



HAL
open science

Evaluation du pouvoir épurateur des dispositifs rustiques de filtration des eaux de drainage

Romain Vallée

► **To cite this version:**

Romain Vallée. Evaluation du pouvoir épurateur des dispositifs rustiques de filtration des eaux de drainage. Sciences de la Terre. 2011. hal-01877775

HAL Id: hal-01877775

<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-01877775>

Submitted on 20 Sep 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Faculté des Sciences et Technologies
Département Géosciences
Master 2 Sols, Eaux, Environnements (S.E.E)

Rapport de Stage

Evaluation du pouvoir épurateur des dispositifs rustiques de filtration des eaux de drainage



Responsable de Stage :
Sylvie DOUSSET (LIMOS)

Romain VALLEE
Année 2010-2011

Tuteur de Stage :
Marc BENOIT (INRA Mirecourt)

Préambule

Cette étude s'est déroulée au sein du Laboratoire des Interactions Microorganismes – Minéraux – Matières Organiques dans les sols (LIMOS, UMR 7137-CNRS, Vandœuvre-lès-Nancy). Ce travail a été réalisé au sein d'un plus vaste programme d'évaluation du pouvoir épurateur de dispositifs rustiques de filtration des eaux de drainage mis en place dans le cadre de la Zone Atelier Moselle.

Le LIMOS

Présentation du LIMOS

Le Laboratoire des Interactions Microorganismes – Minéraux – Matières Organiques dans les sols (UMR 7137- CNRS/Université de Lorraine) est dirigé par Mme Corinne LEYVAL et est composé de 6 chercheurs CNRS, 5 enseignants chercheurs, 8 techniciens et administratifs et 8 doctorants.

La recherche

Le LIMOS s'est spécialisé dans la compréhension des interactions bio-physico-chimiques entre les constituants du sol (minéraux, matières organiques, solutions, microorganismes et plantes) et leur dynamique. L'objectif de ces recherches est d'accroître les connaissances sur le fonctionnement et l'évolution des sols naturels fortement anthropisés.

La finalité de ces travaux est de permettre une caractérisation des processus biologiques liés aux activités des microorganismes et des processus physico-chimiques. La finalité de ces travaux est de mettre en place des outils de prédiction et des modèles. Ces activités de recherches sont indispensables pour mieux comprendre le comportement des éléments minéraux (majeurs et traces) et des composés organiques naturels ou anthropiques sous l'influence des microorganismes dans les systèmes sol-plante. Ces travaux permettent aussi de mettre en place des outils d'évaluation de la qualité des sols et déterminer leur capacité à agir en tant que « réacteurs » assurant le bon fonctionnement des écosystèmes terrestres. Enfin, ils sont nécessaires pour réhabiliter les systèmes anthropisés et pour maintenir les fonctions environnementales essentielles du sol.

Remerciement

Je remercie en premier lieu ma directrice de stage Mme Sylvie DOUSSET, qui m'a une nouvelle fois initié à la recherche en me proposant ce sujet de stage. Elle a toujours su être présente pour répondre à mes questions et a su me guider afin de mener à bien mes recherches.

Je remercie également Mme Corine LEYVAL de m'avoir accueilli au sein du LIMOS et M. Marc BENOIT d'avoir accepté d'être mon tuteur de stage.

Je porte tous mes remerciements à Hervé MARMIER qui a dépensé tant d'énergie pour le bon avancement de ce stage, lors de la réalisation des fosses pédologiques (en sols argileux !!!). Je remercie également David BILLET d'être resté à mon écoute malgré mes nombreuses et incessantes questions ainsi que pour sa rapidité analytique.

Je tiens à remercier tout le personnel du LIMOS pour tous les bons moments passés durant ces 5 mois de stage.

GLOSSAIRE

AERM : Agence de l'eau Rhin-Meuse

ANSES : Agence Nationale de Sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

DCE : Directive Cadre sur l'Eau

DDASS : Direction Départementale des Affaires Sanitaires et Sociales

GC-MS : Gaz Chromatography-Mass Spectrum

INRA : Institut National de Recherche Agronomique

MES : Matières En Suspension

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

PAC : Politique Agricole Commune

SOeS : Service de l'Observation et des Statistiques

SPE : Solid phase extraction

STEVAL : Station EXpérimentale de VALorisation des matières premières et des substances résiduelles

UHPLC : Ultra High Pressure liquid chromatography

ZAM : Zone Atelier Moselle

Liste des figures et tableaux	1
Introduction	2
I. Contexte et objectif de l'étude.....	3
1.1 Les pollutions agricoles.....	3
1.2 Les produits phytosanitaires	3
1.2.1 Définition et historique.....	3
1.2.2 Devenir des pesticides dans l'environnement	3
1.2.3 Etat des lieux	5
1.3 Les zones tampons en agriculture.....	5
1.4 Les aménagements visant à réduire la pollution par les eaux de drainage.	6
1.4.1 Les mares.....	6
1.4.2 Les fossés	7
1.5 Les molécules étudiées.....	8
1.5.1 La dégradation.....	8
II. Matériels et méthodes.....	9
2.1 Les dispositifs rustiques de filtration.....	9
2.1.1 Le dispositif de Jallaucourt (57).....	10
2.1.2 Le dispositif d'Ollainville (88).....	11
2.2 Les protocoles expérimentaux.....	12
2.2.1 Les cinétiques de dégradation	13
2.3 Les moyens analytiques.....	13
2.3.1 Dosage du CO ₂	13
2.3.2 Extraction des résidus de pesticides dans les terres, sédiment et paille.....	14
2.3.3 Concentration des solutions aqueuses	14
2.3.4 Analyse par UHPLC.....	14
2.3.5 Les analyses statistiques.....	15
III. Résultats et discussions	15
3.1 Les analyses de terre.....	15
3.2 Les mesures de CO ₂ dégagé	16
3.3 La dégradation des pesticides.....	17
3.3.1 Les rendements d'extraction.....	17
3.3.2 La dégradation des molécules au sein des dispositifs.....	18
3.3.3 Comparaison entre dispositifs	19
3.3.4 Variabilité des résultats et des rendements.....	21
3.4 Teneurs en pesticides dans les eaux de drainage.....	23
3.5 Discussion	23
Conclusion.....	25
Références bibliographiques	26

Liste des figures et tableaux

Figure 1 : Mécanismes de dispersion des pesticides dans l'environnement (Calvet et Charnay, 2002) .	4
Figure 2 : Localisation des dispositifs	9
Figure 3 : Photographie du dispositif de Jallaucourt et de la fosse pédologique, avril 2011 (Photographie : R. Vallée).....	10
Figure 4 : Photographie du dispositif d'Ollainville et de la fosse pédologique, avril 2011. (Photographie : R. Vallée).....	11
Figure 5 : Quantités de CO ₂ dégagés (en g de CO ₂ en pourcent du carbone organique total) en fonction du temps pour les quatre modalités	16
Figure 6 : Rendements d'extraction, en % de la quantité appliquée, pour les différentes modalités.....	17
Figure 7 : Rendement d'extraction, en pourcent de la quantité appliquée, selon les différents utilisés	22
Tableau 1 : Principales caractéristiques physico-chimiques des molécules choisies (Footprint, 2007- 2008).....	12
Tableau 2 : Principales caractéristiques des échantillons prélevés sur les sites de Jallaucourt et d'Ollainville	15
Tableau 3 : Teneurs en pesticides dans le sol en fonction du temps	18
Tableau 4 : Teneurs en pesticides dans la paille en fonction du temps	18
Tableau 5 : Teneurs en pesticides dans le sol en fonction du temps	19
Tableau 6 : Teneurs en pesticides dans les sédiments en fonction du temps	19
Tableau 7: Quantités de napropamide extraites (en %), valeur corrigée du rendement	20
Tableau 8 : Quantités d'isoproturon extraites (en %), valeur corrigée du rendement.....	20
Tableau 9 : Quantités de boscalid extraites (en %), valeur corrigée du rendement.....	20
Tableau 10 : Quantités de prochloraze extraites (en %), valeur corrigée du rendement	21
Tableau 11 : Quantités de tébuconazole extraites (en %), valeur corrigée du rendement	21

Introduction

La qualité de l'eau est un enjeu majeur de nos sociétés. L'ensemble des masses d'eau (eaux de surface, eaux souterraines, océans, glaciers,...) subissent des perturbations chimiques, physiques et/ou biologiques. La loi 2004/338 (JO, 2004), transposition de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) Européenne 2000/60/CE (JOCE, 2000) impose aux états membres un bon état écologique et chimique d'ici 2015 des eaux de surface, souterraines et côtières. En France, dès 1964 et la loi sur l'eau (JO, 1964) six agences de l'eau ont été créées pour aider techniquement et financièrement les opérations d'intérêt général au service de l'eau et de l'environnement, par bassin hydrographique. En 2000, la Zone Atelier Moselle (ZAM) a été créée avec l'appui de la région Lorraine, de l'Etat, du CNRS et regroupe actuellement 20 laboratoires. La ZAM a pour objectif d'établir la sûreté et la sécurité de l'approvisionnement en eau des grandes métropoles régionales. La protection de la ressource en eau vis-à-vis des diverses pollutions est donc un des enjeux de cette zone atelier. Dans ce cadre, un programme de protection visant à réduire les pollutions d'origine agricole a été mis en place et a fait l'objet d'une convention avec l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse (AERM).

L'agriculture émet un certain nombre de polluants dans l'environnement : nitrates, phosphore et pesticides. Au niveau national et européen des mesures ont été prises pour limiter ces pollutions. Depuis 2003, l'éco-conditionnalité des aides de la Politique Agricole Commune (PAC) (JOCE, 2004) a, par exemple, rendu obligatoire l'installation de bandes enherbées entre les parcelles agricoles et les cours d'eau. Cette mesure a pour but de limiter les contaminations directes par ruissellement et par dérive des intrants agricoles lors de leur application. La contamination des eaux de drainage des parcelles agricoles peut rendre impossible la réalisation des objectifs à atteindre de la DCE. En effet, selon Turpin (1997), les facteurs aggravants le transfert des produits phytosanitaires sont le ruissellement, lorsqu'il se produit proche de la date d'application, les sols peu profonds et la présence de drains. En 2007, 91% des points de mesure des eaux superficielles et 59% des eaux souterraines présentaient une contamination par les produits phytosanitaires (SOeS, 2011).

