage du Venturi.

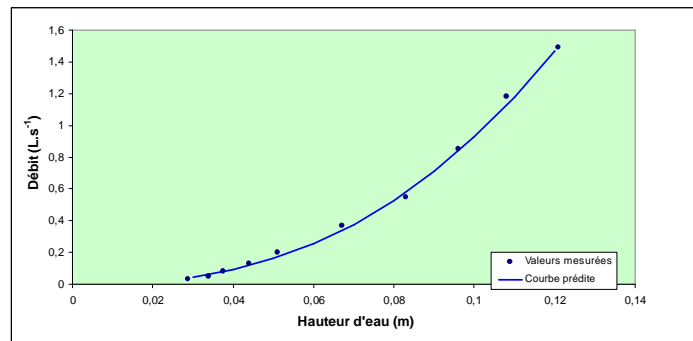
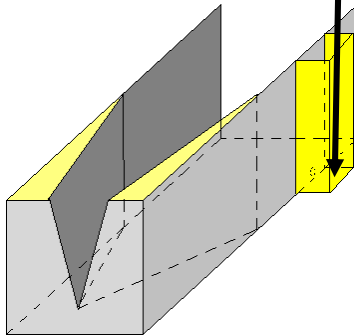


Figure 12 : Représentation schématique de la mesure de la hauteur d'eau

3.3.4 Pluviomètre à augets basculeurs

Dans un pluviomètre à augets, les précipitations ne s'écoulent pas directement dans un récipient collecteur mais passent d'abord dans un auget qui permet l'enregistrement automatique du volume de précipitations (un auget = 20 cm³ soit 20 mL) qui peut aussi être exprimée en lame d'eau puisque l'on connaît la section de réception (le cône = 1000 cm²). Chaque basculement des augets équivaut à une hauteur d'eau précipitée de 0,2mm. La précision est donc de 0,2 mm. Chaque fois qu'un auget se remplit cela provoque une impulsion électrique dirigée vers la station d'acquisition. La somme des impulsions donne la hauteur d'eau précipitée en fonction d'une durée.



Figure 13 et Figure 14 : pluviomètre à augets basculeurs

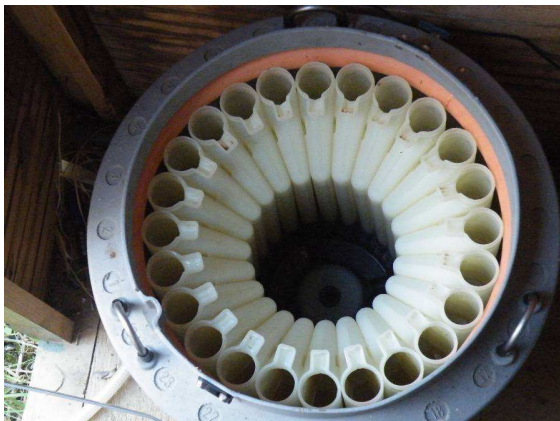
3.3.5 Préleveur automatique

Le préleveur d'échantillons utilisé est un Xian 1000. Il est conçu pour prélever des échantillons à partir d'écoulement de surface en utilisant un système de pompe à vide. Le préleveur est constitué de deux unités principales :

- une unité d'échantillonnage : constituée d'une chambre de prélèvement en verre, d'un programmateur, d'une batterie, d'un tuyau d'aspiration et d'un tuyau d'évacuation. L'eau est envoyée vers une seconde unité ;
- une unité de stockage : elle est composée de 24 flacons d'un demi-litre.



Le préleveur automatique nous permet d'échantillonner, toutes les 2 mn, 24 prélèvements d'eau à partir d'une alerte déclenchée pour une variation d'un seuil de 2 cm de hauteur d'eau dans le Venturi.



Un tuyau, relié au préleveur automatique, et placé en bas du canal receveur nous permet, par dépression, de prélever les échantillons d'eau.

Les prélèvements auront lieu dans un bac de récupération situé en aval du canal Venturi. En effet, les prélèvements ne peuvent pas avoir lieu dans le canal d'approche car ils peuvent causer de brutales variations de niveau d'eau et donc générer des erreurs d'estimation du débit.

3.3.6 Station d'acquisition de données

Le système d'acquisition et de transmission de données est le Logosens, spécialement conçu pour les domaines de l'hydrologie, la météorologie et le suivi de variables environnementales (Figure 15). Il dispose de :

- 5 voies d'alimentation = sortie pour les capteurs (S-W),
- 8 voies d'entrée, permettant le raccordement de différents capteurs (A-H),
- 1 interface optique, permettant de communiquer avec un ordinateur portable, afin de le paramétrer et de récupérer les données,
- 1 jog-shuttle, permettant de naviguer dans le menu du Logosens. Ses fonctions principales sont l'acquisition, la mémorisation, le traitement et la transmission des données hydro-météorologiques. Dans notre étude le Logosens est relié au pluviomètre, au limnimètre et au

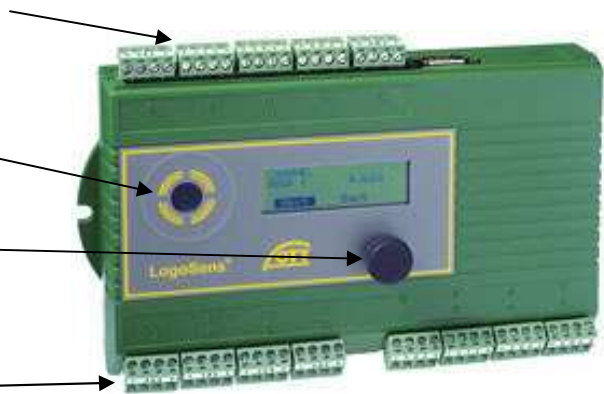
préleveur. Son rôle est d'enregistrer les données de ces différents capteurs pour ensuite les traiter. C'est également par cette station d'acquisition que sont déclenchés les appareils de mesures comme par exemple le préleveur en fonction de la variation de la hauteur d'eau.

Borniers d'alimentations et de sorties

Interface optique

Jogshuttle

Borniers d'entrées



Le LOGOSENS nous permet d'enregistrer des données issues du pluviomètre (toutes les 1 mn) et les hauteurs d'eau dans le Venturi (toutes les 30 secondes)

Figure 15 : boîtier d'acquisition de données (Logosens)

3.3.7 Système d'alerte

Un modem lié à un abonnement GSM data *only* permet d'être appelé lorsque le système est déclenché par des précipitations ou un début d'écoulement.

Par ailleurs, une convention avec Météo-France nous permet de bénéficier des prévisions de précipitations à 36h et selon une intensité de 1 à 3 mm.

Ceci nous permet d'être prévenus lors du déclenchement du préleveur lors d'une crue. Le déclenchement du préleveur a été paramétré en fonction de la différence de hauteur d'eau dans le Venturi. Le préleveur ayant 24 échantillons et sachant qu'il faut 2 minutes pour qu'un échantillon soit pris (nous avons utilisé le pas de temps minimum entre deux prélèvements pour suivre les pics lors la montée de crue), nous disposons de 48 minutes pour nous rendre sur le site et échantillonner la décrue manuellement.



Un modem relié au Logosens nous prévient dès qu'un cycle de prélèvement automatique commence. Le cycle dure 48 mn, ce qui permet aux personnes alertées d'arriver sur le site afin d'effectuer les prélèvements d'eau complémentaires manuellement.



Un lecteur infrarouge permet de récupérer toutes les données du Logosens qui sont traitées et exploitées par un logiciel HYDRAS.

Figure 16 : Localisation du modem

3.3.8 La cabane

Une cabane sécurisée de 3m² protège la station d'acquisition, le préleveur automatique et le système de mise sous pression du limnimètre, ainsi que le matériel de prélèvement et d'entretien de la station. Elle permet également de stocker les flacons nécessaires à l'échantillonnage.

Un poster, placé sur le côté de la cabane, permet au public de connaître les objectifs de l'étude et d'en identifier les acteurs et les financeurs.

3.3.9 Maintenance de la station

3.3.9.1 Hors périodes d'échantillonnage

Pendant ces périodes, la station d'acquisition continue à mesurer la pluie et la hauteur d'eau par l'enregistrement des données du pluviomètre et du limnimètre. La batterie permettant ce fonctionnement doit être changée tous les quinze jours. Nous profitons de ces visites pour relever les données et vérifier le bon fonctionnement de la station.

Ces visites sont aussi l'occasion de vérifier la propreté des canaux et tout particulièrement de vérifier si la pointe du canal jaugeur (le « V ») n'est pas encombrée par des débris entraînés par les écoulements ou colmatée par des dépôts de sédiments très fins. En effet, toute épaisseur ou encombrement peut modifier l'écoulement et changer significativement la relation entre hauteur d'eau et débit.

Des visites doivent aussi se situer en dehors de ces périodes régulières, car après de fortes précipitations les sédiments et les différents débris, malgré la présence dans le canal d'approche de deux filtres à maillages différents, encombrant l'ensemble du dispositif et perturbent ainsi les données de hauteurs d'eau.

3.3.9.2 Pendant les périodes d'échantillonnage

La fréquence des déplacements de maintenance est beaucoup plus importante car il faut s'assurer que tout fonctionne, notamment le système d'alerte et le préleveur automatique dont le déclenchement semble très sensible aux faux contacts. Par ailleurs, la difficulté de prévoir l'averse et donc la crue a nécessité une surveillance et une présence importante sur le terrain, notamment pour les premières crues où le préleveur automatique ne se déclenchait pas avec la variation de la hauteur d'eau. Ceci explique pourquoi pour les premières crues échantillonnées nous ne disposons pas de la montée de crue qui s'explique par le temps pour gagner le terrain et échantillonner manuellement (remplissage des flacons à la sortie du « V » du Venturi).

Egalement, nous étions en très forte vigilance sur le terrain lorsque les traitements viticoles venaient d'être réalisés et que nous souhaitions absolument échantillonner les crues qui survenaient juste après les traitements.

Lorsque le préleveur fonctionnait normalement à l'issue d'une nouvelle maintenance, il se déclenchait suite à une montée des eaux supérieure à 3 cm en un pas de temps très court. Le préleveur automatique étant de 24 échantillons et sachant que nous avons paramétré l'échantillonneur toutes les 2 minutes pour suivre la montée de crue, nous disposions de 48 minutes pour nous rendre sur le site et échantillonner la décrue manuellement.

Les crues échantillonnées ont été choisies non seulement en fonction du budget alloué aux analyses pour ce qui est de leur nombre mais aussi et surtout en fonction de leurs caractéristiques, de leur représentativité par rapport aux autres crues échantillonnées, de la durée qui séparait cette crue des traitements et du bon fonctionnement de la station de mesures. En effet, l'échantillonnage ne peut pas être interprété sans un bon fonctionnement des mesures hydrologiques et serait inutile dans le cadre de notre projet de modélisation des transferts en fonction des précipitations.

Crue échantillonnée ou non, nous devons systématiquement retourner sur le site après le déclenchement du préleveur automatique pour le vider, le réamorcer et nettoyer l'ensemble de la station et notamment le canal. Il nous est arrivé de nous déplacer plus de trois fois sur le site dans une même journée sans pour autant analyser les échantillons collectés.

Tous les flacons ont été congelés au GIRPA immédiatement après l'échantillonnage et analysés lors de campagnes d'analyse.



Figure 17 : Le canal d'approche et la cabane de la station hydrologique qui comporte un poster d'explication de l'étude réalisée et des principaux financeurs.

3.4. Traitement des données hydrologiques

Les valeurs de débits théoriques calculées peuvent être modélisées à l'aide d'Excel, sous la forme $f(x)=a \times x^b$, ce qui donne $y = 319,7x^{2,538}$ où tous les points sont sur la courbe. En appliquant ce type de modèle aux dix points de tarages mesurés sur le terrain, l'équation obtenue est la suivante :

$$y = 421,9x^{2,636}$$

avec un coefficient de détermination de 0,991 ce qui est très correct pour ce type d'étalonnage. Les valeurs prédites sont donc cohérentes avec la réalité, ce qui permet d'utiliser l'équation pour convertir les hauteurs d'eau enregistrées par le Logosens en débit.

Il y a *a priori* une relation étroite entre le débit d'eau et le transfert de pesticides lors d'un épisode de pluie. Les trois types de résultats que nous présentons ici visent à mieux caractériser le fonctionnement hydrologique du bassin versant. Il s'agit *i)* de l'analyse du coefficient de ruissellement pour chaque épisode de crue enregistré ; *ii)* du calcul de la masse de pesticide exportée ; *iii)* de la simulation du débit à partir de la pluie enregistrée.

3.4.1 Calcul des coefficients de ruissellement

Six épisodes de pluie ont fait l'objet d'une analyse couplée hydrologie et pesticides et calcul du coefficient de ruissellement. Il s'agit de ceux qui sont survenus les 15 avril, 16 avril, 28 avril, 13 mai, 17 septembre et 20 octobre. Pour toutes ces dates, on connaît parfaitement l'hyétogramme (enregistrement de la pluie en fonction du temps) et l'hydrogramme (enregistrement du débit en fonction du temps). L'exemple de l'hyétogramme du 13 mai est donné en Figure 18. Des exemples d'hydrogrammes sont donnés avec les résultats.

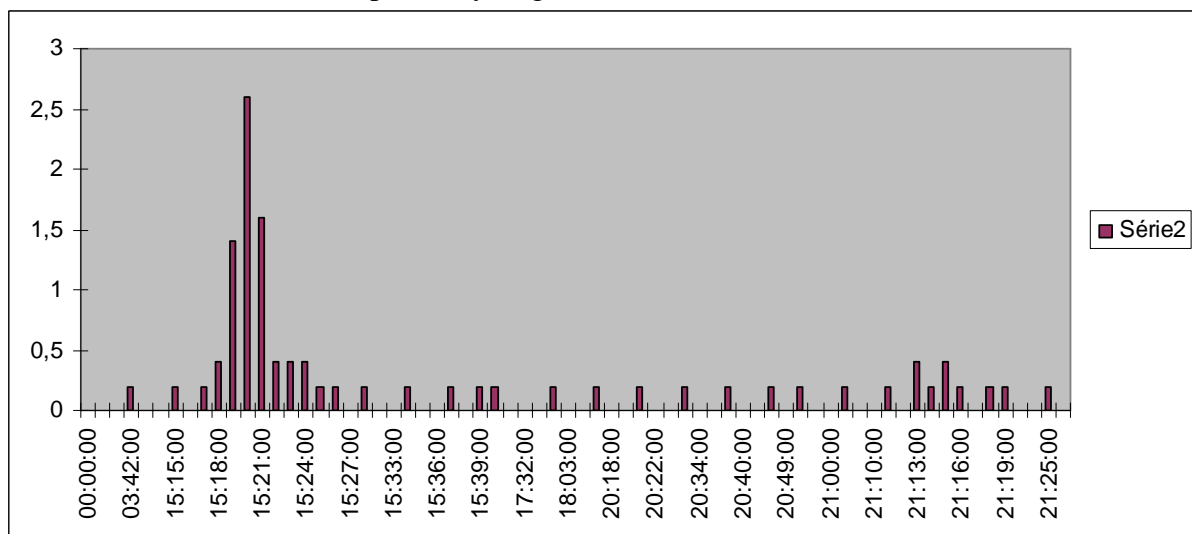


Figure 18: hyétogramme de l'épisode du 13 mai 2009

3.4.2 Modélisation du débit à partir de la pluie enregistrée

Nous n'avons pas à ce jour des connaissances assez fines sur le cycle adsorption/désorption des molécules sur les particules du sol pour pouvoir envisager une simulation en temps réel, *a fortiori* une prévision, des pics de pesticides exportés.

Avant de prendre en compte l'ensemble des variables d'entrée d'un modèle complet : pluie enregistrée et masse de pesticide épanchée, un premier pas doit d'abord nous permettre de simuler avec assez de précision le débit en fonction de la pluie.

Pour tester la faisabilité d'une telle simulation, un modèle hydrologique déterministe a été utilisé. Il met en œuvre une fonction de production et une fonction de transfert.

La fonction de production traduit le passage de la pluie totale à la pluie nette (celle qui ruisselle). Nous avons utilisé la classique loi de Horton pour calculer la quantité d'eau infiltrée. Dans la formule utilisée $i = i_0 e^{-kI} + i_C$

- i est l'intensité d'infiltration à un instant donné
- i_0 est l'intensité d'infiltration initiale
- i_C est l'intensité d'infiltration à saturation
- k est la constante de temps
- I est le cumul d'infiltration depuis l'état initial

Dans les simulations qui suivent, et faute d'avoir pu effectuer à ce jour les mesures correspondantes sur le terrain, les trois paramètres sont ajustés de manière à générer un volume ruisselé identique au volume observé.

La fonction de transfert est un opérateur mathématique qui permet de transformer la pluie qui ruisselle à un instant donné sur l'ensemble du bassin versant en un débit mesuré en un point précis (l'exutoire) et étalé dans le temps. Dans le cas de notre bassin versant, les chemins de l'eau sont bien connus, de sorte que l'opérateur peut être déterminé rigoureusement à partir de la carte sur SIG. Cependant, dans les simulations ci-dessous, c'est le modèle H2U qui a été utilisé (Duchesne *et al.*, 1997 ; Kertiwa, 2004). Cet opérateur, valable pour un pas de temps de pluie, est étendu à tout l'épisode par un autre opérateur mathématique, le produit de convolution.

3.4.3 Le logiciel de traitement des données

Le logiciel HYDRAS sert à récupérer et exploiter les données enregistrées par le Logosens. En effet, après une série de mesure, on peut récupérer les données des différents capteurs par le biais d'un ordinateur relié au Logosens par un câble de lecture optique. Ces données sont alors exploitées dans le logiciel Hydras. Elles sont tout d'abord récupérées sous forme de données brutes (fichier texte) que l'on peut convertir en graphique qui nous permet de mieux représenter les données.

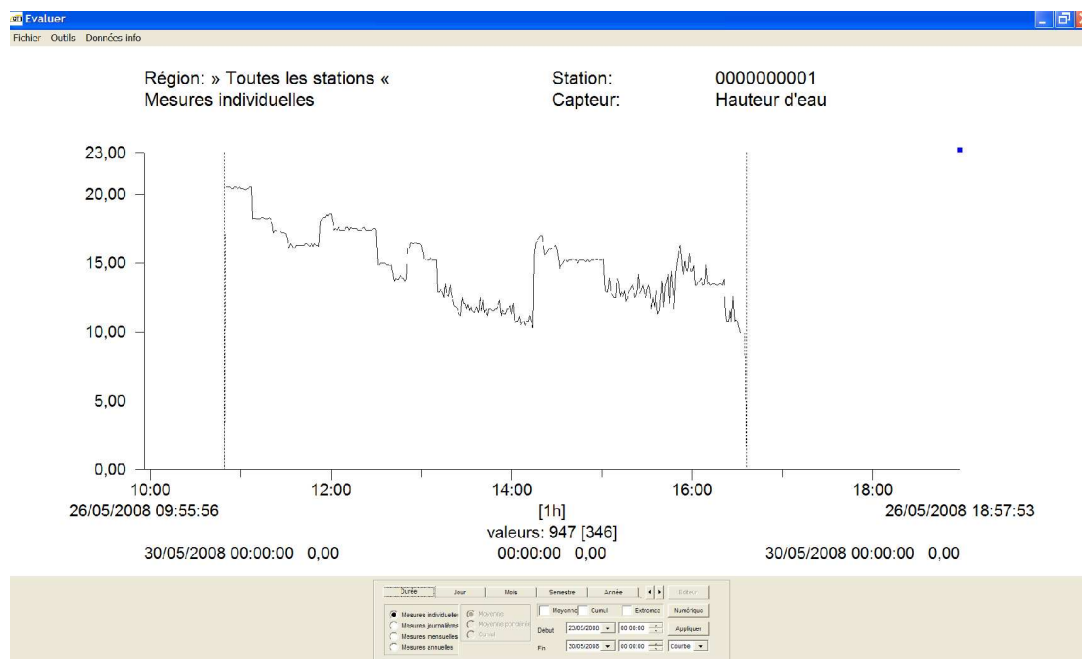


Figure 19 : exemple de sortie d'Hydras

3.4.4 Calcul de la masse de pesticide exportée

Pour toutes les molécules utilisées, les dates d'épandage et les doses sont parfaitement connues pour les deux parcelles qui composent le bassin versant. Il est donc possible de calculer les masses épandues pour chaque molécule.

3.5. Protocole d'analyses du sol

Les parcelles reposent sur une base lithologique datant du Carbonifère (Namurien). Ces formations primaires - schistes, grès, conglomérats – appartiennent au Sillon houiller de la Basse-Loire (BRGM - carte géologique au 1/50 000 n°484).

Sur le terrain, cette texture est reconnaissable au toucher : on peut sentir la douceur du limon et un effet abrasif du fait de la présence d'une fraction sableuse. On remarque également dans les inter-rangs labourés, des blocs débités et remontés en surface grâce aux engins de labour : le sol n'est donc pas trop épais.

D'un point de vue topographique, les parcelles étudiées sont situées à une faible altitude, aux alentours de 80 m. Les structures lithologiques héritées sous-jacentes, datant du Primaire, sont altérées et très érodées. La pente moyenne est de 6 %, mais une des parcelles est structurée en terrasses, dénotant ainsi une pente originelle plus accentuée (15% à 20%).

Dans le détail, les pentes sur ces parcelles présentant d'importantes variations, trois ensembles de sols ont été individualisés sur cette topo-séquence:

- les sols de haute de pente : pente comprise entre 0 et 8°
- les sols de mi-pente : pente comprise entre 8 et 16°
- les sols de haut de pente : pente supérieure à 16°

L'exploitation du sol est essentiellement consacrée à la production du prestigieux Chaume et Quarts de Chaume. Les plants de vignes sont très soignés, taillés étroitement offrant ainsi un couvert végétal quasi nul en hiver. Dépendamment de l'exploitant, les rangs des parcelles peuvent être orientés dans le sens de plus grande pente ou bien perpendiculairement à celle-ci, ce qui est le cas de nos parcelles.

De plus, chaque viticulteur adopte des techniques d'exploitation différentes selon leurs possibilités, objectifs et obligations (*e.g.* liées à la PAC). Les parcelles sont exploitées en «semi-biologique». Seul un inter-rang sur deux se voit appliquer un désherbage.

Pour chacun de ces ensembles, différents points de prélèvements ont été réalisés à la tarière dans les 20 premiers cm de sol (Figure 20), en distinguant les inter-rangs enherbés, les inter-rangs désherbés et la zone de cavillon (Figure 21). Ainsi 20 échantillons de sol ont été prélevés dans la zone de haut de pente et 12 dans les zones de mi-pente et de bas de pente.

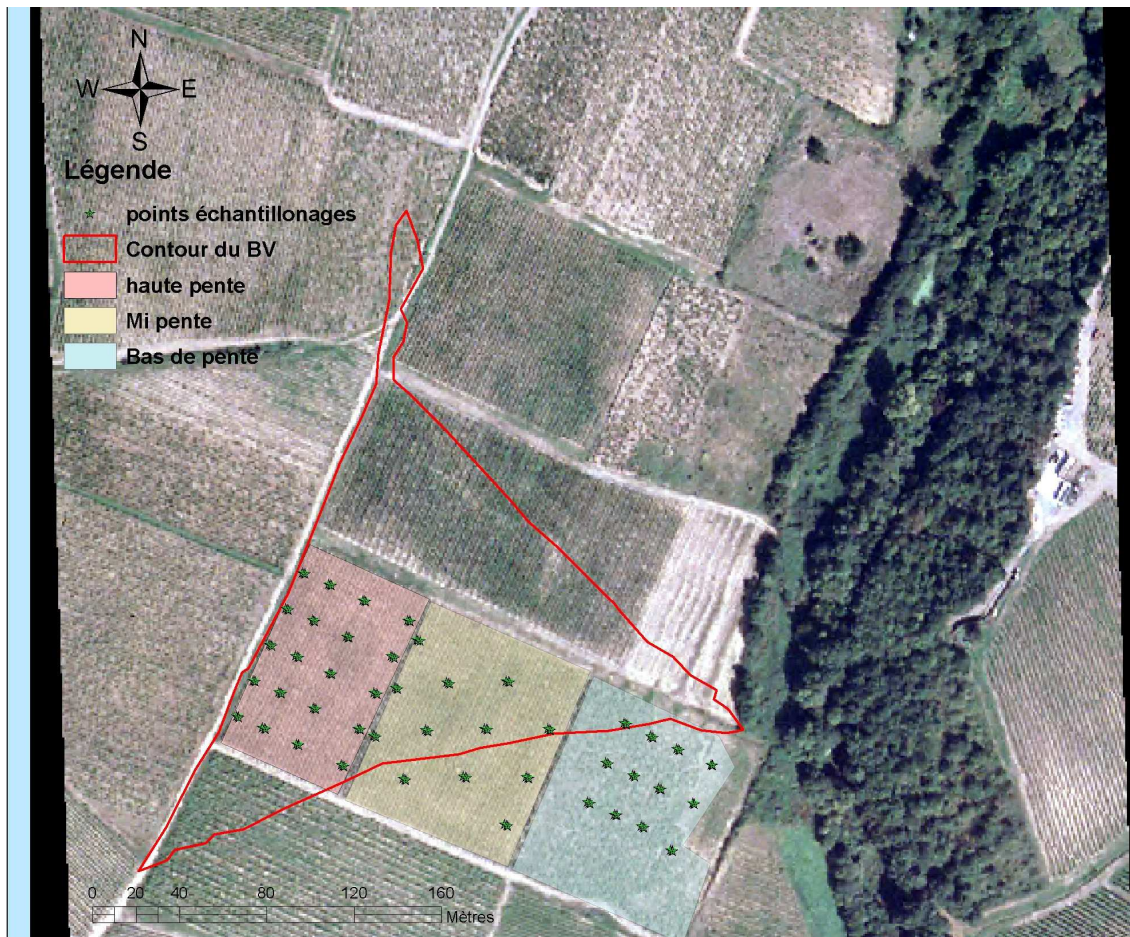


Figure 20 : points de prélèvements des échantillons de sol



Figure 21 : photo montrant la zone désherbée enherbée et le cavaillon
Source : Emmanuel TETE 2009

Les sols ont été tamisés à 2mm puis séchés à l'air avant analyses. Les pH des sols ont été mesurés sur chacun des échantillons (NF ISO 10 390). Les teneurs en matière organique des sols ont été mesurées par le laboratoire IDAC de Nantes (NF ISO 14235) sur chacun des 3 ensembles et en distinguant la zone enherbée, la zone désherbée chimiquement et la zone de cavaillon. Les analyses granulométriques ont été effectuées sur un échantillon moyen de chacun de ces ensembles de sols (tableaux 1 et 2).

Les analyses granulométriques ont été réalisées par la méthode de sédimentation (prélèvement à la pipette de Robinson) pour les particules fines (argiles et limons fins). Les fractions grossières (limons grossiers, sables fins et sables grossiers) ont été séparées par tamisage.

3.6. Protocole d'analyses physico-chimiques et de pesticides

3.6.1 Choix des molécules

La liste des molécules actives à rechercher a été établie à partir de la composition des produits phytosanitaires employés sur le site.

La liste des molécules, présentée au Tableau 1, comprend 1 herbicide (le glyphosate, molécule active du Round-up et du Vival), 2 insecticides (le chlorpyrifos-méthyl et l'indoxacarb) et 10 fongicides. Au total, 11 familles chimiques sont représentées.

Tableau 1 : Molécules actives appliquées sur les parcelles du site d'étude

Molécules actives	CAS	Type	Famille	Traitement
Chlorpyrifos-méthyl	5598-13-0	Insecticide, acaricide	Organophosphate	Reldan
Cymoxanil	57966-95-7	Fongicide	Cyanoacetamide oxime	Aviso DF
				Sygan
				Almanach
Diméthomorphe	110488-70-5	Fongicide	Morpholine	Fastime
				Panthéos
Fenhexamid	126833-17-8	Fongicide	Hydroxyanilide	Teldor
Glyphosate	1071-83-6	Herbicide	Phosphonoglycine	Round-up
				Vival
Indoxacarb	173584-44-6	Insecticide	Oxadiazine	Explicit
				Stewart
Iprovalicarbe	140923-17-7	Fongicide	Carbamate	Ocarina
Pyraclostrobin	175013-18-0	Fongicide	Strobilurin	Cabrio top
Quinoxyfen	124495-18-7	Fongicide	Quinoline	Legend
				Elios
Tébuconazole	107534-96-3	Fongicide	Triazole	Abilis
Tétraconazole	112281-77-3	Fongicide	Triazole	Gréman
Triadiménol	55219-65-3	Fongicide	Triazole	Abilis
Zoxamide	156053-68-5	Fongicide	Benzamide	Electis pro

3.6.2 Propriétés des molécules

3.6.2.1 Propriétés physico-chimiques

Les principales propriétés physico-chimiques utiles à l'interprétation des résultats en terme de devenir des molécules actives dans le bassin versant sont données au Tableau 2. Les valeurs répertoriées sont tirées de la base agritox⁴, complétées par des informations de la base footprint (en gras dans le Tableau 2).

⁴ <http://www.dive.afssa.fr/agritox/index.php>

Tableau 2: Principales propriétés physico-chimiques des molécules actives

Substance active	Acidité - basicité	Volatilisation	Lipophilicité	Adsorption		
	pKa	K_H (Pa.m ³ /mol)	logP (20°C)	Koc (mL/g)	Paramètres isotherme de Freundlich	
					K_f	1/n
Chlorpyrifos-methyl	-	0,235	4	1189 - 8100 (4645)	65	1,28
Cymoxanyl	9,3 à 20 °C	3,3.10 ⁻⁵ - 3,8 .10 ⁻⁵	0,59 - pH 5 0,67 - pH7	38 - 238 (43,6)	0,58 (0,009 - 0,91)	0,86 (0,81 - 0,88)
Dimétomorphe	- 1.3 (acide fort)	5.4 10 ⁻⁶ - 2,5 10 ⁻⁵ ; 2,04 10⁻⁵	2,63 - 2,73	290 - 566 (348)	4,17	0,86
Fenhexamid	7,3	3.10 ⁻⁷ - 9.10 ⁻⁶ ; 5.10⁻⁶ (25°C)	3,62 - pH 4 3,51 - pH7 2,23 - pH9	475	-	0,83
Glyphosate	2,34 à 20 °C 5,73 à 20 °C 10,2 à 25 °C	9,1 10 ⁻⁷ (25°C) ; 2,10 10⁻⁷ (25°C)	-3.2 (25 °C)	1000 - 50660 (21699)	46,2	0,87
Indoxacarbe	-	< 6 10 ⁻⁵ à 25°C	4,6 (4,65)	3300 - 9600 (6450)	-	-
Iprovalicarbe	-	1,4 10 ⁻⁶ à 20°C	3,2	106 (61-131)	-	-
Pyraclostrobin	-	5,31 10 ⁻⁶ à 20°C	3,99	11000 (6000-16000)	-	0,96
Quinoxifen	3,56 (-)	3,19 10 ⁻²	4,66 - pH 6,6	18339 – 28897	-	-
Tebuconazole	très faible base	1 10 ⁻⁵ à 20°C	3,7 - pH7	769 (102 - 1249)	12,69 (7.67-15.86)	0,84 (0,711-1,179)
Tetraconazole	0,5 - 0,8	3,6 10⁻⁴	3,56 - pH 7	1152 (531 - 1922)	145 (8,53 - 548,9)	0,92 (0,88 - 0,99)
Triadimenol	-	2,2 10 ⁻⁶ ; 3,5 10⁻⁶ (25°C)	3,18 (25 °C)	107 - 594 (108 - 702)	2,8 (0,91 - 5,66)	0,89 (0,841 - 0,963)
Zoxamide	-	< 6,59 10 ⁻³	3,76	1224	-	-

Valeurs en gras issues de la base Footprint (PPDB, 2009). Les valeurs en italiques représentent les données dossiers EU citées par footprint. Les autres valeurs proviennent de la base agritox.