Le plateau Lorrain est une zone de production agricole intensive. Ce plateau est caractérisé par de nombreux sols argileux qui ont été très largement drainés vers les années soixante-dix. Dans une grande majorité des cas, les eaux de drainage sont rejetées dans les fossés puis les rivières ou directement dans les rivières. Le drainage augmente la vitesse de transfert de l'eau et des polluants dans les sols et augmente ainsi les quantités exportées vers les eaux de surface. Ainsi la Chambre Régionale d'Agriculture de Lorraine, l'INRA de Mirecourt et l'université Henri Poincaré ont mis en place un programme d'installation et d'évaluation du pouvoir épurateur de dispositifs rustiques filtrants des eaux de drainage, en partenariat avec l'AERM et l'ANSES. Les objectifs de ce programme sont d'évaluer la capacité de différents dispositifs à limiter les exportations de polluants (pesticides et azote) des eaux de drainage vers les eaux de surface et d'identifier et comprendre les mécanismes d'atténuation de la pollution.

Ce travail s'inscrit dans l'objectif d'évaluation de la capacité épuratoire des dispositifs. Deux dispositifs ont été retenus pour cette étude (Jallaucourt (57) et Ollainville (88)). La cinétique de dégradation de deux herbicides et trois fongicides, largement utilisés en Lorraine, a été suivie selon différentes modalités (sols, sédiments, paille). Ces cinétiques ont été réalisées en conditions anoxiques et à des concentrations proches de celles rencontrées dans les eaux de drainage.

I. Contexte et objectif de l'étude

1.1 Les pollutions agricoles

L'agriculture influence la qualité des eaux de surface et de manière moins prononcée les eaux souterraines. Les polluants les plus caractéristiques, émis par les activités agricoles, sont le phosphore, l'azote et les produits phytopharmaceutiques. L'utilisation de ces intrants agricoles a très fortement augmenté après la seconde guerre mondiale afin de subvenir aux besoins alimentaires des populations. Bien que les pratiques agricoles actuelles (agriculture raisonnée) et les mesures politiques prises (éco-conditionnalité des aides PAC, plan éco-phyto 2018), tendent à limiter la contamination des eaux par ces polluants, celle-ci reste néanmoins importante (IFEN, 2007).

1.2 Les produits phytosanitaires

1.2.1 Définition et historique

Au sens de la directive 91/414/CEE (JOCE, 1991) les produits phytosanitaires désignent les substances actives et les préparations contenant une ou plusieurs matières actives. Ces produits commerciaux sont destinés à :

- protéger les végétaux contre des organismes nuisibles ou de prévenir leurs actions,
- exercer une action sur les processus vitaux des végétaux,
- assurer une conservation des végétaux et des denrées,
- détruire les végétaux indésirables,
- détruire les parties des végétaux, freiner ou prévenir une croissance indésirable.

Ces produits peuvent être désignés sous plusieurs termes : produits phytosanitaires, produits phytopharmaceutiques et pesticides (Domange, 2005). Comme pour les engrais minéraux, l'utilisation en agriculture de produits phytosanitaires a très largement augmentée à la fin de la seconde guerre mondiale. Cependant, la consommation en tonne de matière active, a diminuée à partir des années 90 et se stabilise, depuis 2003, autour de 75 000 t/an en France (UIPP, 2009). Cette tendance est due au fait que les nouvelles matières actives sont utilisées à plus faibles doses. De plus les itinéraires techniques sont de plus en plus performants et raisonnés ce qui limite la consommation de ces intrants.

La France est le premier pays consommateur européen de produits phytosanitaires. Actuellement, près de 6000 spécialités sont commercialisées pour environ 400 matières actives homologuées. L'agriculture consomme près de 90% du tonnage des produits phytosanitaires distribués (SOeS, 2011).

1.2.2 Devenir des pesticides dans l'environnement

Pour les produits phytosanitaires, comme pour les autres polluants, il existe deux grands types de pollution qui expliquent la présence de ces polluants dans l'eau (Assier, 2001). Les pollutions ponctuelles qui correspondent à des sources accidentelles et qui sont le plus souvent dues à des erreurs de manipulation. Les sources diffuses qui correspondent à un ensemble de processus permettant la dispersion dans l'environnement des produits phytosanitaires depuis leurs lieux d'utilisation ou de fabrication. En effet, les conditions d'application des produits phytosanitaires impliquent que seule une faible part des substances actives atteint sa cible (Domange, 2005), en particulier pour les herbicides. Les risques de transferts sont donc d'autant plus grands que cette part augmente. Vis-à-vis des pesticides, les mécanismes favorisant la dispersion (figure 1) dans l'environnement sont :

- la volatilisation et le transport aérien pendant et après l'application,
- le ruissellement,
- le lessivage (vers le réseau de drainage ou la nappe phréatique).

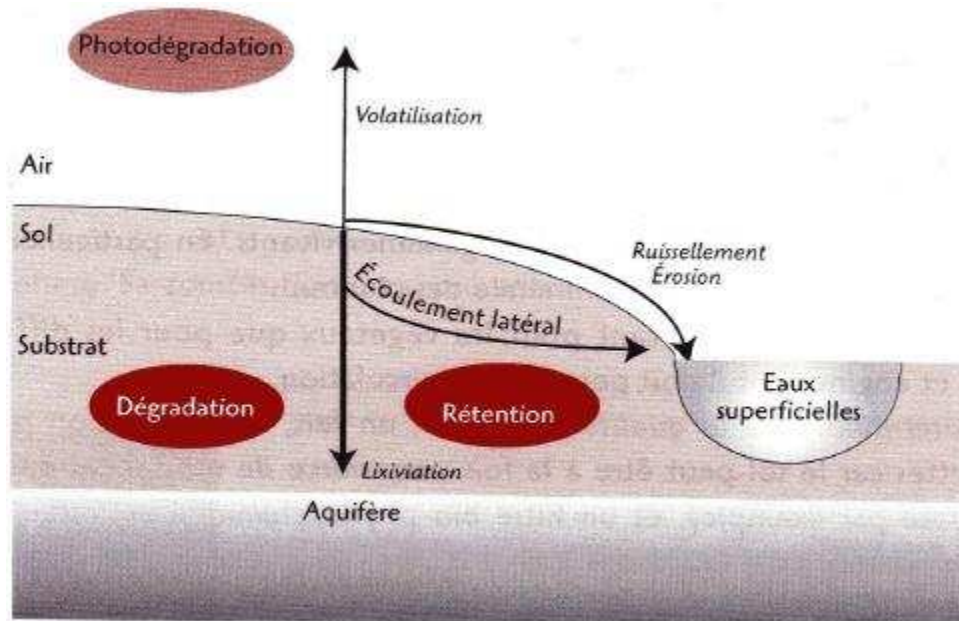


Figure 1 : Mécanismes de dispersion des pesticides dans l'environnement (Calvet et Charnay, 2002)

A l'échelle du bassin versant et de la parcelle, les pertes par dispersion aérienne lors de l'application des produits phytosanitaires sont généralement comprises entre 20 et 30% des quantités appliquées ; les pertes par volatilisation après application sont comprises entre 40 et 50% (Van den Berg *et al*, 1999 ; Aubertot *et al*, 2005). Les exportations de produits phytosanitaires via le ruissellement représentent généralement 1% mais peuvent occasionnellement atteindre 10% (Carter, 2000 ; Aubertot *et al*, 2005). Bien que les concentrations observées sont souvent plus faibles que pour les eaux de ruissellement, les pertes de pesticides par drainage généralement admises se situent autour de 0,5% mais peuvent aller jusqu'à 3% (Carter, 2000). Dans le cas d'une parcelle agricole drainée, ces pertes par lessivage s'ajouteront à la contamination, par les eaux de ruissellement, des eaux de surfaces. Dans le cas d'une parcelle non drainée, les pertes par lessivage contamineront les eaux souterraines.

La part de ces différentes voies d'exportation est très fortement influencée par des facteurs tels que les propriétés physico-chimiques des molécules, la nature et la teneur en eau du sol, les pratiques agricoles (fréquence d'utilisation, techniques culturales) (Arias-Estévez *et al*, 2008) ou encore le temps écoulé entre l'application de la molécule et l'événement pluvieux impliquant un ruissellement ou un drainage. Une fois les molécules appliquées sur la parcelle, celles-ci peuvent continuer à transiter via les voies de transfert énoncées précédemment, mais un certain nombre de mécanismes limitent cette dispersion. Les molécules ainsi appliquées peuvent subir des mécanismes de rétention tels que l'adsorption sur les constituants du sol (matières organiques, argiles et oxydes/hydroxydes) ou l'absorption par la flore et la faune du sol. Les mécanismes de dégradation/transformation (biodegradation, photodégradation, dégradation physico-chimique) permettent de limiter la dispersion des pesticides dans l'environnement.

Les caractéristiques physico-chimiques des molécules sont des paramètres essentiels dans le devenir et la mobilité des molécules dans l'environnement. Les principales caractéristiques pour étudier le devenir d'une molécule sont au niveau physique :

- la pression de vapeur saturante et la constante de Henry qui renseignent sur la volatilité et la répartition du produit entre la solution du sol et l'atmosphère,
- la solubilité dans l'eau qui influence les quantités lessivables,

- les coefficients de distribution K_d , et K_{oc} , qui sont utilisés pour prévoir la répartition des molécules entre la solution et du et sa fraction solide ; ces paramètres permettent d'évaluer les capacités d'adsorption ;

et au niveau chimique :

- l'état ionique des molécules (cationique, anionique, basique ou acide),
- les caractères hydrophiles/hydrophobes,
- la réactivité chimique, photochimique et biologie (Himmel, *et al*, 1990 ; Domange, 2005).

D'autres facteurs, indépendants des caractéristiques physico-chimiques des molécules, jouent un rôle important dans le devenir des produits phytopharmaceutiques. La nature du sol (texture, teneur en matière organique,...), les conditions d'applications (couverture du sol, pulvérisateur,...) ou encore les conditions météorologiques pendant et après l'application peuvent jouer sur les quantités de matières actives exportées.