PPDB (2009). *The Pesticide Properties Database (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire, funded by UK national sources and the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704).* <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/> (consultée juin 2010)

Agritox, <http://www.dive.afssa.fr/agritox/index.php> (consultée juin 2010)

Les molécules sont non volatiles ($K_H < 1 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$), à l'exception du chlorpyrifos-méthyl qui l'est légèrement.

Le cymoxanil et le glyphosate sont peu lipophiles ($\log P < 2,7$), les autres le sont fortement ($\log P > 3$) et ont donc tendance à être bioaccumulés.

Plusieurs composés présentent par ailleurs des Koc supérieurs à 1000, indiquant une potentielle forte adsorption sur le sol. Il s'agit du chlorpyrifos-méthyl, du glyphosate, de l'indoxacarbe, du quinoxyfen de la tétraconazole et de la zoxamide. Leur entraînement par ruissellement se fera essentiellement par l'intermédiaire des matières en suspension (MES). Les autres, en particulier celles dont le Koc est inférieur à 500, ont une plus forte affinité pour l'eau. Dans le cas d'un ruissellement, elles seront préférentiellement entraînées sous forme dissoute.

3.6.3 Dégradation dans le sol

Les temps de demi-vie (DT50) et ceux nécessaires à ce que 90% de la molécule soit dégradée (DT90) sont données au tableau (laboratoire ou champ).

Les composés présentant un temps de demi-vie inférieur à 30 jours peuvent être considérés comme non persistants. Ceux dont le temps est supérieur à 365 j sont au contraire très persistants. Entre ces deux valeurs, on parlera de composés moyennement persistants.

Sur la base de cette classification :

- 6 molécules sont non persistantes : le chlorpyrifos-méthyl, le cymoxanil, la fenhexamide, l'indoxacarbe, l'iprovalicarbe et la zoxamide,
- 2 molécules sont moyennement persistantes : le dimétomorphe et la pyraclostrobine.

Les autres molécules ont des classements intermédiaires suivant les conditions opératoires. Le glyphosate peut ainsi être classé comme non persistant à modérément persistant, le quinoxyfen, la tébuconazole, la tétraconazole et le triadimenol comme modérément à très persistants.

Tableau 3 : Vitesses de dégradation dans le sol

Substance active	Laboratoire				Au champ	
	Conditions aérobies		Conditions anaérobies		DT50 (j)	DT90(j)
	DT50 (j)	DT90(j)	DT50 (j)	DT90(j)		
Chlorpyrifos-méthyl	1 - 4 (2,5)	17 - 47 (32)			3	
Cymoxanyl	<i>(0,1 - 4,3) 1,4</i>	<i>(0,5 - 33,33) 4,7</i>			1 - 14 (3,5)	
Dimétomorphe	23 - 39 (41 - 96 , 56,7)				14 - 50 (34 - 54 , 44)	
Fenhexamide	1					
Glyphosate	4 - 180 (49)	40 - 280 (159)	1 - 130		1 - 130 en anaérobie (12)	
Indoxacarbe	2,5 - 30 (2 - 11 , 5)				10 - 27 (20)	33 - 88
Iprovalicarbe	(20 - 30) 10,5	72			(4,7 - 27) 15,5	44,8
Pyraclostrobine	12 - >120 (12 - 101 , 62)	143 - 163 , 153	3	9	8 - 35 (8 - 55 , 32)	83 - 230 (157)
Quinoxyfen	224 - 874 (374)		289		13 - 190 (97)	> 540 (380 - 750 , 560)
Tebuconazole	> 365		> 365		19,9 - 91,6	66 - 304
Tetraconazole	Pas de dégradation , 83,8	Stable			136-1688 , 430	1428
Triadimenol	47,3 - 158,4 , 136,7	191 - 591 , 455,3			110 - 375 (23 - 127,6 , 124,9)	76,3 - 423,9 , 215,7
Zoxamide	2 - 10 (2- 4,2 , 2,8)	6,7 - 110 (6,7 - 13,8 , 9,4)	7 - 14	23 - 47	6	

Valeurs en gras issues de la base Footprint. Les valeurs en italiques représentent les données dossiers EU citées par footprint.
Les autres valeurs proviennent de la base agritox.

3.6.4 Dégradation dans les eaux

Les temps de demi-vie (DT50) des différents phénomènes susceptibles de conduire à une dégradation des composés dans les eaux (hydrolyse, photolyse, ou biodégradation) sont donnés dans le Tableau 4.

Les critères les plus fréquemment utilisés pour qualifier les vitesses de ces différents phénomènes en fonction de la valeur du temps de demi-vie (DT50) sont les suivants :

- Hydrolyse : < 30 j = Non-persistant, 30 – 100 j = modérément persistant 100 - 365 j = persistant > 365 = très persistant
- Photolyse : < 1 j = Rapide 1 - 14 j = modérément rapide, 14 - 30 j = lente > 30 j = stable
- Biodégradation :
 - Eau-sédiment : < 30 j = rapide, 30 – 100 j = modérément rapide 100 - 365 j = lente > 365 j = stable
 - Eau seule : < 1 j = rapide 1 - 14 j = modérément rapide 14 - 30 j = lente > 30 j = stable

4 composés apparaissent non persistants du fait d'une hydrolyse rapide : le chlorpyrifos-méthyl, le cymoxanyl, l'indoxacarbe et la zoxamide.

2 composés se décomposent par ailleurs rapidement par photolyse : la fenhexamid et le quinoxifen. 6 autres composés sont également susceptibles d'être photolysés, mais à une vitesse moindre (modérément rapide) : le chlorpyrifos-méthyl, le cymoxanyl, l'indoxacarbe, la pyraclostrobine, le triadimenol et la zoxanide.

Enfin, pour ce qui concerne la biodégradation, un seul composé se biodégrade rapidement dans l'eau seule : le cymoxanyl. 3 ne sont pas biodégradables dans ces conditions : l'iprovalicarbe, la tébuconazole et le triadimenol. Les autres se dégradent à une vitesse allant de modérément rapide à lente.

En présence de sédiment, 6 composés se biodégradent rapidement : le chlorpyrifos-méthyl, la cymoxanyl, la fenhexamid, l'endoxacarb, la pyraclostrobine et la zoxamide. 3 se biodégradent à une vitesse modérément rapide : le dimetomorphe, le glyphosate et le triadimenol. 4 se biodégradent lentement, voire très lentement : l'iprovalicarbe, le quinoxifen, la tébuconazole, la tetraconazole et le triadimenol.

Molécule active	DT50 hydrolyse (j)	DT50 photolyse (j)	Biodégradation	
			DT50 eau-sédiment (j)	DT50 eau seule (j)
Chlorpyrifos-methyl	48,7 j (27 à 25°C) - pH 4 38,1 j - pH 7 25,6 j (13 à 25°C) - pH 9	0,333 j (5,5 pH 7)	14	2,9
Cymoxanyl	148 j pH 5 1,1 j pH 7 0,02 j pH 9 (25°C)	1,7 j pH 5 0,23 j pH 7 (1,7) lampe à arc de xénon	0,3	0,3
Dimétomorphe	Stable 70 j pH 7 stable pH 4 et 9	25 j pH 5 lumière : lumière continue à 20°C 28 j été, 86 - 107 printemps (pH =7)	38	10
Fenhexamide	>30 j pH 5 à 9 25 °C	0,05 j pH 7 été, mi journée, 40 degrés de latitude nord	7	17
Glyphosate	>30 j pH de 5 à 9 stable pH 5 à 8 à 25 °C	33 j pH 5 69 j pH 7 77 j pH 9 lumière=xénon	87	2,5
Indoxacarbe	502 j pH 5 38 j pH 7 (22 j, pH 7) 1 j pH 9	3,16 j pH 5 (3 j, pH 7) lumière naturelle	6	1,4
Iprovalicarbe	>30 j pH 5 à 9	stable	181	54
Pyraclostrobin	stable au pH 5 à 9	1,7 j	28	2
Quinoxyfen	~75 j pH 4 à 5 (25°C) > 365 j pH 7 à 9 ~7 j pH 4 à 5 (50°C)	0,07 - 0,96 j (0,8 j)	127	5
Tebuconazole	stable à 28 jours, pH 5 à 9	stable	365	42,6
Tetraconazole	stable pH 5 à 9	217 j pH 7	340	2
Triadimenol	>480 j pH 3 à 10 (20°C)	9 j, irradiation continue	91	53
Zoxamide	15,5 j pH 4 (25°C) 15,7 j pH 7 (25°C) 8,1 j pH 9 (25°C)	7 j pH 4, 8 j à pH 7 (soleil d'été) lampe au xénon, photopériode : 12/12	5,8	3

Tableau 4 : Temps de dégradation des molécules actives

3.6.5 Bilan

Le Tableau 5 reprend sous une forme plus synthétique l'importance des différents phénomènes susceptibles d'affecter la concentration des composés à l'exutoire du bassin versant.

Tableau 5 : phénomènes intervenant dans l'évolution des pesticides

Substance active	Transfert		Dégradation				
	Volatilisation	Adsorption	Dégradation sol	Photolyse	Hydrolyse	Dégradation eau/sédiment	
						eau/sédiment	eau seule
Chlorpyrifos-methyl	++	+++	+++	++	+++	+++	++
Cymoxanyl	-	+	+++	++	+++	+++	+++
Dimétomorphe	-	+ à ++	++	-	++	++	++
Fenhexamid	-	++	+++	+++	-	+++	+
Glyphosate	-	+++	+++	-	-	++	++
Indoxacarbe	-	+++	+++	++	+++	+++	++
Iprovalicarbe	-	+	+++	-	-	+	-
Pyraclostrobin	-	+++	++	++	-	+++	++
Quinoxyfen	-	+++	++	+++	-	+	++
Tebuconazole	-	++	- à ++	-	-	-	-
Tetraconazole	-	+++	- à ++	-	-	+	++
Triadimenol	-	+	- à ++	++	-	++	-
Zoxamide	-	+++	++ à +++	++	+++	+++	++

+++ : phénomène majeur ; ++ : importance moyenne ; + : importance faible ; - : aucun impact

Les principaux points à retenir sont les suivants :

2 molécules se dégradent rapidement par photolyse (DT50 < 1 j) : la fenhexamid et le quinoxyfen. La probabilité de les retrouver à l'exutoire du bassin versant est donc assez faible.

A l'opposé, quatre molécules ne présentent pas de vitesses de dégradation rapide, tout phénomène confondu : le dimétomorphe, le tebuconazole, la tetraconazole et le triadimenol. Ces molécules sont donc susceptibles d'être retrouvées à l'exutoire plusieurs mois après leur application.

Les autres molécules se situent entre ces deux extrêmes. Elles pourront a priori être trouvées à l'exutoire.

Sur le plan de l'adsorption, trois molécules sont peu adsorbables : la cymoxanyl, l'iprovalicarbe et le triadimenol. Les autres le sont beaucoup plus et pourront être entraînées à la fois sous forme dissoute et sous forme adsorbée aux MES.

3.6.6 Méthodes d'analyse des pesticides

3.6.6.1 Glyphosate et AMPA

La méthode d'analyse utilisée, détaillée en annexe 1, repose sur une dérivation précolonne du glyphosate et de l'AMPA par le 9-fluorenylméthyl chloroformate (FMOC), après décomplexation des deux composés par un mélange citrate/EDTA calcique. L'analyse des dérivés est réalisée par chromatographie liquide couplée à un spectrofluorimètre.

Le seuil de quantification pour la méthode est de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le glyphosate et l'AMPA.

3.6.6.2 Analyse multi-résidus

La méthode utilisée est détaillée en annexe 2. Son principe repose sur une extraction des résidus de produits phytosanitaires par partage liquide/liquide avec un mélange dichlorométhane/acétate d'éthyle (80/20 v/v) à 3 pHs (≈ 7 , < 2 et > 12). Les extraits organiques sont combinés, déshydratés, puis évaporés sous vide jusqu'à l'atteinte d'un volume inférieur à 1 mL. Ce volume est complété à exactement 1 mL par de l'acétate d'éthyle.

Une partie de l'extrait obtenu est injecté en GC/IT/MS/MS.

Le reste fait l'objet d'un échange de solvant pour être injecté en LC/ESI/MS/MS.

Les conditions chromatographiques utilisées dans chaque cas sont précisées en annexe 2.

4. Résultats

4.1. La topographie du bassin versant

Le point le plus élevé du bassin versant est de 70 m d'altitude, situé à l'extrême nord (parcelle A) et le plus bas à l'exutoire (entrée du canal Venturi, entre la parcelle A et B) à 39,70 m. Le bassin versant topographique délimité à partir des courbes de niveau 4 et celui délimité à partir de Arc Hydrologie sont présentés en Figure 23. Dans les deux cas, la direction d'écoulement globale de l'eau est représentée par des flèches bleues, l'eau s'écoulant du haut des parcelles jusqu'à l'exutoire. La Figure 23 permet de comparer les deux bassins versants et de se rendre compte de la différence de surface drainée entre ces deux bassins versants, à savoir 23160 m² soit 2,3 ha pour le bassin issu de la méthode se servant des isolignes et 20220 m² soit 2 ha pour l'autre méthode, via Arc Hydrologie.

La carte des pentes présentée en Figure 10 montre que la pente est inégale sur l'ensemble du bassin versant. Elle est de 0 à 10 % en haut de parcelle, de 10 à 20 % au milieu des parcelles et s'accélère fortement en bas de parcelle, allant de 20 à 30 %, avec parfois des pentes supérieures à 30 %, ce notamment au niveau des terrasses.

La pente diminue légèrement à l'entrée du canal, mais elle est tout de même proche de 10 %. Le canal d'approche est donc bien nécessaire, la lame d'eau arrivant avec une forte vitesse de part la pente. Du point le plus élevé au plus bas il y a environ 230 m de distance pour 30 m de dénivelé, soit une pente moyenne d'environ 13 % sur l'ensemble du bassin versant. Au niveau des terrasses, le dénivelé est de 12 m pour une distance de 50 m, soit une pente moyenne de 24 %. Dans les deux cas, il est bien question de moyenne, car comme il l'a été dit, de fortes disparités existent.

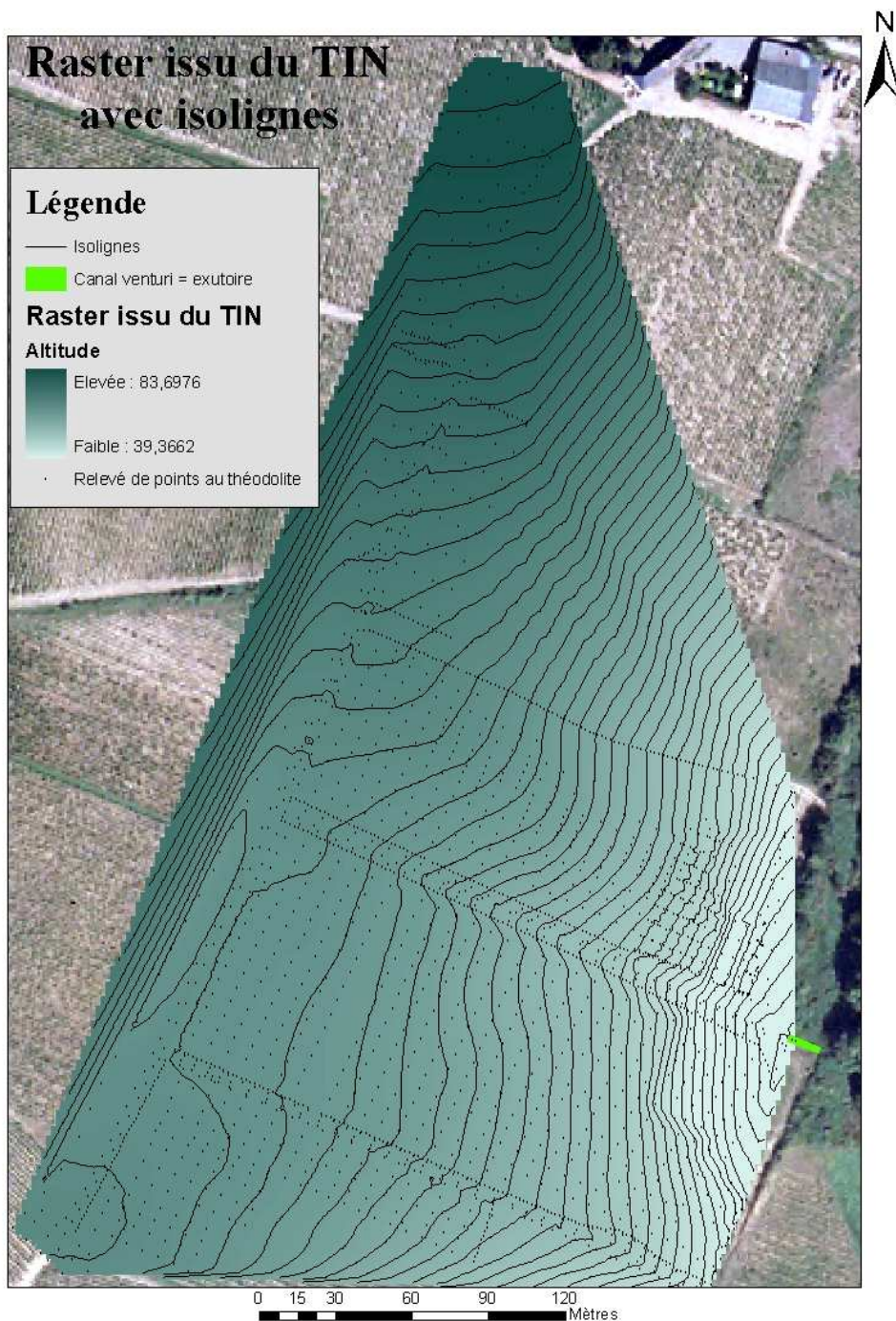


Figure 22 : Carte représentant les isolignes, le raster de surface issu du TIN, coloré fonction des classes d'entité z, l'exutoire et les points levés.

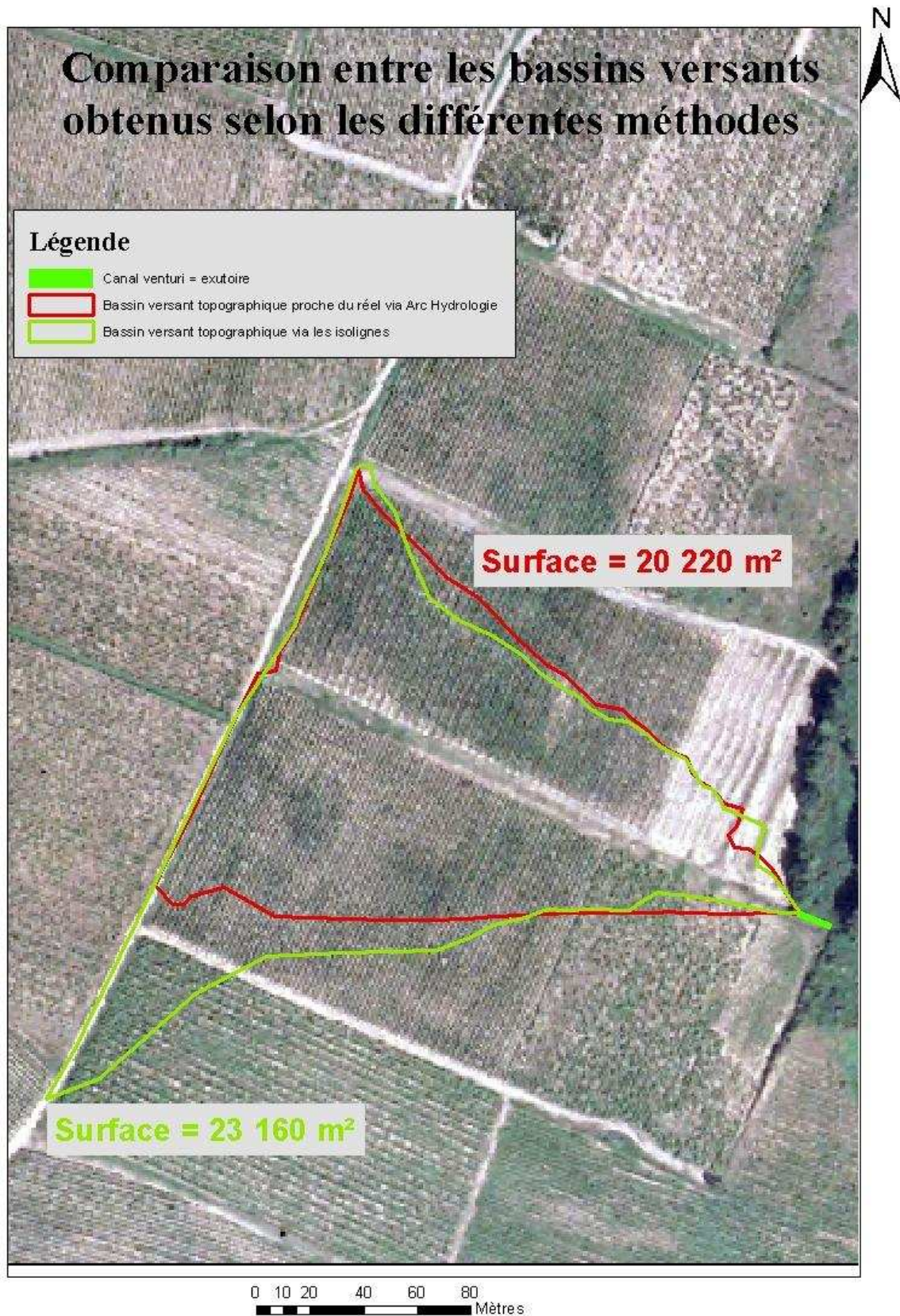


Figure 23 : Carte représentant les deux bassins versants topographiques issus de deux méthodes de délimitation de bassins versants différentes, de leurs surfaces respectives ainsi que l'exutoire.

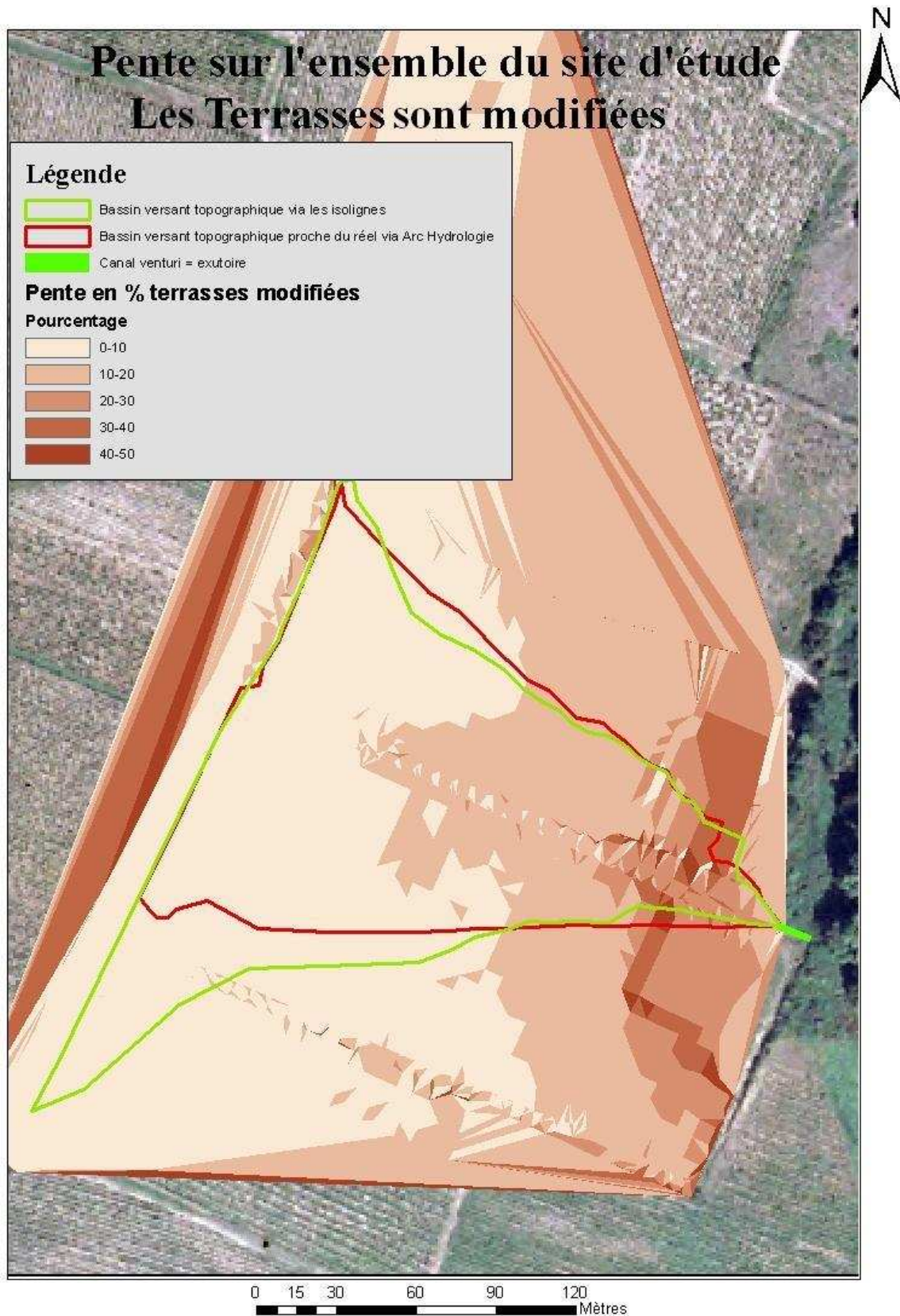


Figure 24 : Carte représentant les deux bassins versants et la pente associée en pourcentage ainsi que l'exutoire. Les terrasses sont dites modifiées car elles ont été lissées pour obtenir un effet de pente moyenne.

Le bassin versant délimité via Arc Hydrologie est dit proche du réel car il tient compte de la majorité des observations faites sur le terrain (car les levés au théodolite le permettent) et seules les différences liées à l'orientation des rangs sembleraient affecter le chemin potentiel de l'eau. Pour cela, la présence sur le terrain lors d'évènements pluvieux est obligatoire pour se rendre compte du chemin des eaux ruisselées, plutôt que d'arriver après l'évènement pluvieux. De plus, des études micro topographiques sur les rangs seraient intéressantes pour comprendre et extrapoler le comportement de l'eau dans son grand ensemble et obtenir un bassin versant plus précis.



Figure 25 : eaux ruisselées le long des rangs de vigne, sur la parcelle B. Source : Romain Vallée, 2009.



Figure 26 : Accumulation d'eau dans le chemin de haut de parcelle, débordant sur la parcelle de droite (parcelle Ouest) non comprise dans le site d'étude. Source : Romain Vallée, 2009.



Figure 27 : Liaison entre le chemin de haut de parcelle et le chemin entre la parcelle B (à gauche) et C (à droite). Source : Romain Vallée, 2009.



Figure 28 : Chemin entre la parcelle B (à gauche) et C (à droite) avec l'accumulation d'eau dans les ornières. Source : Romain Vallée, 2009.

4.2. Les sols du bassin versant

Les sols ont une faible épaisseur (30-60 cm) et ne présentent pas d'importantes variations de leur granulométrie (tableau 1). Ces sols ont une texture relativement équilibrée limoneuse à limono-sableuse. La faible teneur en argiles de ces sols et les proportions importantes de limons fins et de sables peuvent être à l'origine d'une structure relativement instable et donc d'une forte sensibilité à l'érosion. Les pH de ces sols ne présentent pas de différences entre les 3 ensembles de sols (6,4 – 6,6). Les teneurs en matières organiques sont généralement

supérieures dans la zone enherbées et ces teneurs sont plus élevées dans la zone de haut de pente. Les plus faibles valeurs obtenues en bas de pente peuvent s'expliquer par les fortes pentes de cette zone, à l'origine d'une plus forte érosion de la couche supérieure des sols riche en matières organiques.

Tableau 6: analyses granulométriques

	Argiles	Limons fins	Limons grossiers	Sables fins	Sables grossiers
	-----%-----				
Sol Haut-pente	24,5	30,1	9,8	17,0	18,5
Sol Mi-pente	12,4	27,5	15,4	24,4	20,3
Sol Bas-pente	11,8	29,6	8,5	24,6	25,6

Tableau 7 : analyses physico-chimiques

	Carbone organique (%)			Matière organique (%)			pH
	Enherbé	Désherbé	Cavaillon	Enherbé	Désherbé	Cavaillon	
Sol Haut-pente	2,1	1,51	1,37	3,61	2,6	2,36	6,4±0,3
Sol Mi-pente	2,02	2,02	1,26	3,47	3,47	2,17	6,4±0,4
Sol Bas-pente	1,62	1,32	1,4	2,79	2,27	2,41	6,6±0,2

4.3. La réponse hydrologique du bassin versant

4.3.1 Le coefficient de ruissellement

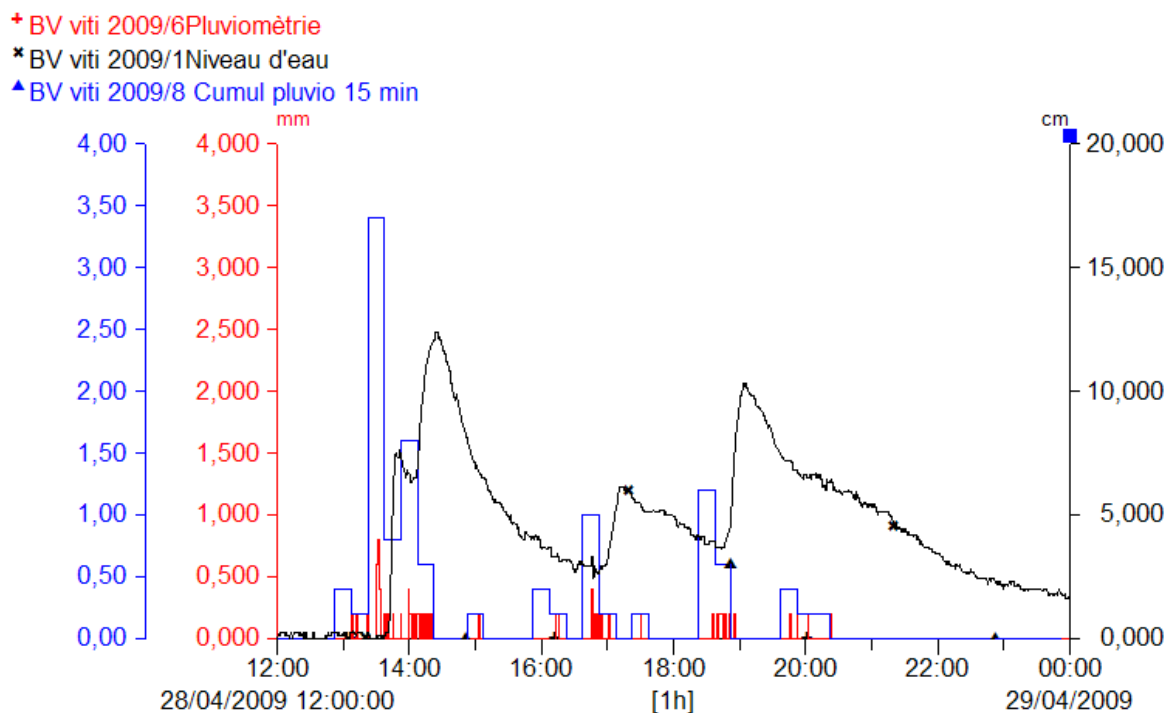


Figure 29 : exemple de données hydrologiques pour la crue du 28 avril

Le Tableau 8 ci-dessous donne, pour les cinq épisodes :

- 1) le volume total écoulé tel qu'il a été mesuré à la station de jaugeage,
- 2) le cumul pluviométrique enregistré par le pluviomètre,
- 3) l'afflux pluviométrique total sur le bassin versant (c'est le cumul de pluie multiplié par la superficie du bassin versant (20220 m²),

4) le coefficient de ruissellement

Date	15 avril	16 avril	28 avril	13 mai	17 septembre	20 octobre
Volume écoulé	8032,7 L	8275,8 L	4041,2 L	10159 L	2377,1 L	30094,3 L
Cumul pluvio	10,2 mm	6,8 mm	7,2 mm	12,8 mm	16,4 mm	27,4 mm
Afflux pluvio	206244 L	137496 L	145584 L	258816 L	529764 L	554028 L
Coeff de ruiss.	3,89 %	6,0 %	2,78 %	3,93 %	0,45 %	5,43 %

Tableau 9 : Coefficient de ruissellement pour les 6 épisodes enregistrés

A l'examen de ces résultats on peut faire deux observations :

1°) D'une façon générale, les coefficients de ruissellement sont faibles : aucun n'est supérieur à 6%. Or, comme dans le contexte géologique de ce bassin il y a très peu d'écoulement souterrain, il s'ensuit que c'est seulement par la voie du ruissellement que les pesticides peuvent atteindre la rivière. Et comme beaucoup d'épisodes de pluie sont faibles, ils ne génèrent pas de ruissellement, ce qui exclut, pour une bonne partie des pluies, tout apport de pesticides à la rivière.