1.2.3 Etat des lieux

La problématique de pollution des eaux de surface, en milieu agricole, a été révélée il y a plus de trente ans par Schiavon et Jacquin (1973) et Wauchope (1978). Par ailleurs ce problème est toujours d'actualité. L'eau de surface n'est pas le seul compartiment de l'environnement concerné. Une contamination généralisée de l'environnement est observée puisque des molécules ont été retrouvées en Arctique (Barrie, *et al*, 1992) et en Antarctique (Tanabe, *et al*, 1983). Les Alpes n'échappent pas à cette contamination, puisque des traces de pesticides organochlorés ont été retrouvées jusqu'à 1800 m d'altitude (Kirchner, *et al*, 2009). Aussi la présence de pesticides a été révélée en milieu urbain, sur les bords de routes, en sorties de stations d'épuration ou encore au sein de bassin versant forestier. Du fait de cette contamination généralisée, il est parfois très difficile de définir l'origine (agricole/urbaine et diffuse/ponctuelle) de la pollution et leurs proportions (Domange, 2005).

Afin de limiter la dispersion des produits phytosanitaires dans l'environnement, des mesures compensatoires ont été prises. Des mesures, comme l'installation de bandes enherbées, ont été mises en place au sein du paysage agricole pour limiter les transferts de polluants.

1.3 Les zones tampons en agriculture

Les zones tampons en agriculture recouvrent tous les espaces naturels ou aménagés visant à réduire la dispersion des polluants dans l'environnement. Ainsi les zones humides, les bosquets, les fossés, les mares ou encore les dispositifs enherbés peuvent jouer le rôle de zones tampons. «Le terme de "dispositif enherbé" recouvre toute surface en herbe, maintenue ou mise en place expressément, susceptible d'intercepter des écoulements de surface diffus ou concentrés. Ces surfaces ne sont pas nécessairement longilignes, comme on se les représentent souvent : c'est pourquoi le terme de dispositif enherbé a été préféré à celui de bande enherbée ... » (CORPEN, 1997)

Bien que toutes ces zones tampons jouent un rôle vis-à-vis de l'ensemble des polluants agricoles, leur efficacité est fortement dépendante de la voie de transfert et du type de pollution. En effet les haies sont très efficaces contre la dérive des produits phytosanitaires lors de l'application. Les dispositifs enherbés sont quant-à eux efficaces contre les pollutions véhiculées sous formes dissoutes ou particulaires lors des épisodes de ruissellement et les zones humides de type marais favorisent la rétention et la dégradation des polluants agricoles, par exemple.

Afin de répondre aux exigences de la DCE, la diminution des pollutions d'origine agricole est nécessaire. Pour cela il est possible d'intervenir aux trois niveaux suivants : (i) diminution des intrants

agricoles, (ii) modification et meilleure gestion des pratiques agricoles et (iii) limiter les exportations de polluants vers le réseau hydrographique.

Différents aménagements de l'espace agricole sont envisageables pour limiter les transferts de contaminants vers l'environnement et le réseau hydrographique. Ces aménagements sont souvent qualifiés « d'aménagement compensatoires » car ils visent à réduire la contamination et les émissions de polluants sans pour autant limiter leur utilisation. Selon leur nature, ces aménagements peuvent être séparés en deux catégories :

- les éléments dits « linéaires » comme les fossés, les talwegs, les haies, les bandes enherbées...
- les éléments dits « surfaciques » comme les espaces boisés, les mares, les surfaces toujours en herbe, les zones humides...

C'est dans l'objectif de limiter les pollutions diffuses d'origine agricole que des zones tampons telles que des bandes enherbées, des haies ou encore des zones humides ont été (re-)créées. L'ensemble de ces aménagements jouent des rôles différents dans la limitation de la dispersion des contaminants agricoles (Mander et Hayakawa, 2005). Ils affectent particulièrement la dispersion des polluants via les eaux de ruissellement et via le transport aérien lors de l'application des produits phytosanitaires.

En ce qui concerne la protection des eaux de surface vis-à-vis des pollutions engendrées par les eaux de drainage les dispositifs tels que les mares ou encore les fossés sont actuellement en cours d'évaluation.

1.4 Les aménagements visant à réduire la pollution par les eaux de drainage.

Le drainage permet de limiter l'érosion des sols, limite le ruissellement et favorise le ressuyage. Ainsi les parcelles drainées exportent moins de polluants, via le ruissellement, en particulier pour les sols peu filtrant. Dans le cas de sols argileux les quantités de pesticides exportées peuvent être divisées par trois (Brown et *al*, 1995). Mais les eaux de drainage sont aussi chargées en molécules phytopharmaceutiques qui sont directement déversées dans le réseau hydrographique. Les drains étant généralement placés à des profondeurs comprises entre 80 et 100 cm, la contamination des eaux de drainage est plus faible que celle des eaux de ruissellement. En effet l'épaisseur de sol traversée lors du lessivage des produits phytosanitaires implique des processus d'épuration des eaux tels que la dégradation ou la rétention, par exemple (Domange, 2004).

Il est possible de classer ces aménagements en fonction de leurs formes (linéaire ou surfacique). Les dispositifs compensatoires aménagés pour limiter ces pollutions peuvent se présenter sous la forme de fossés linéaires ou non, de mares, ou de zones humides. Ces structures dont l'efficacité est fortement dépendante de leurs fonctionnements hydrologiques peuvent être différenciées selon trois classes : les zones humides à écoulement de surface (Annexe 1, figure 1.1) ; les zones humides à écoulement subsurfacique (Annexe 1, figure 1.2) ; les systèmes à plantes aquatiques flottantes (Annexe 1, figure 1.3).

1.4.1 Les mares

a. Généralités

Une mare est une étendue d'eau stagnante de surface et de profondeur relativement faible, non plantée mais pouvant être naturellement colonisée par la végétation ou plantée de végétation caractéristique (Sac, 2007).

Les mares peuvent être définies comme un espace d'eau libre. Ces zones doivent présenter une végétation composée de plantes herbacées et émergées, de plantes submergées et flottantes. Cette végétation diversifiée permet de réduire la vitesse de l'eau et ainsi de favoriser la dégradation des polluants d'origine agricole (Moore *et al*, 2001).

b. La capacité épuratoire des mares

Dans la littérature, il est parfois difficile de différencier les mares, des lagunes, ou encore des marais qui sont souvent nommés sous l'appellation : « constructed wetland ». La grande majorité des données disponibles sur ces zones font référence aux zones humides de type marais et non de mares.

Les mares en tant que telles sont à l'heure actuelle très peu étudiées et utilisées pour limiter les transferts de produits phytosanitaires dans l'environnement. Une expérimentation, menée par Fiener *et al* (2005), met en avant les pouvoirs épurateurs de mares temporaires. Un talus placé en fond de parcelle agricole permet un stockage de l'eau et la formation d'une mare temporaire durant les périodes de ruissellement. Une diminution de 54 à 85% de la charge en sédiment a été observée. En ce qui concerne les produits phytosanitaires, le flux de terbuthylazine est réduit de moitié par rapport au pic de concentration observable sans talus.

Les mares d'eau libre et les mares végétalisées sont deux aménagements efficaces et complémentaires pour traiter les eaux polluées par des produits phytosanitaires (Rose *et al*, 2006). En effet, la remédiation des molécules comme le diuron, l'aldicarb ou le fluometuron a été suivie au sein d'une succession d'une mare d'eau libre (100 m² pour 1 m de profondeur) et d'une mare végétalisée (200 m² pour 0,5 m de profondeur), pendant deux saisons culturales. Lors de la première saison la moyenne d'abattement, pour l'ensemble des deux mares, était de 27 à 55% pour le diuron, de 15 à 39% pour l'aldicarb et de 0 à 34% pour le fluometuron pour des temps de demi-vie qui sont respectivement de $21,3 \pm 4,2$, $26,4 \pm 7$ et $25,4 \pm 8,6$ jours. Lors de la deuxième saison, le temps de demi-vie de l'aldicarb et du fluometuron est respectivement de $6,2 \pm 0,3$ jours et de $13,8 \pm 1,0$. Le dispositif montre donc une plus grande efficacité la deuxième année. Selon les auteurs, cette efficacité est vraisemblablement due à l'augmentation de la masse végétale de la mare plantée et la prolifération d'algues dans la mare d'eau libre.

1.4.2 Les fossés

a. Généralités

Un fossé est une longue cavité creusée dans le sol pouvant former des méandres, plantée ou naturellement colonisée de végétation de type herbacée (Sac, 2007).

Le réseau de fossés de collecte des eaux de drainage permet une première épuration. Dans ce type d'aménagement, l'atténuation des pollutions minérales et organiques est d'autant plus importante que le réseau est végétalisé (Moore *et al*, 2008). La colonisation d'un fossé par une végétation de type herbacée permet de ralentir les écoulements de l'eau. La diminution de la vitesse de l'eau favorise donc la sédimentation des MES porteuses de polluant et une épuration facilitée des polluants dissous. Afin de limiter la vitesse de l'eau, les aménagements non rectilignes, aux parois rugueuses et à faible pente sont préconisées (Le Filleul, 2001). D'autres caractéristiques du fossé, comme le dimensionnement ou le busage influence leur efficacité épuratoire.

b. La capacité épuratoire des fossés

Peu de données sont disponibles quant à la capacité épuratoire des fossés, et le peu de valeurs disponibles montrent une certaine efficacité mais une très forte hétérogénéité. Mais selon Moore *et al*

(2008), les fossés peuvent être proposés aux agriculteurs comme une pratique de gestion économique et écologique efficace contre les pollutions par les eaux de drainage et de ruissellement.