2°) Au vu de ce tableau, le lien entre cumul pluviométrique et ruissellement n'apparaît pas clairement. C'est que les deux principaux paramètres qui déterminent le phénomène de ruissellement sont l'intensité de la pluie (plutôt que son cumul) et l'état de saturation initiale du sol. On voit bien par exemple que la pluie du 17 septembre, qui intervient après un long épisode sec, est en grande partie infiltrée. La même explication prévaut pour le 20 octobre : alors que le cumul de pluie est important le ruissellement est plutôt modeste ; il faut ici remarquer qu'il n'avait pas plu pendant un mois à une époque de l'année où l'évapotranspiration est encore importante.

De la même façon, si on étudie en détail le ruissellement du 20 octobre (Tableau 9) en découpant l'épisode en trois parties correspondant aux trois pics de l'hydrogramme enregistré (courbe verte sur la Figure 32), on voit bien que le coefficient de ruissellement augmente au cours du temps. En particulier, alors même que la pluie tombée pendant la seconde partie est moins importante que pendant la première, le coefficient de ruissellement augmente, en raison, clairement, de l'état de saturation initiale du sol.

Pic de crue	1 ^{er}	2 nd	3 ^{eme}
Volume écoulé	7244,20 L	3431,44 L	14089,38 L
Cumul pluvio	14,4 mm	5,4 mm	6,4 mm
Afflux pluvio	291168 L	109188 L	129408 L
Coeff de ruiss.	2,49 %	3,14 %	10,89 %

Tableau 10 : Coefficient de ruissellement pour les 3 parties de l'épisode du 20 octobre 2009

4.3.2 Modélisation du débit à partir de la pluie enregistrée

Les Figure 30 à Figure 32 donnent les résultats de la modélisation pour les épisodes du 15 avril, du 28 avril et du 20 octobre 2009.

Pour l'épisode du 28 avril, on voit que la courbe de débit simulé est très proche du débit réel, y compris pour le premier et faible pic de crue nonobstant l'utilisation du modèle H2U, simplificateur, et l'estimation des paramètres de Horton.

Pour les deux autres épisodes, les pics faibles sont mal simulés, mais le pic majeur est parfaitement modélisé.

Quoiqu'il en soit, la faisabilité d'une modélisation fine des débits semble démontrée.

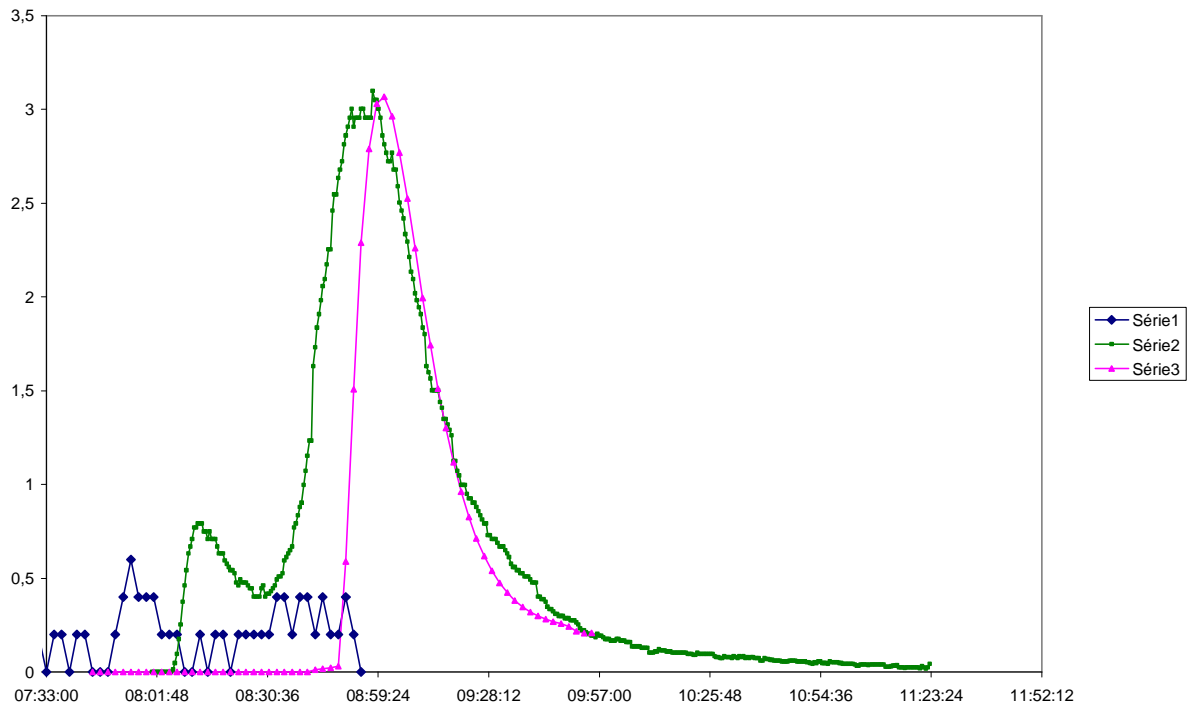


Figure 30 : Modélisation de l'épisode du 15 avril 2009. La courbe bleue représente l'hyétogramme, la rouge l'hydrogramme enregistré et la verte l'hydrogramme modélisé.

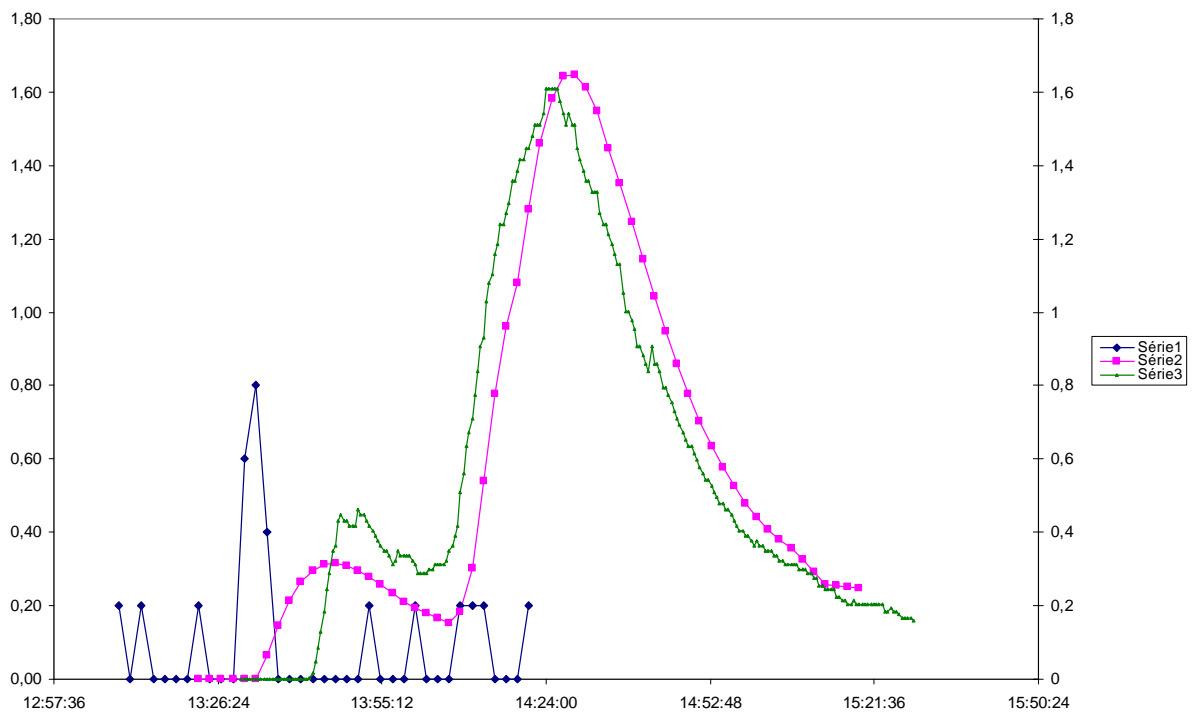


Figure 31 : Modélisation de l'épisode du 28 avril 2009. La courbe bleue représente l'hyétogramme, la rouge l'hydrogramme enregistré et la verte l'hydrogramme modélisé.

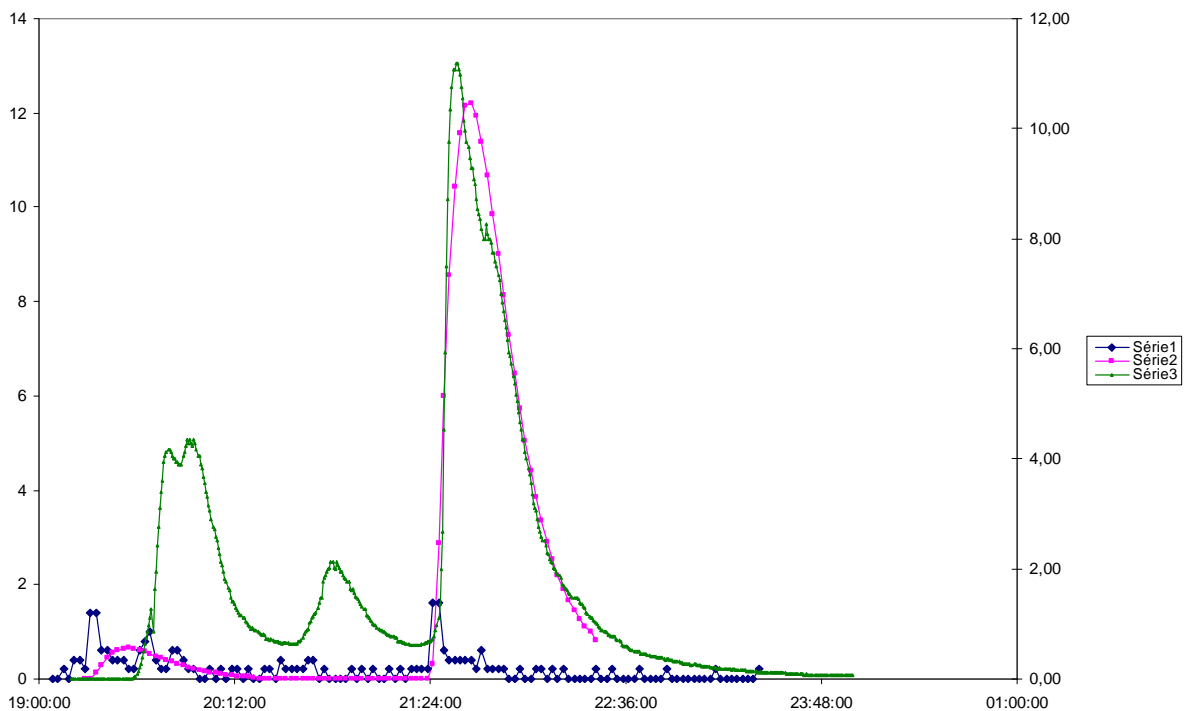


Figure 32 : Modélisation de l'épisode du 20 octobre 2009. La courbe bleue représente l'hyétogramme, la rouge l'hydrogramme enregistré et la verte l'hydrogramme modélisé.

4.4. Les transferts de pesticides

Le glyphosate et l'AMPA ont été analysés sur échantillons filtrés, contrairement aux autres molécules. C'est la raison pour laquelle nous distinguerons ces deux cas dans la présentation et l'analyse des résultats.

4.4.1 Le calendrier de traitements

Le calendrier de traitement présente la quantité de produit épanchée par unité de surface, la quantité de matière active que cela représente par unité de surface, la date d'application et la localisation.

Tableau 11 : Traitements des deux parcelles viticoles pour l'année 2009 jusqu'aux vendanges (P1 : parcelle 1 ou A, P2 : parcelle 2 ou B). Qp : quantité de produit appliqué par hectare. Qm : quantité de matière active en solution.

Dates	Produit	Qp	Molécules actives	Qm	VITI
18-mars	Roundup	2L/ha	Glyphosate	360 g/L	P2
18-mars	Katana	200g/ha	Flazasulfuron	25%	P2
6-avr.	Vival	3L/ha	Glyphosate	360 g/L	P1
6-avr.	Katana	100g/ha	Flazasulfuron	25%	P1
16-avr.	Roundup	2L/ha	Glyphosate	360 g/L	P2
16-avr.	Katana	200g/ha	Flazasulfuron	25%	P2
30-avr.	Almanach	2,250kg/ha	Cymoxanil	26,7 g/kg	P1
30-avr.	Almanach	2,250kg/ha	Mancozèbe	333 g/kg	P1
30-avr.	Almanach	2,250kg/ha	Phoséthyl-aluminium	333 g/ha	P1
30-avr.	Abilis	0,125L/ha	Tébuconazole	225 g/L	P1
30-avr.	Abilis	0,125L/ha	Triadiménol	75 g/L	P1
12-mai	Gréman	0,25 L / ha	Tétraconazole	100g/L	P2
12-mai	Sygan	2,5 L / ha	Mancozèbe	20%	P2
12-mai	Sygan	2,5 L / ha	Folpel	20%	P2
12-mai	Sygan	2,5 L / ha	Cymoxanil	5%	P2
13-mai	Almanach	4,500kg/ha	Cymoxanil		P1
13-mai	Almanach	4,500kg/ha	Mancozèbe		P1
13-mai	Almanach	4,500kg/ha	Phoséthyl-aluminium		P1
13-mai	Abilis	0,250L/ha	Tébuconazole	225 g/l	P1
13-mai	Abilis	0,250L/ha	Triadiménol	75 g/l	P1
13-mai	Escapade	_	alcool terpenique	665 g/L	P1
27-mai	Cabrio top	2kg / ha	Pyraclostroline	5%	P2
27-mai	Cabrio top	2kg / ha	Metirame-zinc	55%	P2
28-mai	Vintage	1,250 kg / ha	Mancozèbe	700 g/Kg	P1
28-mai	Vintage	1,250 kg / ha	Benthiavalicarbe	17,5 g/kg	P1
28-mai	Natchez	0,125 kg / ha	Trifloxystrobine	50%	P1
28-mai	Reldan	1,5 L / ha	Chlorpyriphos-méthyl	225 g/L	P1
11-juin	Fastime	1,8 kg/ha	Dimethomorphe		P1
11-juin	Fastime	1,8 kg/ha	Folgel		P1
11-juin	Natchez		Trifloxystrobine		P1
11-juin	Escapade	0,250 L/ha	alcool terpenique	mouillant	P1
12-juin	Panthéos	2kg/ha	Dimethomorphe	11,30%	P2
12-juin	Panthéos	2kg/ha	Folgel		P2
12-juin	Greman	0,26 L/ha	Tetraconazole		P2
22-juin	Teldor	1,500 Kg/ha	Fenhexamid	50%	P1
22-juin	Escapade	0,250 L/ha	alcool terpenique		P1
26-juin	Cabrio top	2kg / ha	Pyraclistroline		P2
26-juin	Cabrio top	2kg / ha	Folpel		P2
7-juil.	Escapade	0,250 L/ha	alcool terpenique		P1
7-juil.	Aviso DF	2 Kg/ha	Cymoxanil	4,80%	P1
7-juil.	Aviso DF	2 Kg/ha	Metirame-Zinc	18,40%	P1
7-juil.	Legend	0,2L/ha	Quinoxifène	250g/L	P1
7-juil.	Explicit	0,250 L/ha	Indoxacarbe	150 G/L	P1
10-juil.	steward	0,135 Kg/ha	Indoxacarbe	30%	P2
10-juil.	Ocarina	3 Kg/ha	Oxychlorure de cuivre	20%	P2
10-juil.	Ocarina	3 Kg/ha	lprovalicarbe	9,00%	P2
10-juil.	Elios	0,200 L/ha	Quinoxifène	250 g/L	P2
16-juil.	Escapade	0,250 L/ha	alcool terpenique		P1
16-juil.	Electis pro	1,6 Kg/ha	Mancozèbe	68,90%	P1
16-juil.	Electis pro	1,6 Kg/ha	Zoxamide	6,15%	P1
6-juil.	Abilis	0,200 Lha	Tébuconazole	225 gr/L	P1
16-juil.	Abilis	0,200 Lha	Triadiménol	75 gr/L	P1
6-août	Escapade	0,250 L/ha	alcool terpenique		P1
6-août	Karaté	0,175 L/ha	lambda cyhalothrine	100 gr/L	P1
6-août	Bouillie bordelaise	3 Kg/ha	sulfate de cuivre	20%	P1
16-août	Vitiflo	2 L/ha ou 3L	creme d'algue GA 14		P2
16-août	Vitiflo	2 L/ha ou 3L	Bore	26,6 gr/L	P2
16-août	Vitiflo	2 L/ha ou 3L	Molybdène	0,30 gr/L	P2

4.4.2 Molécules analysées par la méthode multi-résidus

Pour rendre les résultats plus lisibles, les résultats de la méthode multi-résidus ont été divisés en deux graphiques, le premier (Figure 33) représentant ceux pour lesquels les concentrations les plus élevées ont été observées, le second (Figure 34) représentant ceux ayant les plus faibles concentrations. Les bulles indiquées sur les figures indiquent les périodes d'application des différentes molécules et les parcelles sur lesquelles elles ont été appliquées (A ou B).

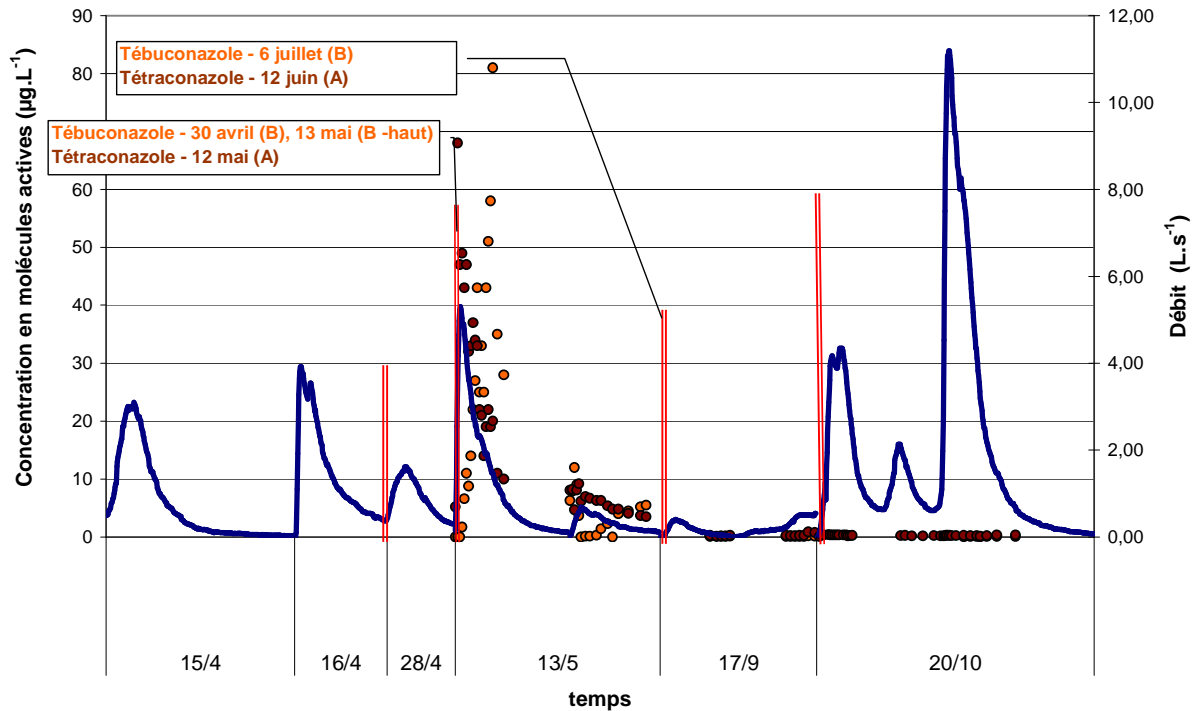


Figure 33: Evolution des teneurs en pesticides à l'exutoire du bassin versant – Année 2009 – Pesticides ayant les teneurs les plus élevées (méthode multi-résidus).

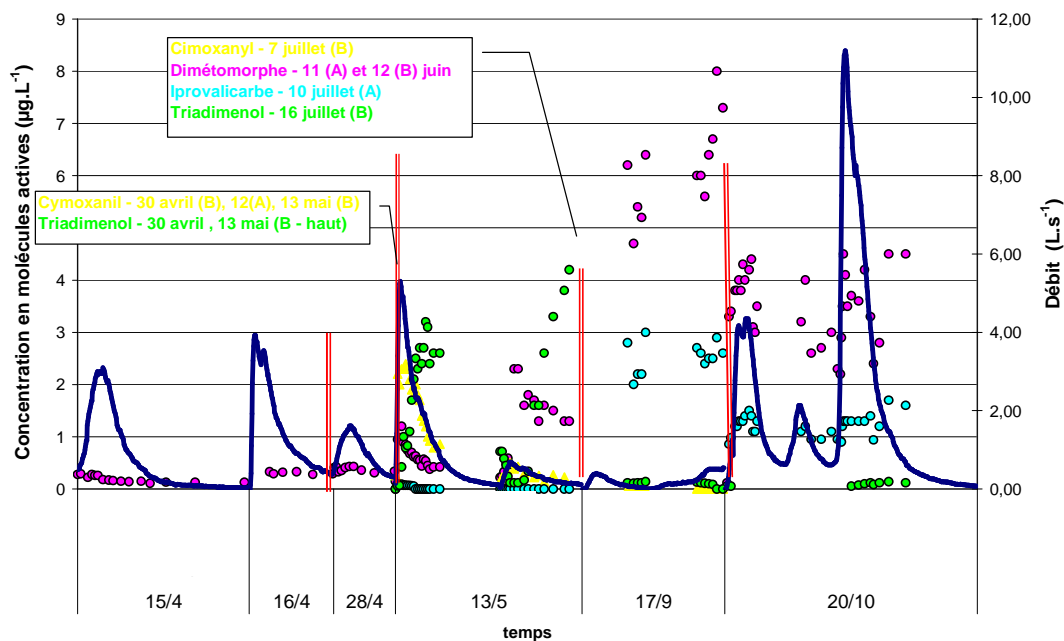


Figure 34: Evolution des teneurs en pesticides à l'exutoire du bassin versant – Année 2009 – Pesticides ayant les teneurs les plus faibles (méthode multi-résidus).

La première observation qui peut être réalisée est que les teneurs les plus élevées sont obtenues lorsqu'un ruissellement se produit juste après l'application. Les concentrations observées à l'exutoire du bassin versant peuvent dans ce cas s'avérer très élevées (de l'ordre de 80 µg/L pour la tebuconazole et la tétraconazole, lors de la crue du 13 mai). Les quantités entraînées décroissent ensuite au fur et à mesure des crues successives pour atteindre des valeurs beaucoup plus faibles, même lors d'épisodes pluvieux intenses, sauf dans le cas d'une nouvelle application

Dans la très grande majorité des cas, les pics de concentration coïncident avec ceux des débits, indépendamment de la nature de la molécule active. Le fait que le composé s'adsorbe ou non ne joue donc pas sur la position du pic de concentration par rapport au pic de débit. Une exception à cette règle très générale a été observée lors de la crue du 13 mai pour le triadiménol et la tebuconazole dont les pics de concentration apparaissent après le pic de crue (Figure 33 et Figure 34). Ces deux molécules ont toutefois été appliquées le jour même de l'épisode pluvieux et uniquement dans la partie haute de la parcelle B du bassin versant. Le décalage observé peut donc être attribué au temps de transit nécessaire à l'atteinte de l'exutoire.

Les concentrations retrouvées à l'exutoire ne sont pas directement liées aux apports. En dehors du glyphosate, les molécules ayant présenté les plus fortes concentrations à l'exutoire sont en effet la tebuconazole et la tétraconazole, appliquées respectivement aux doses allant de 28 à 56 g/ha pour la tebuconazole et de 25 g/ha pour la tétraconazole, ce qui correspond aux doses parmi les plus faibles employées sur le bassin versant (comprises entre 1080 (glyphosate) et 9 g/ha (triadiménol)).

L'adsorption semble au contraire jouer un rôle non négligeable sur les concentrations retrouvées à l'exutoire.

Le cas du triadiménol et du tebuconazole est de ce point de vue intéressant. Ces deux molécules ont été appliquées en même temps (13 mai), et dans un endroit localisé du bassin versant (haut parcelle B). Dans la formulation appliquée (Abilis), le tébuconazole est environ 3 fois plus concentré que le triadiménol alors que ce rapport est de l'ordre de 20 à l'exutoire. L'application ayant eu lieu le jour même du ruissellement, aucun phénomène de dégradation ne peut expliquer une telle différence, leurs temps de demi-vie étant très largement supérieurs au temps nécessaire aux molécules pour atteindre l'exutoire (à l'exception de la photolyse, négligeable pour ces deux molécules). Les seuls phénomènes suffisamment rapides pour expliquer cette observation sont donc l'adsorption ou la volatilisation.

La volatilisation est négligeable pour les deux composés (Tableau 3, page 26). L'adsorption est en revanche différente, le tébuconazole s'adsorbant plus fortement que le triadiménol. L'hypothèse la plus probable est donc que le triadiménol, contrairement au tébuconazole, ait été entraîné vers les couches de subsurface, réduisant ainsi sa teneur dans les eaux de ruissellement. L'adsorption, favorable du point de vue de la protection des nappes apparaît ainsi défavorable dans le cas d'un entraînement par ruissellement car il favorise le maintien de la molécule dans les couches superficielles, premières concernées par le ruissellement et l'érosion.

Il est par ailleurs intéressant de constater que les 3 molécules trouvées dans la crue du 20 octobre, soit plus de 3 mois après leur application, sont les molécules présentant le moins d'affinité pour le sol et ne présentant pas de phénomènes de dégradation rapide (Tableau 1, page 31). Il ne s'agit pas d'un biais analytique puisque les analyses multi-résidus ont été réalisées sur échantillons non filtrés. Une remobilisation des molécules des couches de subsurface par diffusion semble alors être l'explication la plus plausible.

Plusieurs molécules n'ont pas été retrouvées à l'exutoire, malgré une application sur les parcelles du bassin versant :

- le chlorpyrifos-méthyl, appliqué le 28 mai, parcelle B;
- la fenhexamid, appliqué le 22 juin, parcelle B,
- l'indoxacarbe, appliqué le 7 juillet, parcelle B et le 10 juillet, parcelle A,
- la pyraclostrobine, appliquée le 26 juin et le 27 mai, parcelle A,
- le quinoxifen appliqué le 7 juillet, parcelle B et le 10 juillet, parcelle A,
- la zoxamide, appliqué le 16 juillet, parcelle B.

En dehors du quinoxifen et de la fenhexamid qui se photolysent rapidement ce qui permet d'expliquer leur absence dans la crue échantillonnée trois mois après leur application, le seul point commun entre ces molécules est qu'elles se dégradent rapidement dans le milieu eau/sédiment. Curieusement, ce critère apparaît ainsi plus pertinent que celui établi à partir des études de biodégradation dans le sol pour refléter la vitesse de biodégradation dans le sol.

4.4.3 Le glyphosate

Le cas du glyphosate est intéressant car c'est la seule molécule pour laquelle il a été réalisé un suivi de son principal métabolite. C'est en outre la molécule dont la dose appliquée à l'hectare est la plus élevée (1080 g/ha).

Les résultats obtenus pour l'année 2009, sur échantillons préalablement filtrés, sont présentés à la Figure 35.

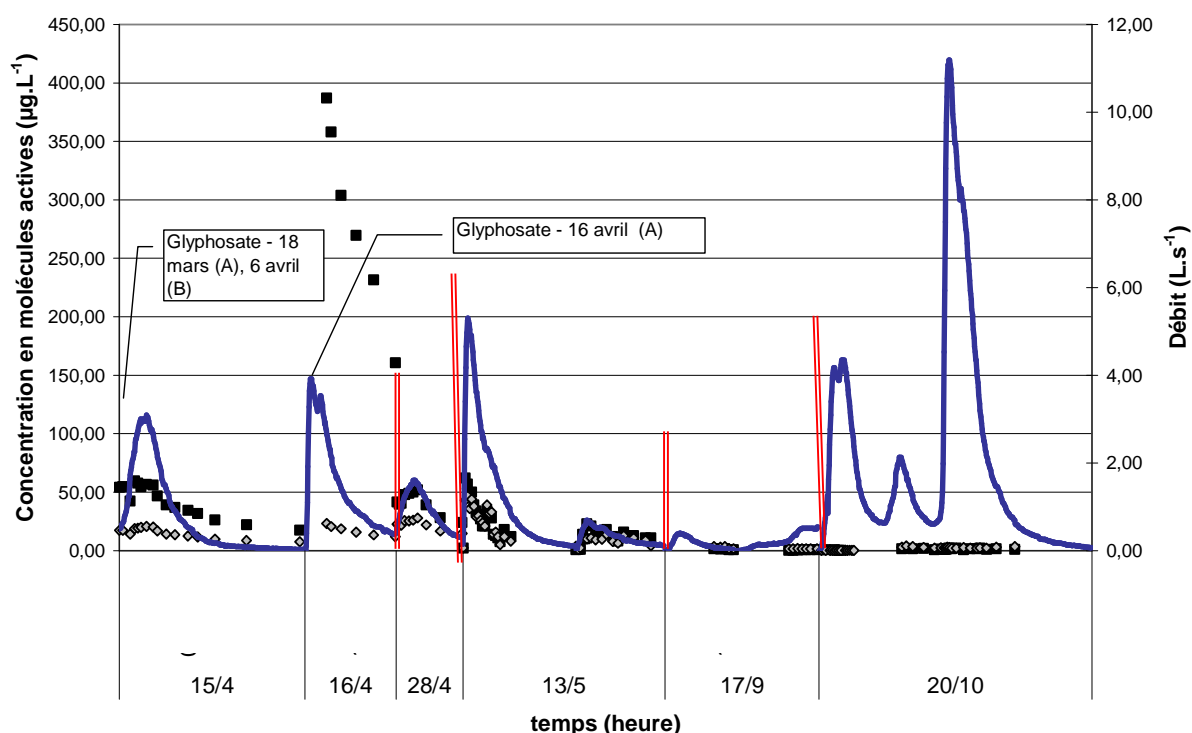


Figure 35 : Evolution des teneurs en glyphosate et AMPA à l'exutoire du bassin versant Année 2009

Comme pour les autres pesticides, le pic de concentration coïncide avec celui du débit, que ce soit pour le glyphosate ou son métabolite. Les teneurs les plus élevées sont également obtenues lors des épisodes de ruissellement intervenant juste après l'application (cas du 16 avril). Les concentrations relevées dans les différents épisodes suivants sont ensuite de plus en plus faibles, en particulier pour le glyphosate. Les teneurs en AMPA décroissent également,

mais plus lentement, du fait d'une production parallèle à partir du glyphosate. Elles finissent par devenir plus élevées que celles du glyphosate, 4 mois après l'application (entre 2 et 4 µg/L pour la crue du 19 septembre et du 20 octobre, pour des concentrations en glyphosate comprises entre 1 et 2 µg/L).