Pour le bon fonctionnement épuratoire d'un fossé la présence de végétation est primordiale (Moore *et al*, 2008). En effet, la capacité épuratoire de trois fossés a été testée. Deux fossés se présentaient sous la forme de V, l'un étant végétalisé et l'autre non, le troisième fossé se présentait sous la forme d'un U. Trois insecticides (cis-permethrine, trans-permethrine et diazinon) ont été injectés au niveau de ces fossés et les demi-distances ont été recherchées (distance nécessaire pour que la concentration initiale soit divisée par deux). Pour la cis-permethrin les demi-distances varient entre 22 et 50 m respectivement pour le fossé en V-végétalisé et V-non végétalisé. Il en est de même pour la trans-permethrine et le diazinon dont les demi-distances évoluent respectivement entre 21 et 55 m et 55 et 158 m pour les fossés en V-végétalisé et V-non végétalisé.

L'expérimentation menée par Moore *et al* (2001) a montré la capacité épuratoire d'une portion d'un fossé de 50 m vis-à-vis de l'atrazine (herbicide) et du lambda-cyhalothrin (insecticide) et en particulier l'effet végétation. Ce fossé d'une profondeur de 1,3 m présentait une végétation dominée par les Renouées amphibies (*Polygonum amphibium*), les Leersie faux riz (*Leersia oryzoide*) et les Sporobolus (*Sporobolus*). Le suivi des concentrations en atrazine (0,46 mg.l⁻¹) et en lambda-cyhalothrin (28,9 0,46 mg.l⁻¹) a été réalisé pendant 28 jours après l'application de la pollution. Après 24 h, les molécules se sont réparties entre les végétaux, les sédiments et l'eau respectivement à hauteur de 59%, 29% et 12% pour l'atrazine et entre les plantes et les sédiments à hauteur de 97% et 3% pour le lambda-cyhalothrine. Au bout de 28 jours, 42 à 77% de l'atrazine était immobilisée au niveau des végétaux et 61 à 93% pour le lamda-cyhalothrine selon la section du fossé. De plus les auteurs indiquent que les concentrations en sortie de dispositif sont inférieures à la dose sans effet. Le pouvoir épurateur d'un fossé enherbé a également été démontré par Garon-Boucher et Charnay (1998). L'expérimentation consistait à injecter de l'isoproturon et du diflufenicanil, avec un traceur (ion chlorure), dans le fossé qui avait un débit de 2,5 l.s⁻¹. Ce protocole a mis en évidence que le diflufenicanil était retenu (adsorption) à 37% à 25 m et 54% à 50 m. L'isoproturon qui est plus soluble n'a été retenu qu'à hauteur de 12 et 27% respectivement à 25 et 50 m.

1.5 Les molécules étudiées

1.5.1 La dégradation

La littérature présente généralement des cinétiques de dégradation pour des concentrations en pesticides, représentatives de la dose agronomique appliquée. Aussi peu de données sont disponibles concernant la dégradation des molécules phytosanitaires dans les gammes de concentrations des eaux de drainage (de l'ordre de la centaine de ng.l⁻¹ au µg.l⁻¹). De plus, le protocole expérimental mis en place pour cette étude a pour objectif de reproduire au mieux les conditions environnementales. Pour cela les cinétiques de dégradation sont réalisées en conditions anoxiques, sous une lame d'eau d'environ 1 cm (voir paragraphe 2.2.2).

Les expériences menées par Walker *et al* (2001) ont montré des temps de demi-vie de l'isoproturon compris entre 6,5 et 30 jours pour une contamination de 15 mg.kg⁻¹, correspondant à la dose agronomique de la molécule. Au-delà de ces résultats, les auteurs montrent une grande variabilité du comportement de la molécule suivant les échantillons. Cette variabilité est principalement due à l'hétérogénéité du sol. Les travaux d'Alletto *et al* (2006) comparent la minéralisation de l'isoproturon à différentes concentrations (dose lessivable : 25 g.ha⁻¹ ; dose agronomique : 200 g.ha⁻¹), sur différents sols (échantillons de surface et de profondeur), à des teneurs en eaux (50 et 90% de la capacité au champ) et des températures (10 et 22°C) différentes. Les résultats montrent que la dégradation est plus sensible aux variations de la teneur en eau puisque le temps de demi-vie a été réduit respectivement

par un facteur 10 et 15 entre les modalités à 50% de la capacité au champ et 90%, pour des températures de 10 et 22°C. Les auteurs expliquent ces résultats par une biodisponibilité qui augmente avec la teneur en eau.

Des cinétiques de dégradation ont été réalisées, pour le tébuconazole, sur des sols viticoles amendés avec des composts. Les temps de demi-vie ont été calculés et varient entre 8,2 et 12,4 jours ; les modalités amendées présentent des temps de demi-vie plus faible (Herrero-Hernandez et *al*, 2011). Les auteurs présentent les cinétiques de dégradation comme bi-phasique comprenant une période de régression rapide puis lente. Par ailleurs les fongicides peuvent être néfastes aux communautés bactériennes présentes dans le sol, qui peuvent participer à la dégradation d'autres molécules comme les herbicides (White et *al*, 2010). Bien que pour cette expérience, la présence de tébuconazole, à la dose agronomique, favorise la dégradation du métolachlor, qui passe de 56 à 45 jours. Cet effet est inversé en présence de chlorothalonil qui fait augmenter le temps de demi-vie du métolachlor à 99 jours.

Pour ce qui est du prochloraze, du napropamide et du boscalid aucune référence n'est disponible dans la littérature qui relate de cinétiques de dégradation dans les sols.

II. Matériels et méthodes

2.1 Les dispositifs rustiques de filtration

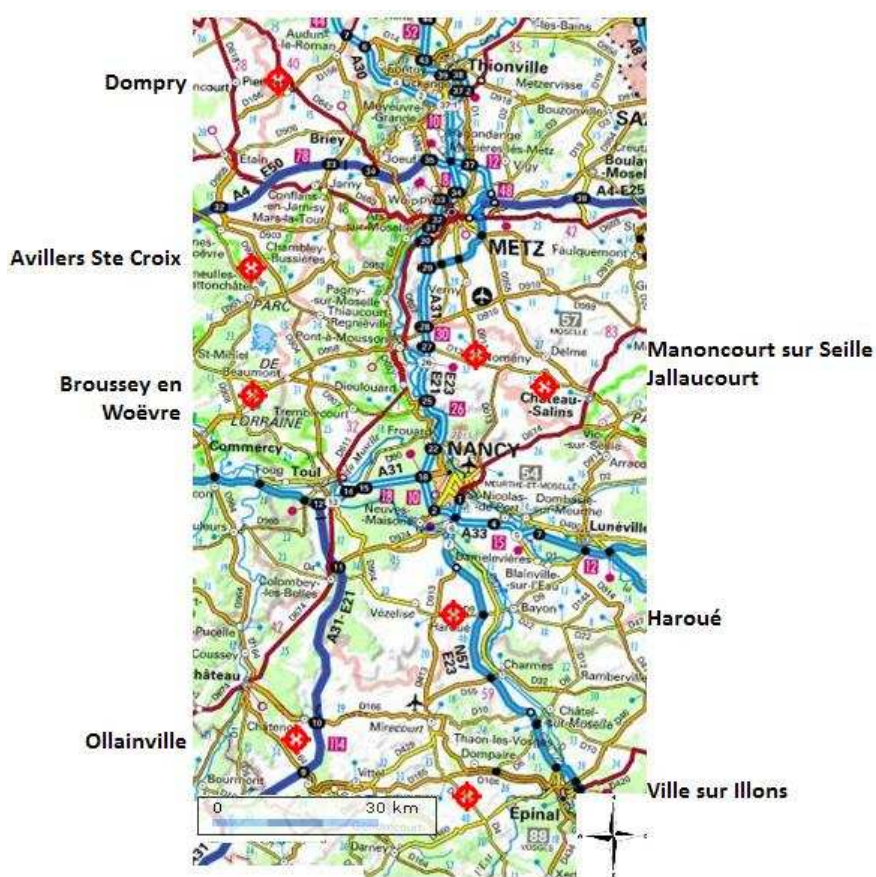


Figure 2 : Localisation des dispositifs

effectuées sur les différents échantillons sont : une granulométrie cinq fractions après décarbonatation (NF X 31-107), un dosage du carbone organique et azote total (NF ISO 10694 et NF ISO 13878), un

Afin de varier les conditions pédoclimatiques et les types de dispositifs, une dizaine de site seront équipés (figure 2). Actuellement seulement quatre dispositifs ont été mis en place. Ces dispositifs se situent sur les communes de Broussey-en-Woëvre, Jallaucourt, Manoncourt-sur-Seille et Ollainville. Les dispositifs de Jallaucourt et de Manoncourt peuvent être classés dans le groupe des fossés, le dispositif d'Ollainville peut être classé dans le groupe des mares. Le dispositif de Broussey est un intermédiaire entre un fossé et une mare. Une fosse pédologique et des prélèvements ont été effectués pour chacun des quatre sites. Ainsi des échantillons de sol, de sédiments et de chaque horizon des profils ont été envoyés pour analyses à l'INRA d'Arras (Pas-de-Calais, France). Les analyses

pH eau (NF ISO 10390), un dosage du calcaire total (NF ISO 10693) et une mesure de la capacité d'échange cationique par extraction cobalthexamine et dosage par spectrophotométrie (NF X 31-130).

Seuls les dispositifs de Jallaucourt et d'Ollainville ont été retenus pour cette étude. Le dispositif de Broussey-en-Woëvre a été écarté car celui-ci se trouve à un niveau plus bas que le ruisseau du Rupt de Mad. Ainsi lors d'épisodes de crues, le ruisseau alimente en eau le dispositif et fausse les mesures. Le dispositif de Manoncourt-sur-Seille a été écarté pour des raisons de surdimensionnement. Une présentation de ces deux sites est disponible en annexe 2.

2.1.1 Le dispositif de Jallaucourt (57)

a. Localisation et description du dispositif

Le dispositif filtrant de Jallaucourt se situe sur une parcelle exploitée par M. François FLORENTIN. L'ensemble de la parcelle mesure 21,46 ha et la surface drainée concernée par le dispositif est de 5 ha. La rotation de la parcelle est la suivante : Colza/Blé d'hiver/Blé d'hiver. Les techniques culturales sont simplifiées et les pailles sont généralement enfouies. En ce qui concerne la topographie, la parcelle se situe sur un replat donc la pente est faible (Cherrier et Chartier, 2011).

Le dispositif a été installé au niveau de la bande enherbée juste avant la confluence entre le fossé et le ruisseau. Il se compose d'un fossé creusé de 8 m de long et de 3 à 4 m de large pour une profondeur de 2,5 m avec une hauteur d'eau de 0,5 m. Une botte de paille a été installée au milieu du dispositif qui jouera le rôle de filtre. Ce type de dispositif peut donc être qualifié de « linéaire-filtrant » (Cherrier et Chartier, 2011) (figure 3).

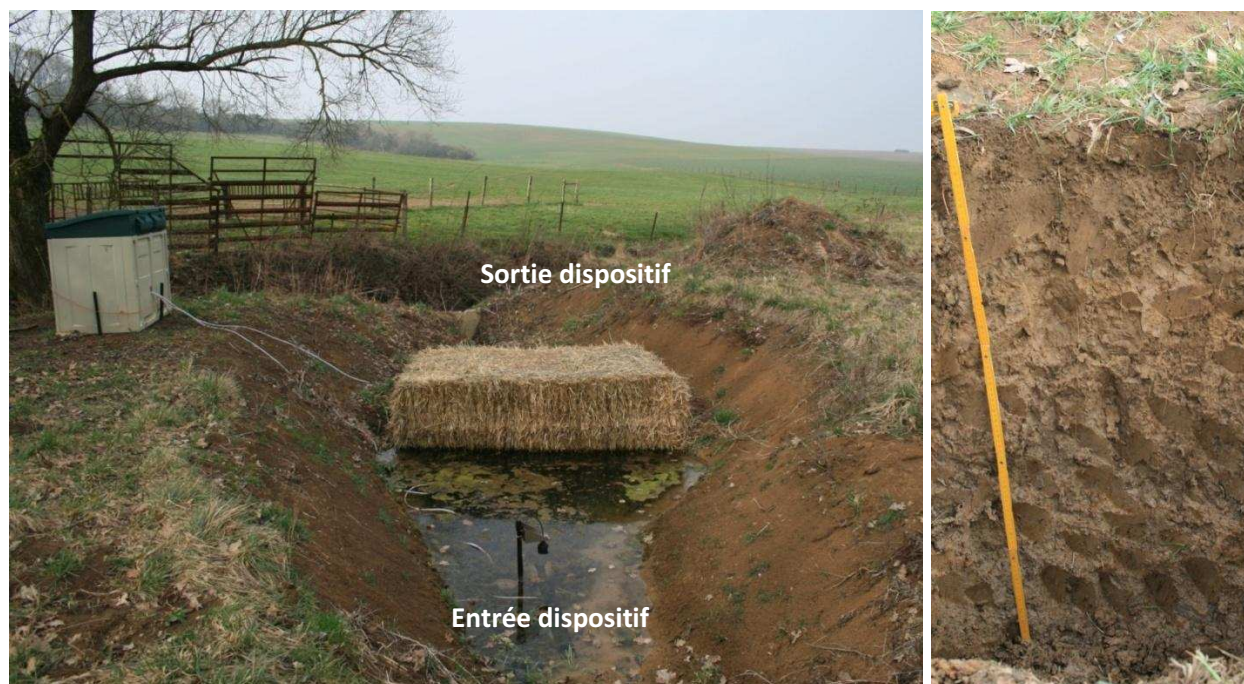


Figure 3 : Photographie du dispositif de Jallaucourt et de la fosse pédologique, avril 2011 (Photographie : R. Vallée)

b. Profil pédologique

Ce dispositif se situe en fond de vallée à proximité du ruisseau d'Ossons. Les marnes bariolées du Keuper constituent le substratum géologique, mais le sol s'est formé à partir de matériaux d'apports (colluvions et alluvions). Les marqueurs d'une hydromorphie temporaire sont visibles au sein de ce profil à partir de 25 cm de profondeur. La texture du sol, ainsi que le substratum géologique imperméable et la proximité du ruisseau expliquent la présence de ces marqueurs. Une description

détaillée du profil, de la géologie et de la topographie est disponible en annexe 2.3. Compte tenu des caractéristiques observées au sein du profil, ce sol sera qualifié de sol brun modal sur alluvions sur marnes totalement décarbonatées à hydromorphie temporaire (figure 3).

2.1.2 Le dispositif d'Ollainville (88)

a. Localisation et description du dispositif

Le dispositif filtrant d'Ollainville se situe sur une parcelle exploitée par M. Jean-Bernard MANGIN. La surface de la parcelle est de 9,23 ha et l'ensemble des eaux de drainage rejoignent le dispositif. La rotation de la parcelle est la suivante : Colza/Blé d'hiver/Orge d'hiver ou Blé/Maïs. Des boues de stations d'épuration sont utilisées pour fertiliser la culture de colza. En ce qui concerne la topographie une pente de 4,7% est observée (Cherrier et Chartier, 2011).

Le dispositif a été installé en bout de parcelle et se présente sous la forme d'une mare triangulaire dont les dimensions sont les suivantes : 5,4 m par 4,3 m par 3,3 m pour une profondeur de 2 m avec une hauteur d'eau d'environ 70 à 80 cm ce qui permet d'obtenir un volume total de 45,5 m³. La végétalisation du site se fera naturellement par colonisation de végétaux autochtones. Ce type de dispositif peut être qualifié de « surfacique » (Cherrier et Chartier, 2011) (figure 4).



Figure 4 : Photographie du dispositif d'Ollainville et de la fosse pédologique, avril 2011. (Photographie : R. Vallée)

b. Profil pédologique

Ce dispositif se situe en fond de vallée à proximité du ruisseau du Morot. Les marnes Promicroceras constituent le substratum géologique, mais le sol s'est formé à partir de matériaux d'apports de surface tels que les colluvions et les alluvions. Des marqueurs d'hydromorphie temporaire sont visibles dès la surface du profil mais un apport surfacique de matériaux de profondeur a été réalisé lors du curage du fossé. Les tâches d'oxydoréduction et les concrétions ferromanganiques non anthropiques sont présentes à partir de 30 cm de profondeur. Une description détaillée du profil, de la géologie et de la topographie est disponible en annexe 2.4. Compte tenu des caractéristiques observées au sein du profil, ce sol sera qualifié de sol brun modal sur alluvions à hydromorphie temporaire (figure 4).

2.2 Les protocoles expérimentaux

a. Les échantillons prélevés

Différents prélèvements ont été effectués au sein des dispositifs de Jallaucourt et d'Ollainville. Des échantillons de terre ont été effectués sur la pente des deux dispositifs. A ce niveau des dispositifs, la végétation n'est pas présente ce qui fait que ces prélèvements constitueront les modalités sols non plantées au cours des expérimentations. Les sédiments présents au fond de la mare du dispositif d'Ollainville ont été échantillonnés pour constituer la modalité plantée. Enfin, différents prélèvements ont été effectués au niveau de la botte de paille, du dispositif de Jallaucourt. Les prélèvements ont été réalisés du côté amont de la botte de paille à l'interface eau/air, au dessus de la botte et en aval au niveau de la sortie de l'eau.

Les sols et les sédiments ont été séchés à l'air, broyés à l'aide d'un broyeur à mâchoires puis tamisés à 2 mm au STEVAL (Station EXpérimentale de VALorisation des matières premières et des substances résiduelles, Nancy). La paille a été quant à elle broyée à environ 2 cm à l'aide d'un broyeur alimentaire.

Par ailleurs, des prélèvements d'eau ont été effectués pour les quatre dispositifs en entrée (sortie des drains) et en sortie du dispositif. Un échantillon supplémentaire a été prélevé au niveau de la zone de stagnation préférentielle du dispositif de Manoncourt sur Seille. Ces derniers ont été effectués à l'aide de flacons plastique de 500 ml et ont été directement placés au congélateur, à -20°C , après l'échantillonnage. De plus, des prélèvements de sédiments ont aussi été réalisés à l'aplomb des prélèvements d'eau, pour l'ensemble des dispositifs. Par la suite, les échantillons ont été séchés à l'air puis broyés et tamisés à 2 mm.

b. Les molécules étudiées

Afin de choisir les molécules à suivre, un classement des molécules a été fait. Ce classement prend en compte les quantités appliquées et la fréquence d'utilisation des molécules sur les parcelles à proximité des quatre dispositifs (annexe 3). Cette première sélection a permis de réduire la liste à une dizaine de molécules. Par la suite, les caractères physico-chimiques tels que la solubilité à l'eau, le coefficient de partage carbone organique/eau ou encore le temps de demi-vie ont permis de réduire la liste à cinq molécules (tableau 1). Ainsi, la sélection s'est portée sur deux herbicides (napropamide et isoproturon) et trois fongicides (prochloraze, boscalid, tébuconazole).

Tableau 1 : Principales caractéristiques physico-chimiques des molécules choisies (Footprint, 2007-2008)

	Solubilité à 20°C mg.l-1	Coefficient d'adsorption Koc	DT50 jours	Pression de vapeur mPa
Napropamide	74	885 (404-1593)	308 (120-400)	$2,20.10^{-02}$
Isoproturon	70,2	122 (36-241)	12 (7,2-18,2)	$5,50.10^{-03}$
Prochloraze	34,4	1440 (1222-8654)	223,6 (22,1-936,1)	$1,40.10^{-01}$
Boscalid	4,6	809 (750-1200)	200 (27-372)	$7,20.10^{-04}$
Tébuconazole	36	769 (102-1249)	365 (-)	$1,30.10^{-03}$

2.2.1 Les cinétiques de dégradation

Les sols rencontrés au niveau des dispositifs sont des sols bruns riches en argiles. Sur ce type de sol et dans les conditions climatiques de la Lorraine le drainage est estimé à environ $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ (Boivin, 2003 ; Dousset et *al*, 2004). De plus, les premiers résultats issus de ces dispositifs montrent des concentrations en sortie de drains comprises entre 0,1 et 0,3 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (ANSES, com. pers.). Le dispositif de Jallaucourt présente une surface de contact sol/eau maximale d'environ 80 m^2 . Compte tenu de la surface drainée le dispositif peut recevoir jusqu'à $300 \text{ mg} \cdot \text{an}^{-1}$ pour chaque molécule. Le dispositif d'Ollainville présente le rapport surface du dispositif sur surface drainée le plus petit. Ainsi ce dispositif reçoit jusqu'à $554 \text{ mg} \cdot \text{an}^{-1}$ pour chaque molécule pour les 60 m^2 de la mare. Afin d'être le plus proche des teneurs en pesticides observées sur le terrain une contamination de $30 \mu\text{g}$ pour chaque molécule et par flacon sera effectuée. Cette valeur a été obtenue en rapportant la surface des dispositifs et la contamination qu'il reçoit à la surface des flacons qui est de $28,27 \text{ cm}^2$.