Contrairement aux autres molécules pour lesquelles il n'a pas été réalisé de suivi des métabolites, il apparaît ici clairement que la décroissance des concentrations en glyphosate provient de la biodégradation dans le sol.

Les concentrations dans l'eau de ruissellement étant par ailleurs déterminées par analyse, il est également possible de calculer la masse de chaque molécule exportée vers le réseau hydrographique. Le **Tableau 12** donne les résultats, pour l'ensemble des épisodes donc pour toute l'année. On voit par exemple que pour le glyphosate l'exportation vers le réseau hydrographique est minime en valeur relative (moins de 0,2%), ce qui n'empêche pas la concentration observée dans l'eau d'être très élevée, par rapport aux normes admises, à certaines dates.

Molécules actives	Masse épanchée (g)	Masse retrouvée à l'exutoire (g)	%
chlorpyrifos methyl	267	<ld	
cymoxanil	142	0,0127	0,009
diméthomorphe	1625	0,1250	0,008
fenhexamide	585	<ld	
indoxacarbe	69	0,0080	0,012
iprovalicarbe	265	0,0403	0,015
pyraclostrobine	2058	0,0035	0,0001
quinoxifène	39	0,0001	0,0004
tebuconazole	79	0,142	0,1796
tetraconazole	24,5	0,252	1,0318
triadiménol	19	0,012	0,0634
trifloxystrobine	49	<ld	
zoxamide	77	<ld	
glyphosate	2254	4,323	0,1918

Tableau 12 : Masse de molécules actives épanchée et exportée vers la rivière

5. Conclusions

Observés dans le détail, les résultats montrent que ce sont les épandages effectués avant précipitation qui entraînent la plus forte proportion de pesticides directement dans les eaux. Dans ce cas en effet, les pesticides n'ont pas le temps d'être adsorbés par les particules du sol ou même par les plantes. Un moyen de limiter la contamination des milieux récepteurs serait donc de ne pas réaliser de traitements avant une averse. Toutefois, ayant cherché à prévoir les averses afin de nous trouver sur le terrain pour observer la pluie, l'équipe du projet peut décrire l'impossibilité de prévoir une averse sur le site d'étude alors que nous étions très souvent en alerte pour de petites pluies. Il s'agit là d'une vraie question pour les professionnels qui ont souvent de vraies contraintes d'emploi du temps pour effectuer leurs traitements.

Pour ce terrain en particulier, une solution pourrait être la réhabilitation de la petite zone humide située en aval et qui pourrait recevoir les eaux du petit cours d'eau dans lequel se jettent les eaux qui ruissellent du bassin versant étudié (Figure 36 à Figure 39). D'autres petits bassins versants viticoles affluents du Layon pourraient être traités de la même manière. En

effet, les zones humides permettent de retenir les pesticides, le temps que la photolyse dégrade les molécules.



Figure 36 : zone humide dans laquelle se jette le petit cours d'eau qui recueille les eaux du bassin versant du site d'étude



Figure 37 : sol de la zone humide



Figure 38 : pont situé au dessus du cours d'eau au milieu de la zone humide



Figure 39 : débouché de la zone humide dans le Layon

Une autre solution est l'enherbement des inter-rangs de vigne qui est déjà pratiqué pour notre site d'étude. En effet, l'enherbement permet de diminuer le ruissellement, ce qui limite le transport de pesticides vers l'exutoire.



Figure 40 : Vue du chemin qui mène à la station de jaugeage en mars 2009.



Figure 41 : Parcelle viticole 2 en mars 2009. Seule le cavailon est désherbé.

Toutefois, cette technique est pratiquement inefficace pour les pluies violentes, celles qui génèrent un ruissellement important. Une simulation du comportement des pesticides en fonction de la pluviométrie et des débits couplée à la dégradation des molécules actives est indispensable. Elle est programmée pour la suite de ce programme de recherche.

6. Références bibliographiques citées

- Aubertot J.N., J.M. Barbier, A. Carpentier, J.J. Gril, L. Guichard, P. Lucas, S. Savary, I. Savini, M. Voltz (éditeurs), 2005. Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. Expertise scientifique collective, synthèse du rapport, INRA et Cemagref (France), 64 p.
- Barriuso E., Calvet R., Schiavon M., Soulas G. 1996. Les pesticides et les polluants organiques des sols – Transformations et dissipation. *Etude et gestion des sols* 3 (4) : 279-296.
- Benoît P. 1994. Rôle de la nature des matières organiques dans la stabilisation de résidus de polluants organiques dans les sols. Thèse Institut National Paris Grignon, 209p.
- Barriuso E., Calvet R. 1992. Soil type and herbicides adsorption. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 46, 117-128.
- Calvet R., E. Barriuso, C. Bedos, P. Benoit, M.-P. Charnay, Y. Coquet, 2005. Les pesticides dans le sol. Conséquences agronomiques et environnementales. Editions France Agricole. Paris. 635 p.
- Charte internationale de Fontevraud (12 décembre 2003)

Duchesne J., Cudennec C. et Corbierre V. (1997). Relevance of the H₂U model to predict the discharge of a catchment. *Water Science and Technology*, vol 36, n°5, pp.169-175.

Dur C., Gouy V., Calvet R., Bélamie R., Chaplain V. 1998. Influence of adsorption-desorption phenomena on pesticide runoff measured under controlled conditions, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 327 (6) : 404-411.

ESRI, 2008a. ArcGIS Help, Spatial Analyst, détermination du sens de circulation.

ESRI, 2008b. ArcGIS Help, Spatial Analyst, Calcul de l'accumulation de flux.

Kartiwa B , 2004. Modélisation hydrologique des versants, application aux bassins versants de Java et Sumatra, Thèse de l'Université d'Angers, 198 p.

Ouest France 15 mai 2008. Trop de pesticides dans les eaux du Layon.

7. Annexes

Annexe 1 et Annexe 2 : Protocoles d'analyse des pesticides

Annexe 3 : Présentation du LEESA

Annexe 4 : Plan de financement

Annexe 5 : Articles édités dans la presse

Eléments joints au présent rapport :

CD comportant :

- fichiers excel des résultats d'analyses de pesticides
- Rapport d'avancement (décembre 2008)
- Rapport final en version numérique (format .doc et .pdf)
- Film réalisé sur le projet par le service audio-visuel de la Faculté des Lettres et présenté lors de la réunion de restitution du 26 novembre 2009 en la mairie de Rochefort-sur-Loire.

7.1. Annexe 1

Dosage du glyphosate et de l'AMPA. par LC/Spectrofluorimétrie.

1. Matériel et produits spécifiques

1.1. Matériel

- Tubes en polypropylène à fond conique de 50ml (Falcon[®])
- Microsorb MV 100-5 (250 mm × 4 mm, DI 0,25µm) (Varian)

1.2. Produits spécifiques

- **Chlorure de calcium**, CaCl₂, (SIGMA ALDRICH, art. 23,922-4). [10043-52-4]
- **Acétonitrile** pour analyses, CH₃CN, (SDS, art. 0062221). [75-05-8]
- **Ether diéthylique**, C₄H₁₀O, (SDS, art. P0442216). [60-29-7]
- **Acide éthylènediaminetétracétique, sel disodique dihydraté** (EDTA), C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈.2H₂O, (ACROS, art. 14785-5000). [6381-92-6]
- **Chloroformiate de méthyl 97% (FMOC)**, C₁₅H₁₁ClO₂, (SIGMA ALDRICH, art. 16,051-2). A conserver à +4°C. [28920-43-6]
- **Dihydrogénophosphate de potassium**, KH₂PO₄, (VWR, art. 1.04873.0250). [7778-77-0]
- **Hydroxide de sodium**, NaOH, (SDS, art. P1040517). [1310-73-2]
- **Tétraborate de sodium décahydraté**, B₄Na₂O₇.10H₂O, (VWR, art. 71999). [1303-96-4]
- **Sodium citrate tribasique bihydraté**, Na₃C₆H₅O₇.2H₂O, (SDS, art. 368057). [6132-04-3]

1.2.1. Solution d'hydroxyde de sodium à 10 mol/l (soude 10 M)

La préparation de soude 10M est exothermique. La préparer dans un bécher avant de la transférer en fiole jaugée, puis dans un flaconnage adapté.

Introduire dans un bécher adapté environ 60 ml d'eau ultra pure, puis y introduire en plusieurs fois une masse totale de 40g d'hydroxyde de sodium. La dissolution de la soude se fait sous agitation magnétique. Lorsque toute la soude est dissoute, laisser revenir la solution à température ambiante avant de la transférer dans une fiole jaugée de 100 ml. Compléter au trait de jauge avec de l'eau ultra-pure et transférer dans un flaconnage adapté.

Conserver la solution pendant une durée maximale de 1 mois.

1.2.2. Solution de complexation

Réaliser une solution de tampon phosphate 0,05 M contenant un mélange d'EDTA (3,5mM), de calcium (7 mM) et de citrate (0,07 M). Pour cela introduire dans un bécher adapté :

- 4,76 g de tétraborate de sodium décahydraté (M = 381 g/mol)
- 325 mg de sel disodique d'EDTA (M = 372 g/mol)
- 196 mg de chlorure de calcium (M = 111 g/mol)
- 5,14 g de sodium citrate tribasique bihydraté (M = 294 g/mol)

Ajouter 250 ml d'eau ultra-pure et mettre sous agitation jusqu'à dissolution des produits. Ajuster le pH à 9,2 à l'aide de la solution de soude 10. Transvaser dans un récipient adapté.

7.2. Annexe 2

Conserver la solution à +4°C, bouteille fermée, pendant une durée maximale de 3 mois.

1.2.3. Solution de dérivation

Réaliser une solution de FMOC à environ 1 g/l dans l'acétonitrile. Pour cela peser environ 100 mg de FMOC et les dissoudre dans environ 100ml d'acétonitrile.

Conserver la solution à une température de +4°C, bouteille fermée, pendant une durée maximale de 3 mois.

1.2.4. Phase mobile

Réaliser une solution de tampon phosphate 0,05 M et acétonitrile (70/30, v/v) à pH 5,4. Pour cela introduire dans un récipient adapté 9,52g de dihydrogénophosphate de potassium et 1400 ml d'eau ultra-pure prélevés à l'aide d'une éprouvette graduée de 1L. Mettre sous agitation jusqu'à dissolution totale. Ajouter ensuite 60 0ml d'acétonitrile prélevés à l'aide d'une éprouvette graduée de 1 litre. Ajuster le pH du mélange à 5,4 à l'aide de la solution de soude 10M. Filtrer sur filtre membrane de nylon 0,2 µm.

Conserver la solution à température ambiante, bouteille fermée, pendant une durée maximale de 15 jours.

1.2.5. Solutions pour étalonnage

L'étalonnage sera réalisé en dérivant les points de gamme de la même manière que les échantillons à analyser. Les solutions étalons suivront donc la même procédure.

1.2.6. Items de référence

La gestion des items de référence est effectuée selon la procédure PR06/GEST/001.

Chaque item de référence utilisé doit avoir une pureté connue et, si possible, une incertitude de pureté connue.

1.2.7. Solutions mères et filles

Les solutions mères sont préparées en suivant le MON 06/SOL/001. Le solvant est l'eau.

Les conditions de stockage et de conservation des solutions mères sont définies sur la fiche des items de référence.

- **Préparation de la solution à 10 mg/l**

Par dilution dans l'eau ultra-pure, préparer une solution contenant 10 mg/l des 2 items de référence.

Conserver dans un flacon ambré de 60 mL à +4°C pendant une durée maximale de 1 mois (bouteille fermée avec un bouchon téflonné).

- **Préparation de la solution à 0,25 mg/l**

Par dilution dans l'eau ultra-pure, préparer une solution contenant 0.25 mg/l des 2 items de référence.

Conserver dans un flacon ambré de 60 ml à +4°C pendant une durée maximale de 1 mois (bouteille fermée avec un bouchon téflonné).

- **Préparation de la solution à 0,025 mg/l**

Par dilution dans l'eau ultra-pure, préparer une solution contenant 0.025 mg/l des 2 items de référence.

Conserver dans un flacon ambré de 60 ml à +4°C pendant une durée maximale de 1 mois (bouteille fermée avec un bouchon téflonné).

2. Mode opératoire

Après purification par un double lavage à l'éther afin d'éliminer le maximum de matière organique, les échantillons sont traités par un mélange d'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA), de calcium et de citrate de manière à complexer les ions multivalents éventuellement présents (essentiellement calcium et métaux divalents : fer, cuivre et zinc) susceptibles d'interférer en « piégeant » le glyphosate et l'AMPA. Le citrate permet de complexer le calcium ; l'EDTA permet de complexer les métaux et est introduit sous forme calcique de manière à éviter la présence d'EDTA libre qui génèrerait un autre type d'interférences (formation de sous-produits fluorescents) dans le cas où les échantillons ne contiendraient pas de métaux. Ces complexants sont introduits par l'intermédiaire d'un tampon borate pH 9,2 de manière à se placer au pH optimum de dérivation. Les échantillons sont maintenus 2h à 70°C de manière à permettre aux équilibres de complexation de s'établir. Les composés sont ensuite dérivés (30 min à température ambiante) par le chloroformiate de méthyle (FMOC-Cl) en présence d'acétonitrile. L'excès de réactif de dérivation et les sous-produits formés sont éliminés par une seconde procédure de lavages à l'éther (double). Le dosage des résidus est réalisé par chromatographie en phase liquide sur colonne de type amino couplée à un spectrofluorimètre.

2.1. Echantillon à analyser

Introduire dans un tube à centrifugation gradué de 50 mL en polypropylène, 15 mL d'échantillon mesurés grâce à la graduation du tube.

2.2. Points de gamme

Introduire dans plusieurs tubes à centrifugation gradués de 50 ml en polypropylène environ 10 ml d'eau ultra-pure mesurés grâce à la graduation du tube. Introduire dans chaque tube une quantité connue des produits à analyser à partir de la solution de surcharge appropriée (0,025

ou 0,25 mg/l) à l'aide d'une pipette automatique appropriée (P200 ou P1000). Compléter à la graduation 15 ml avec de l'eau ultra-pure.

Taux de surcharge (µg/L)	Volume de solution à 0,025 mg/L à ajouter (µL)	Volume de solution à 0,25 mg/L à ajouter (µL)
0,1	60	-
0,2	120	-
0,5	300	-
1	-	60
2	-	120
5	-	300

2.3. Purification avant dérivation

Ajouter 5 ml d'éther diéthylique. Mettre sous agitation 5 min sur l'agitateur mécanique (vitesse maximale, 300 sur l'afficheur). Laisser décanter au minimum 15 min. A l'issue de la décantation, éliminer délicatement la phase organique supérieure de la pipette de 5ml. Répéter la procédure une seconde fois et éliminer une partie de la phase aqueuse de manière à en garder 7,5 ml mesurés à l'aide de la graduation du flacon. Il est important de bien faire attention à éliminer la totalité de l'éther résiduel de manière à avoir réellement 7,5 ml de phase aqueuse sous peine de modifier le facteur de dilution au moment de l'introduction du tampon. Au besoin, chauffer légèrement et/ou mettre quelques instants sous courant d'azote.