Cinquante grammes de terre ou trois grammes de paille (volume équivalent à 50 g de terre) ont été placés dans des flacons sérum de 300 ml fermés hermétiquement. Vingt millilitres d'une solution à $1,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ de chaque molécule sont appliqués en surface, puis 30 ml d'eau ultra pure ont été ajoutés afin d'obtenir une lame d'eau d'environ 1 cm au dessus du sol, ce qui permet de saturer le sol en eau et d'obtenir des conditions anoxiques.

Les incubations de terre, sédiment et paille ont été suivies pendant 45 jours. Durant cette période les concentrations en CO_2 ainsi que les teneurs en pesticides ont été mesurées pour les temps 0, 3, 8, 15, 24, 35 et 45 jours, ce qui représente en tout 108 échantillons. Pour chaque temps, 3 échantillons ou triplicat par modalité ont été sacrifiés pour doser les résidus de pesticides dans la terre/sédiment/paille et la teneur en CO_2 est dosée pour tous les flacons restants. Les échantillons sacrifiés sont placés dans une étuve à 40°C pendant 48 heures, puis sont broyés et tamisés à 1 mm . Après chaque mesure les flacons sont aérés pendant 30 minutes afin d'oxygéner le milieu et que l'oxygène ne soit pas un facteur limitant. Le cas échéant, un apport d'eau est réalisé pour maintenir la lame d'eau d'environ un centimètre au dessus de la terre/sédiment/paille.

2.3 Les moyens analytiques

2.3.1 Dosage du CO_2

La teneur en CO_2 dans le flacon est dosée à l'aide d'un analyseur infrarouge BINOS 1004. Cette mesure se fait par absorption photométrique d'une radiation spécifique au gaz souhaité. Pour le CO_2 , elle est de $2325,6 \text{ cm}^{-1}$, dans l'infrarouge.

L'appareil donne une mesure en Vpm. Cette valeur peut être convertie en gramme de carbone issue du CO_2 par gramme de carbone organique dans le sol à l'aide de la formule suivante :

$$C_{\text{CO}_2} = ((X \times M_m \times V / 22,4 \cdot 10^3) / M_{\text{Corg}}) \times F$$

Avec :

- X : valeur affichée sur l'analyseur en Vpm (ou $\text{ml} \cdot \text{m}^{-3}$),
- M_m : masse molaire du carbone : $12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,
- V : volume d'atmosphère dans le flacon en m^3 ,
- $22,4 \cdot 10^3$: volume molaire des gaz parfait en $\text{ml} \cdot \text{mol}^{-1}$,
- M_{Corg} : masse de carbone organique dans l'échantillon en g,
- F : facteur de dilution : 42,86 (déduit du volume de la boucle d'injection)

2.3.2 Extraction des résidus de pesticides dans les terres, sédiment et paille

L'extraction sous liquide pressurisé est réalisée à l'aide d'une ASE 350 DIONEX. Des cellules d'extraction de 66 ml sont remplies avec 15 g de sol ou sédiment contaminés et 5 g de terre de diatomée (préalablement purifiée dans un four à 500°C pendant 2 heures) et un filtre en fibre de verre est placé en sortie de cellule. En ce qui concerne l'extraction des pesticides dans les pailles, des cellules de 10 ml sont utilisées. Celles-ci sont remplies avec 0,6 g de paille, broyée à 0,5 mm, et avec 0,3 g de terre de diatomée. Le protocole d'extraction se compose de deux cycles d'extraction de 7 min où un mélange (50/50) d'acétone/n-hexane est porté à une température de 150°C et à une pression de 100 bars (Application adaptée note n° 320, Dionex). Cette méthode d'extraction permet d'obtenir un volume d'environ 100 à 150 ml pour les extraits de sols et sédiments. Ces extraits sont ensuite évaporés sous flux d'azote puis repris dans 15 ml de méthanol pour un rinçage des parois du flacon de récupération des extraits. Le volume de 15 ml est ensuite évaporé sous flux d'azote. Les résidus sont alors repris précisément dans 2 ml de méthanol. Enfin une filtration à 0,45 µm sur une membrane PTFE est réalisée sur l'extrait final, qui est ensuite analysé en UHPLC (Ultra High Pressure liquid chromatography). Pour les extraits de paille, le volume obtenu est d'environ 20 à 30 ml qui sont évaporés sous flux d'azote pour être repris dans 5 ml de méthanol, eux même évaporés et repris précisément dans 2 ml de méthanol. Comme pour les extraits de sols et sédiments une filtration à 0,45 µm sur une membrane PTFE est réalisée.

Des rendements d'extraction ont été réalisés sur les T₀ de chaque modalité. Ainsi les échantillons T₀ ont été contaminés de la même manière que les triplicats des différents pas de temps. Une fois la contamination appliquée les T₀ de chaque modalité ont été placés dans une étuve à 40°C pendant 48 heures. Par la suite ces échantillons ont été broyés et tamisés à 1 mm puis extraits. De plus, des extractions ont été réalisées sur les différentes matrices utilisées (sols, sédiment et paille) pour les cinétiques de dégradation afin de mettre en évidence la présence ou non des molécules suivies. Enfin, les différents échantillons de paille (amont, haut et aval de la botte) ont aussi été extraits dans le même objectif.

2.3.3 Concentration des solutions aqueuses

Pour le dosage des molécules en solution aqueuse, les échantillons prélevés en amont et en aval de chaque dispositif, ont été concentrés sur cartouche en phase solide (SPE). Pour cela les cartouches ENVITM-18 Packing-12 ml-2000 mg (SUPELCO) ont été utilisées, chaînes alkyle C18 gréffées sur une phase adsorbante de silice. Sur de telles cartouches il est possible de concentrer environ 1L de solution diluée, mais les prélèvements effectués présentaient des volumes d'environ 350 à 400 ml. Le protocole d'extraction comprend une phase de conditionnement de la cartouche, puis de concentration et enfin d'élution des molécules adsorbées (Landry et al, 2006 ; Yuyun et al, 2007). Le conditionnement des cartouches SPE comprend trois passages successifs de 2×5 ml d'acétonitrile puis 2×5 ml méthanol et enfin 2×5 ml d'eau ultra-pure. Une fois la phase de concentration réalisée, la cartouche est mise à sec et la désorption des molécules retenues est réalisée à l'aide de deux fois 2 ml d'acétonitrile. Par la suite les extraits sont évaporés sous flux d'azote et les résidus sont repris précisément dans 2 ml de méthanol, ce qui implique que les extraits sont concentrés entre 175 et 200 fois. De plus, les rendements d'extraction de ces cartouches ont été réalisés, en triplicat, à partir de 500 ml d'une solution à 240 µg.l⁻¹ pour chaque molécule.

2.3.4 Analyse par UHPLC

Les cinq molécules étudiées ont été dosées par UHPLC, à l'aide du système UHPLC : RSLC Dual Gradient (Dionex). La séparation a été réalisée sur une phase stationnaire C18 (colonne Kinetex 2,6 µm, 100x4,6 mm - Phenomenex) et par une élution isocratique de débit 1500 µl.min⁻¹ composée de

45% d'acétonitrile et de 55% H₂O acidifié à 1% par de l'acide phosphorique (H₃PO₄). La colonne est placée dans un four à 30°C. La détection des molécules se fait à l'aide d'un détecteur à barrette de diodes à une longueur d'onde de 210 nm (UV). Le volume de l'échantillon injecté est de 2 µl. Le temps d'élution est respectivement de 1.25, 1.67, 3.24, 3.83 et 4.06 minutes pour le prochloraze, l'isoproturon, le boscalid, le tébuconazole et le napropamide (Annexe 4).

En ce qui concerne les limites de quantification, elles sont d'environ 300 µg.l⁻¹ pour le boscalid, de 80 µg.l⁻¹ pour le tébuconazole et le napropamide et de 50 µg.l⁻¹ pour le prochloraze et l'isoproturon, compte tenu des différentes matrices (sols, sédiment ou paille). Ainsi les limites de quantification pour les matrices sols et sédiment sont de 0,04 µg.g⁻¹ pour le boscalid, de 0,01 µg.g⁻¹ pour le tébuconazole et le napropamide et de 0,006 µg.g⁻¹ pour le prochloraze et l'isoproturon. Pour les matrices paille, les limites de quantification sont de 1 µg.g⁻¹ pour le boscalid, de 0,27 µg.g⁻¹ pour le tébuconazole et le napropamide et de µg.g⁻¹ pour le prochloraze et l'isoproturon. Pour ce qui est des échantillons d'eau, il est possible d'abaisser les limites de quantification obtenues en UHPLC à 1,5 µg.l⁻¹ pour le boscalid, à 0,4 µg.l⁻¹ pour le tébuconazole et le napropamide et à 0,25 µg.l⁻¹ pour le prochloraze et l'isoproturon en concentrant par un facteur 200 (hypothèse rendement 100%) les échantillons des cartouches ENVITM-18 Packing-12 ml-2000 mg (SUPELCO).

2.3.5 Les analyses statistiques

Pour l'ensemble des modalités, les moyennes arithmétiques des triplicats et leurs écart-types sont calculés. De plus une analyse de variance sur les moyennes a été effectuée par le test de Student Newman-Keuls (SNK) avec un seuil de confiance de 5%. Ainsi dans certains tableaux et figures des lettres différentes permettent de distinguer les moyennes significativement différentes selon ce test. Les analyses statistiques ont été réalisées à l'aide du logiciel XLstat.

III. Résultats et discussions

3.1 Les analyses de terre

En ce qui concerne les analyses de terre, seules les mesures réalisées sur les échantillons prélevés sur les sites de Jallaucourt et Ollainville sont présentées ici (tableau 2). Pour les sites de Manoncourt et Broussey celles-ci sont respectivement disponibles en annexes 2.1 et 2.2.

Tableau 2 : Principales caractéristiques des échantillons prélevés sur les sites de Jallaucourt et d'Ollainville

Echantillon	Argile g.kg ⁻¹	Limons g.kg ⁻¹	Sables g.kg ⁻¹	pH (H ₂ O)	Carbone Organique g.kg ⁻¹	Azote total g.kg ⁻¹	Calcaire total g.kg ⁻¹	CEC cmol+.kg ⁻¹
Jallaucourt								
Horizon Ap	545	406	48	7,20	27,7	2,74	1,3	34,8
Horizon (B)	542	425	32	7,41	13,8	1,51	<1	33,6
Horizon Cg	490	445	64	7,63	8,57	0,947	<1	28,4
Terre dispositif	624	350	25	7,87	12,3	1,41	<1	37,8
Paille dispositif	/	/	/	/	359,0	/	/	/
Ollainville								
Horizon Ap	590	332	42	7,77	34,5	3,33	34,3	34,0
Horizon Bg1	570	398	31	7,02	14,0	1,43	<1	30,2
Horizon Bg2	486	451	62	7,29	7,26	0,68	<1	26,3
Sédiments	563	391	45	7,16	17,0	1,72	1,3	30,5
Terre dispositif	594	360	45	7,51	15,0	1,52	<1	33,0

Selon le diagramme des textures de Jamagne (annexe 5), l'ensemble des échantillons de sols/sédiment peut être défini comme ayant une texture d'argile lourde. Les valeurs de pH sont

comprises entre 7 et 7,8 ce qui permet de qualifier ces sols de basiques. Les caractéristiques physico-chimiques des deux sols sont relativement similaires. Les échantillons de terre prélevés sur les pentes des dispositifs possèdent des caractéristiques proches de celles des horizons de surface. En ce qui concerne la valeur élevée du calcaire total ($34,8 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) dans l'horizon Ap d'Ollainville, ceci peut s'expliquer par le fait que le ruisseau à proximité du dispositif a été redimensionné et les boues de curage ont été déposées à la surface de la bande enherbée. Un apport de matériaux carbonatés des horizons de profondeur pourrait donc expliquer cette valeur.

3.2 Les mesures de CO_2 dégagé

La quantité de carbone organique présent dans chaque flacon sérum, pour la modalité Jallaucourt/Terre, est de $0,5287 \pm 0,0035 \text{ g}$. La quantité de carbone apporté lors de la contamination par les molécules est de $9,57 \cdot 10^{-3} \text{ g}$, ce qui représente environ 0,2% de la quantité totale du carbone apporté. Le CO_2 minéralisé (figure 5) est significativement moins important pour la modalité témoin par rapport à la modalité traitée à partir de T_{15} et sont respectivement de $0,630 \pm 0,003\%$ et de $0,738 \pm 0,004\%$ aux termes des 45 jours d'incubation.

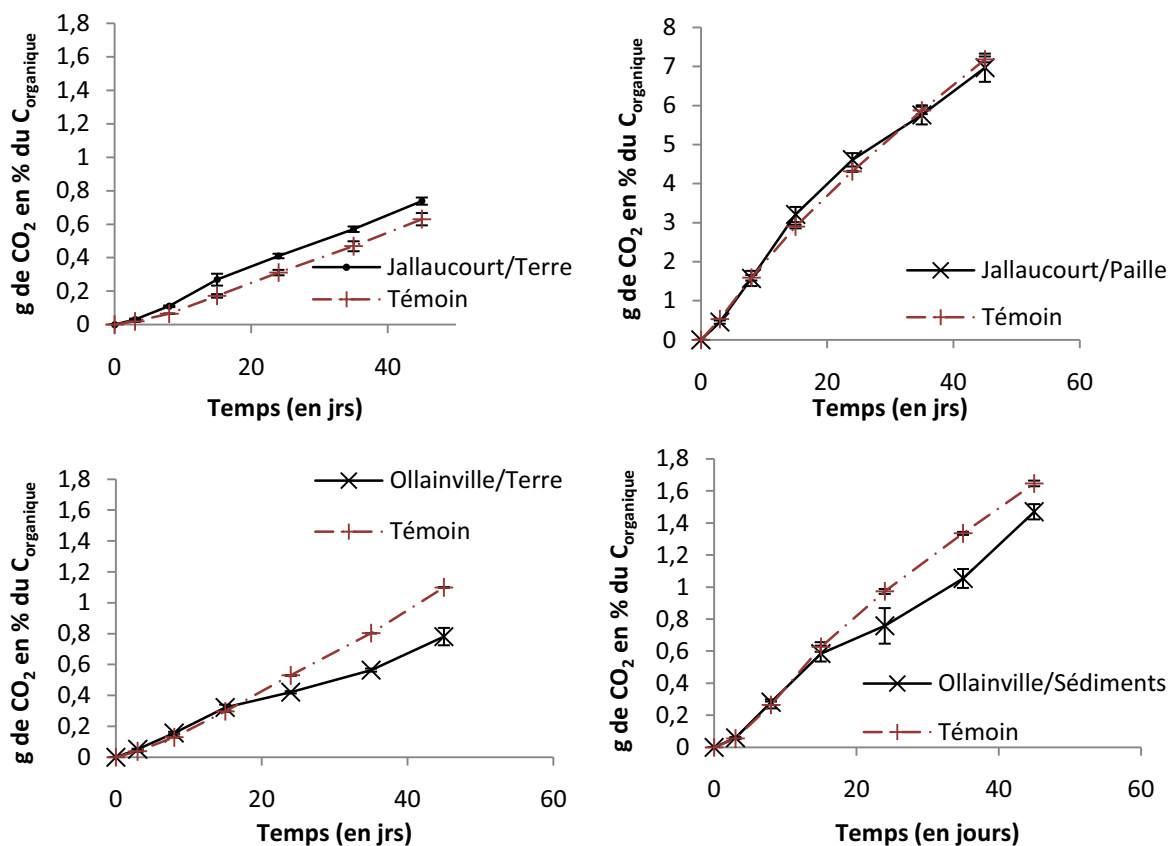


Figure 5 : Quantités de CO_2 dégagés (en g de CO_2 en pourcent du carbone organique total) en fonction du temps pour les quatre modalités

La quantité de carbone organique apporté par la paille du dispositif de Jallaucourt est de $1,0784 \pm 0,0042 \text{ g}$. Le carbone apporté par les molécules phytosanitaires ne représente pour cette modalité qu'environ 0,1% de la quantité de carbone dans les flacons. La figure 5 montre que le CO_2 dégagé après 45 jours d'incubation correspond à $7,18 \pm 0,08\%$ et $6,97 \pm 0,36\%$ pour la modalité témoin et contaminé, différence qui n'est pas significative.

La quantité de carbone apporté par les 50 g de terre du dispositif d'Ollainville est de $0,753 \pm 0,006 \text{ g}$ et le carbone apporté par l'ensemble des pesticides ne représente qu'environ 0,1%. Après 24

jours d'incubation (figure 5), les quantités de CO₂ dégagé sont significativement plus importantes pour les modalités témoin que pour les sols traités et sont respectivement de $1,099 \pm 0,002\%$ et $0,781 \pm 0,056\%$ à 45 jours.

La masse de carbone apportée par les 50 g de sédiments du dispositif d'Ollainville est de $0,718 \pm 0,006$ g et le carbone issu des pesticides ne représente qu'environ 0,1‰. Les quantités de CO₂ dégagé après T₂₄ sont significativement plus importantes pour les modalités témoin que pour les modalités traitées et sont respectivement de $1,640 \pm 0,011\%$ et de $1,460 \pm 0,041\%$ à T₄₅ (figure 5).

3.3 La dégradation des pesticides

Les extractions ASE réalisées sur les différentes matrices utilisées avant contamination n'ont révélé la présence d'aucune des cinq molécules suivies. Par contre, l'extrait de paille prélevé au-dessus de la botte présente une teneur en boscalid de $1,14 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (fongicide céréales). Le tébuconazole n'a pas été détecté, or lors du changement de la botte de paille (dispositif de Jallaucourt) des concentrations supérieures pour cette molécule ont été retrouvées en sortie de dispositif par rapport à l'entrée (ANSES, com. pers.). L'eau ayant lessivé la molécule en bas de la botte, celle-ci aurait du être extraite de l'échantillon supérieur de la botte que le niveau d'eau n'a pas atteint.

3.3.1 Les rendements d'extraction

Les rendements d'extraction de chaque molécule et modalité sont présentés en figure 6.

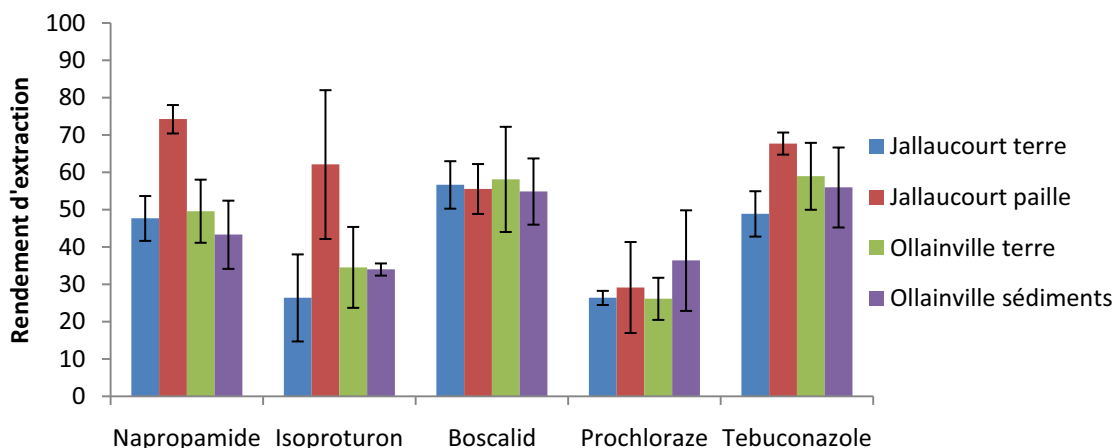


Figure 6 : Rendements d'extraction, en % de la quantité appliquée, pour les différentes modalités

Les rendements d'extraction, présentés en figure 6, montrent une variabilité importante selon les molécules et selon la modalité. En effet le prochloraze apparaît comme une molécule qui est mal extraite par la méthode utilisée en ASE. Il en est de même pour l'isoproturon, sauf pour la modalité Jallaucourt/paille qui présente un rendement d'extraction de $62,09 \pm 19,92\%$. Le boscalid quant à lui est extrait de manière identique selon la matrice et de façon reproductible. Toutefois, il faut noter que les rendements d'extraction sont assez faibles (les moyennes et écart-types sont disponibles en annexe 6).