2.4. Complexation

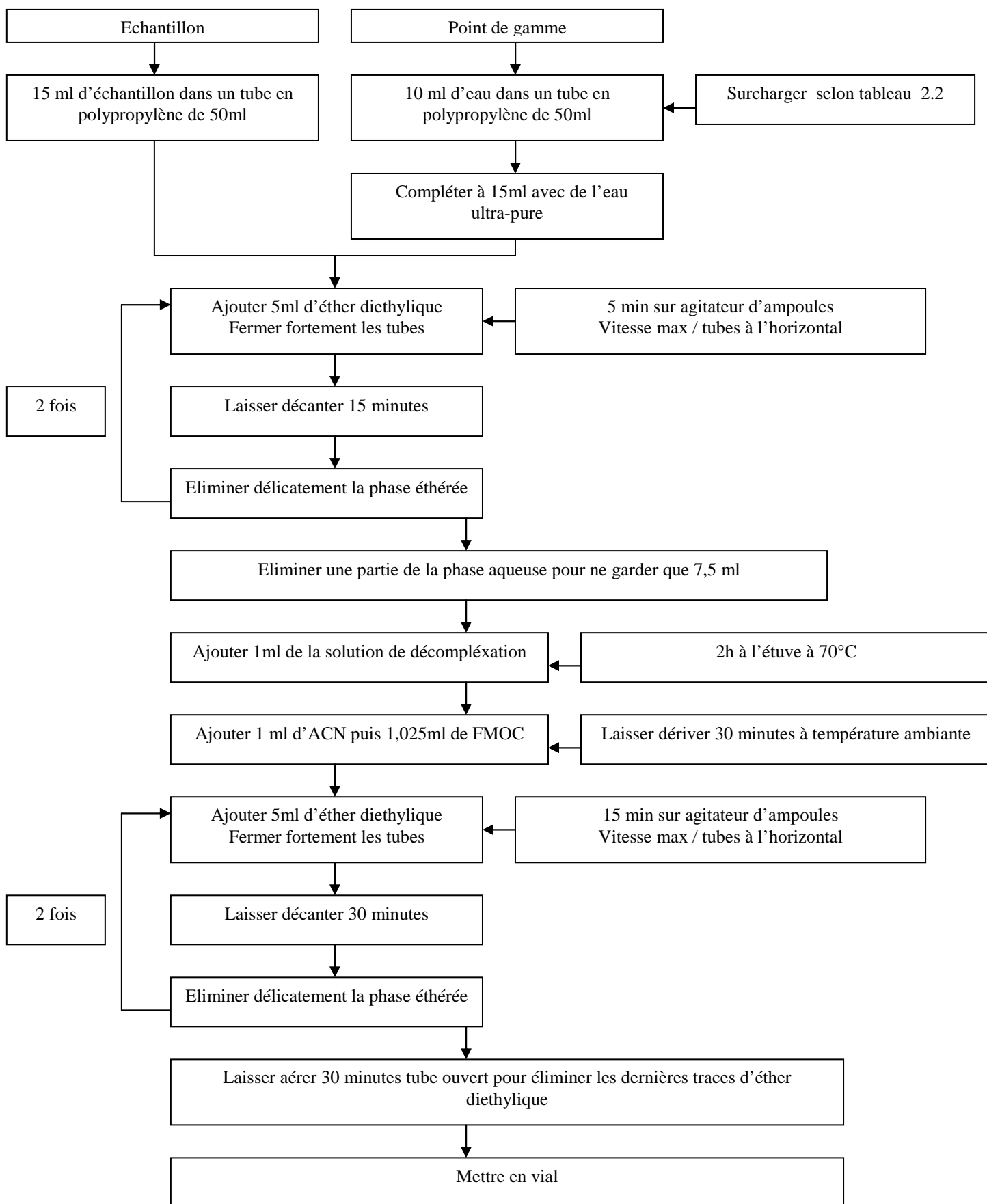
Ajouter 1 ml du tampon borate pH 9,2 contenant l'EDTA calcique et le citrate à l'aide d'une pipette automatique (P1000). Placer à l'étuve (70°C environ) pendant 2h.

2.5. Dérivation

Introduire dans l'échantillon 1 ml d'acétonitrile puis 1,025 mL de la solution de FMOC à 1 g/l à l'aide d'une pipette automatique (P1000). Laisser reposer 30 min à température ambiante.

2.6. Purification après dérivation

A l'issue de la dérivation, introduire 5 ml d'éther à l'aide d'une éprouvette graduée de 25 ml. Agiter à l'aide de l'agitateur mécanique pendant 15 min (vitesse maximum, 300 sur l'afficheur) et laisser décanter au minimum 30 min. A l'issue de la décantation, éliminer délicatement la phase organique supérieure à l'aide d'une pipette pasteur jetable de 2 ml. Répéter la procédure une seconde fois. Introduire environ 1800 µl de phase aqueuse dans un vial de 2 ml pour analyse. Là encore, veiller à bien éliminer les restes d'éther. Si nécessaire, les échantillons dérivés peuvent éventuellement être gardés au congélateur.



6.9 Détermination - Analyse instrumentale

La détermination et la quantification des produits dérivés ainsi obtenus sont réalisées par chromatographie en phase liquide couplée à un spectrofluorimètre.

Les conditions opératoires sont données à titre d'exemple.

Conditions de détection :

Longueur d'onde d'excitation : 260 nm

Longueur d'onde d'émission : 310 nm

Gain : 10

Méthode d'injection et de quantification

Colonne : MICROSORB MV 100-5 (250mm ×4mm, DI 0,25µm)

Phase mobile : Tampon phosphate 0,05M et acétonitrile (70/30, v/v), pH 5,4

Débit : 1ml/min.

Volume injecté : 100 µL

Durée de l'analyse : 30 min

Technique d'exploitation : Surface des pics

Pour information, les temps de rétention des 2 composés, dans ces conditions d'analyse, sont de 5,7 min pour l'AMPA et 24 min pour le glyphosate. Ils peuvent toutefois diminuer sensiblement au fil de l'usure de la colonne.

6.10 Etalonnage

Injecter la gamme de manière à réaliser l'étalonnage. Cette gamme peut être utilisée une semaine en injectant quotidiennement un point conservé à -18°C pour vérification. Il est toutefois conseillé de réaliser un point de gamme pour chaque série d'analyse, de manière à vérifier la répétabilité des extractions pouvant être affectées par la température du laboratoire.

7.3. Annexe 3

Méthode d'analyse multi-résidus

1. INTRODUCTION

Les résidus de produits phytosanitaires sont extraits par partages liquide/liquide avec un mélange dichlorométhane/acétate d'éthyle (80/20 v/v). Le dosage des résidus est réalisé par chromatographie liquide ultra performance, sur colonne octadécyle, couplée à un détecteur de masse en tandem de type triple quadripôle et/ou par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire apolaire couplée à un détecteur de masse en tandem de type trappe d'ions.

2. PREPARATION DES SOLUTIONS ETALONS

- Concentration solution mère : 1 g.L⁻¹
- Solvant : acétonitrile ou méthanol
- Concentration(s) solution (s) fille : 10 mg.L⁻¹
- Solvant : acétonitrile ou acétate d'éthyle en fonction de l'analyse chromatographique
- Concentration(s) solution(s) de surcharge : 1 mg.L⁻¹
- Solvant : acétonitrile

Réalisation de la gamme d'étalonnage par dilutions appropriées des solutions de surcharge dans :

- Acétate d'éthyle pour l'injection en GC/IT/MS/MS
- Eau ultra pure/méthanol/acide acétique (50/50/0,1 ; v/v/v) pour l'injection en LC/ESI/MSMS

3. MATERIEL ET PRODUITS SPECIFIQUES

4.1 MATERIEL

- Colonne CP-Sil 8 CB Low Bleed MS, (30 m × 0,25 mm DI ; DF 0,25 µm, VARIAN)
- Colonne Nucleodur C₁₈ pyramid, (100 mm × 2 mm DI, 1,8 µm, Macherey Nagel)
- Filtre 541 (90 mm DI, Whatman®)
- Filtre Nylon (0,20 µm, Whatman®)
- Papier pH, (VWR)

4.2 REACTIFS ET PRODUITS CHIMIQUES SPECIFIQUES

- Acétate d'ammonium, Riedel de Haën, art.32301
- Acide orthophosphorique 85 %, Prolabo, art. 20626292
- Hydroxyde de sodium en pastilles 97 %, CARLO ERBA, art.480507

4.3 PREPARATION DES SOLUTIONS

4.3.1 Mélange dichlorométhane/acétate d'éthyle (80/20 ; v/v)

Dans un flaconnage adapté, préparer la solution de mélange dichlorométhane/acétate d'éthyle (80/20) (v/v), en prenant en compte les exemples du tableau suivant :

Volume du mélange (en mL)	Dichlorométhane (en mL)	Acétate d'éthyle (en mL)
2500	2000	500
2000	1600	400

Conserver la solution pendant une durée maximale de 1 mois.

4.3.2 Solution d'hydroxyde de sodium à 10 mol/L (Soude 10M)

La préparation de soude 10M est exothermique, elle doit donc être préparée dans un bécher avant de la transférer en fiole jaugée, puis dans un flaconnage adapté.

Dans un bécher adapté, préparer la solution de soude 10M, en prenant en compte les exemples du tableau suivant :

Volume de solution (en mL)	Masse d'hydroxyde de sodium (en g)
2000	800
1000	400

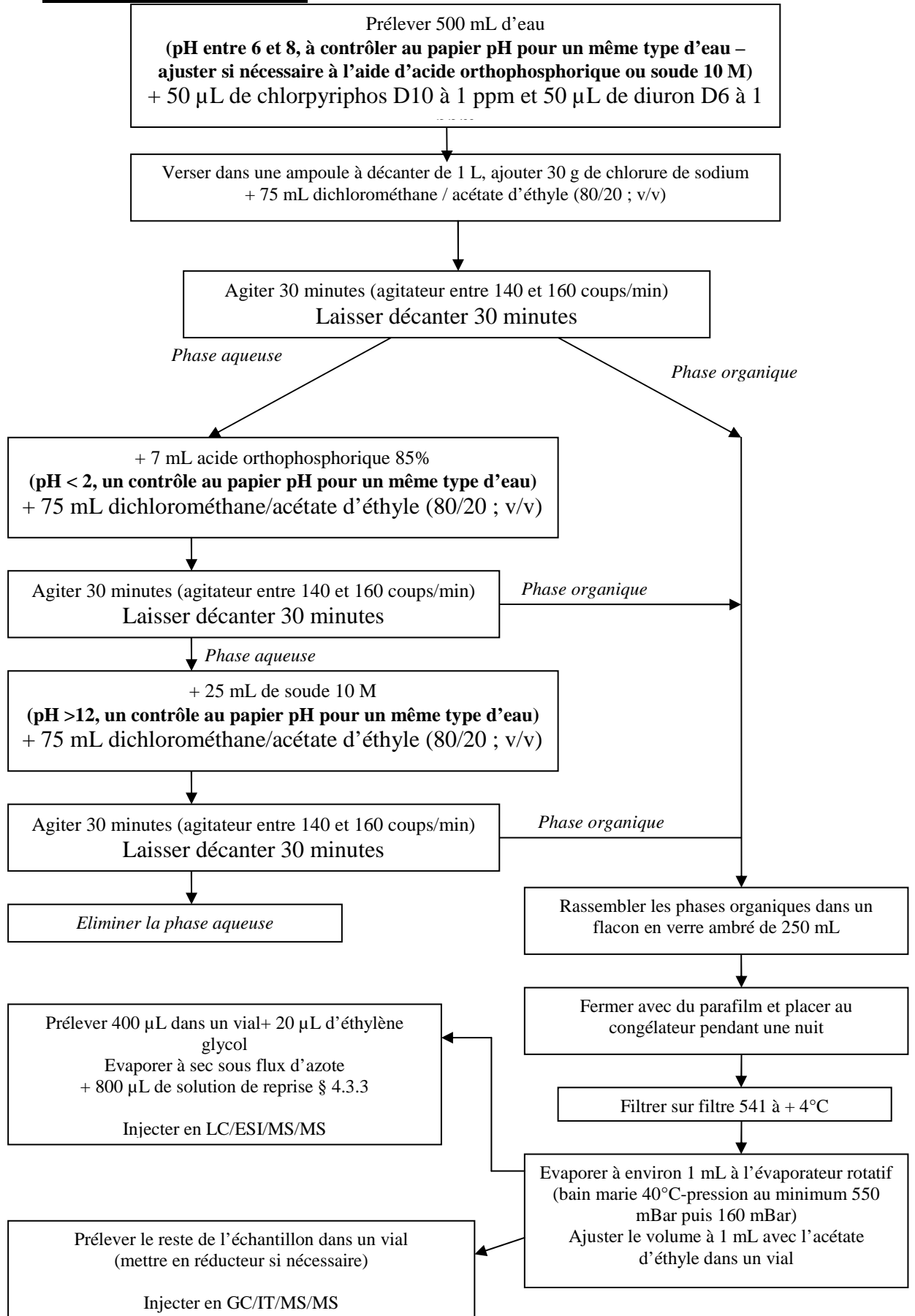
Il est très fortement conseillé de verser dans le bécher entre la moitié et les $\frac{3}{4}$ du volume final d'eau ultra pure, puis de verser en plusieurs fois l'hydroxyde de sodium. La dissolution de la soude se fait sous agitation magnétique. Lorsque toute la soude est dissoute, laisser revenir la solution à température ambiante avant de la transférer dans une fiole jaugée. Compléter au trait de jauge et transférer dans un flaconnage adapté.

Conserver la solution pendant une durée maximale de 1 mois.

4.3.3 Phase de reprise pour la chromatographie liquide

Réaliser une solution eau ultra pure acidifiée/méthanol acidifié (50/50 ; v/v). L'eau ultra-pure et le méthanol sont acidifiés à 0,1 % avec de l'acide acétique glacial.

5. METHODE DE DOSAGE



Injection :

GC/IT/MS/MS (GC 2000)

LC/API4000

Conditions chromatographiques GC

Front Injector Type 1079

Oven Power: On
Coolant: On
Enable Coolant at: 160 C
Coolant Timeout: 120.00 min

Temp (C)	Rate (C/min)	Hold (min)	Total (min)
60	0	0.50	0.50
250	200	11.00	12.45

Time (min)	Split State	Split Ratio
Initial	On	25
0.01	Off	Off
4.00	On	25

Front Injector EFC Type 1

Constant Column Flow: 1.0 ml/min
Pressure Pulse: none

Column Oven

Coolant: Off
Enable Coolant at: 50 C
Coolant Timeout: 20.00 min
Stabilization Time: 0.10 min

Temp (C)	Rate (C/min)	Hold (min)	Total (min)
60	0.0	0.50	0.50
220	15.0	1.00	12.17
300	5.0	0.00	28.17

Mode d'injection : SPI**Volume d'injection : 2 µL****Linéarité : de 7,5 µg/L à 50 µg/L**

Conditions chromatographiques LC

I. Paramètres LC (Ultimate 3000 Dionex)

- Phases mobiles :

La phase aqueuse est filtrée sur filtre Nylon® 0.2 µm

- Phase A : eau ultra pure / acide acétique (100/0,1) (v/v) + 5 mM d'acétate d'ammonium.
- Phase B : méthanol / acide acétique (100/0,1) (v/v) + 5 mM d'acétate d'ammonium

- Volume d'injection : 20 µL
- Linéarité : de 0,5 µg/L à 10 µg/L
- Gradient :

Temps (min)	% PhaseA	% Phase B
0	50	50
1	50	50
2	30	70
3	30	70
4	0	100
5	0	100
6	50	50
8	50	50

- Débit : 0,8 mL/min
- Température du four colonne : 60°C

II. Paramètres MS (API 4000)

II.1. Paramètres de la source en ESI⁺ :

- Type de source : Turbospray
- Type d'ionisation : electrospray ionisation (ESI)
- Mode d'ionisation : ESI⁺
- CAD gas : 11
- Curtain gas : 35 psi
- Gas 1 : 40 psi
- Gas 2 : 50 psi
- Ionspray voltage : 5500 Volts
- Température : 550°C
- Interface heater : ON

II.2. Paramètres de la source en ESI :

- Type de source : Turbospray
- Type d'ionisation : electrospray ionisation (ESI)
- Mode d'ionisation : ESI
- CAD gas : 11
- Curtain gas : 35 psi
- Gas1 : 40 psi
- Gas2 : 50 psi
- Ionspray voltage : - 4500 Volts
- Temperature : 550°C
- Interface heater : ON

7.4. Annexe 4

Plan de financement

Le financement régional a été accordé en avril 2007.

Le financement du conseil général a été accordé le 10 juillet 2008.

RECETTES		
Organismes	Taux	Montants en euros
Université d'Angers	20%	11 160
Conseil Général	30%	16 740
Conseil Régional	50%	27 900
TOTAL HT	100%	55 800