Les rendements étant assez faibles, variables selon le substrat (sols, sédiments, paille) et présentant une certaine variabilité, les teneurs en pesticides présentées dans la suite du rapport n'ont pas été corrigées du rendement d'extraction.

3.3.2 La dégradation des molécules au sein des dispositifs

a. Jallaucourt/Terre

Le tableau 3 donne les teneurs en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ retrouvées au cours du temps pour la modalité Jallaucourt/Terre. La contamination appliquée est de $0,6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Les résidus de pesticides extraits du sol ne sont pas significativement différents au cours du temps (test SNK $< 5\%$). Cela pourrait s'expliquer en partie par une grande variabilité entre réplicat.

Tableau 3 : Teneurs en pesticides dans le sol en fonction du temps

Temps jours	Napropamide $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Isoproturon $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Boscalid $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Prochloraze $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Tébuconazole $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
0	$0,285 \pm 0,044 \text{ a}^{(1)}$	$0,158 \pm 0,086 \text{ a}$	$0,343 \pm 0,047 \text{ a}$	$0,158 \pm 0,014 \text{ a}$	$0,295 \pm 0,045 \text{ a}$
3	$0,282 \pm 0,098 \text{ a}$	$0,164 \pm 0,060 \text{ a}$	$0,274 \pm 0,094 \text{ a}$	$0,195 \pm 0,074 \text{ a}$	$0,274 \pm 0,088 \text{ a}$
8	$0,230 \pm 0,093 \text{ a}$	$0,195 \pm 0,090 \text{ a}$	$0,331 \pm 0,125 \text{ a}$	$0,149 \pm 0,049 \text{ a}$	$0,252 \pm 0,089 \text{ a}$
15	$0,144 \pm 0,105 \text{ a}$	$0,137 \pm 0,042 \text{ a}$	$0,280 \pm 0,201 \text{ a}$	$0,076 \pm 0,051 \text{ a}$	$0,205 \pm 0,075 \text{ a}$
24	$0,226 \pm 0,032 \text{ a}$	$0,235 \pm 0,063 \text{ a}$	$0,383 \pm 0,033 \text{ a}$	$0,145 \pm 0,030 \text{ a}$	$0,271 \pm 0,020 \text{ a}$
35	$0,254 \pm 0,035 \text{ a}$	$0,238 \pm 0,045 \text{ a}$	$0,375 \pm 0,094 \text{ a}$	$0,160 \pm 0,022 \text{ a}$	$0,259 \pm 0,040 \text{ a}$
45	$0,231 \pm 0,081 \text{ a}$	$0,143 \pm 0,032 \text{ a}$	$0,286 \pm 0,110 \text{ a}$	$0,172 \pm 0,047 \text{ a}$	$0,237 \pm 0,074 \text{ a}$

⁽¹⁾ : Les lettres différentes indiquent une valeur significativement différente avec le test SNK, à 5% (ANOVA), dans une même colonne.

b. Jallaucourt/paille

Le tableau 4 présente les teneurs en pesticides (en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) extraites de la paille au cours du temps pour la modalité Jallaucourt/Paille. La contamination appliquée lors du lancement de l'expérience était de $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour chaque molécule. Les teneurs en résidus extractibles au cours du temps ne sont pas significativement différentes pour l'isoproturon, le tébuconazole et le napropamide. Pour ce qui est du prochloraze et du boscalid, les teneurs en résidus extractibles augmentent de manière significative au cours du temps. Ces résultats pourraient s'expliquer par un biais analytique. En effet, le spectre UV du prochloraze présente des interférants en début et fin du pic pour les derniers échantillons ($T_{35\text{jrs}}$ et $T_{45\text{jrs}}$), ce qui augmente le signal et fausse l'intégration du pic. Pour ce qui est du boscalid, lors du dosage des extraits $T_{35\text{jrs}}$ et $T_{45\text{jrs}}$ le pic de la molécule présente un temps d'éluion inférieure de 30 s ce qui le place à un niveau où la matrice présente un interférant.

Tableau 4 : Teneurs en pesticides dans la paille en fonction du temps

Temps jours	Napropamide $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Isoproturon $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Boscalid $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Prochloraze $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Tébuconazole $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
0	$7,41 \pm 0,47 \text{ a}^{(1)}$	$6,20 \pm 2,44 \text{ a}$	$5,60 \pm 0,83 \text{ a}$	$2,91 \pm 0,39 \text{ a}$	$6,81 \pm 0,36 \text{ a}$
3	$7,85 \pm 0,29 \text{ a}$	$6,69 \pm 0,46 \text{ a}$	$6,15 \pm 0,45 \text{ ab}$	$2,58 \pm 0,39 \text{ a}$	$7,28 \pm 0,20 \text{ a}$
8	$7,66 \pm 0,29 \text{ a}$	$5,64 \pm 1,52 \text{ a}$	$6,16 \pm 0,13 \text{ ab}$	$3,60 \pm 0,23 \text{ a}$	$7,07 \pm 0,38 \text{ a}$
15	$8,01 \pm 0,44 \text{ a}$	$5,60 \pm 0,39 \text{ a}$	$6,64 \pm 0,09 \text{ ab}$	$3,51 \pm 0,16 \text{ a}$	$7,42 \pm 0,40 \text{ a}$
24	$7,27 \pm 0,92 \text{ a}$	$5,40 \pm 0,63 \text{ a}$	$6,17 \pm 0,76 \text{ ab}$	$3,19 \pm 0,20 \text{ a}$	$6,75 \pm 0,66 \text{ a}$
35	$7,74 \pm 0,48 \text{ a}$	$6,29 \pm 0,25 \text{ a}$	$7,11 \pm 0,25 \text{ bc}$	$5,13 \pm 0,53 \text{ b}$	$6,83 \pm 0,39 \text{ a}$
45	$8,48 \pm 0,83 \text{ a}$	$6,05 \pm 0,33 \text{ a}$	$7,78 \pm 0,20 \text{ c}$	$4,77 \pm 0,19 \text{ b}$	$7,16 \pm 0,22 \text{ a}$

⁽¹⁾ : Les lettres différentes indiquent une valeur significativement différente avec le test SNK, à 5% (ANOVA), dans une même colonne.

c. Ollainville/Terre

Le tableau 5 présente les teneurs en pesticides (en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) extraites des échantillons de la modalité Ollainville/Terre en fonction du temps. Comme pour la modalité Jallaucourt/Terre la

contamination appliquée était de $0,6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour chaque molécule. Les teneurs en résidus extractibles ne sont pas significativement différentes au cours du temps.

Tableau 5 : Teneurs en pesticides dans le sol en fonction du temps

Temps jours	Napropamide $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Isoproturon $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Boscalid $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Prochloraze $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Tébuconazole $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
0	$0,297 \pm 0,061 \text{ a}^{(1)}$	$0,207 \pm 0,080 \text{ a}$	$0,352 \pm 0,104 \text{ a}$	$0,157 \pm 0,041 \text{ a}$	$0,0356 \pm 0,066 \text{ a}$
3	$0,338 \pm 0,072 \text{ a}$	$0,165 \pm 0,007 \text{ a}$	$0,341 \pm 0,062 \text{ a}$	$0,0323 \pm 0,053 \text{ a}$	$0,359 \pm 0,086 \text{ a}$
8	$0,352 \pm 0,108 \text{ a}$	$0,108 \pm 0,033 \text{ a}$	$0,417 \pm 0,070 \text{ a}$	$0,388 \pm 0,166 \text{ a}$	$0,424 \pm 0,114 \text{ a}$
15	$0,249 \pm 0,032 \text{ a}$	$0,237 \pm 0,130 \text{ a}$	$0,376 \pm 0,096 \text{ a}$	$0,201 \pm 0,180 \text{ a}$	$0,292 \pm 0,032 \text{ a}$
24	$0,212 \pm 0,141 \text{ a}$	$0,233 \pm 0,155 \text{ a}$	$0,270 \pm 0,170 \text{ a}$	$0,204 \pm 0,050 \text{ a}$	$0,243 \pm 0,146 \text{ a}$
35	$0,206 \pm 0,031 \text{ a}$	$0,192 \pm 0,050 \text{ a}$	$0,286 \pm 0,045 \text{ a}$	$0,230 \pm 0,058 \text{ a}$	$0,238 \pm 0,043 \text{ a}$
45	$0,304 \pm 0,092 \text{ a}$	$0,169 \pm 0,090 \text{ a}$	$0,306 \pm 0,077 \text{ a}$	$0,280 \pm 0,231 \text{ a}$	$0,331 \pm 0,098 \text{ a}$

⁽¹⁾ : Les lettres différentes indiquent une valeur significativement différente avec le test SNK, à 5% (ANOVA), dans une même colonne.

d. Ollainville/Sédiments

Le tableau 6 donne les teneurs en pesticides (en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) extraites dans les échantillons de la modalité Ollainville/Sédiments en fonction du temps. Comme pour les modalités Jallaucourt/Paille et Ollainville/Terre les teneurs en résidus extractible ne sont pas significativement différentes.

Tableau 6 : Teneurs en pesticides dans les sédiments en fonction du temps

Temps jours	Napropamide $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Isoproturon $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Boscalid $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Prochloraze $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Tébuconazole $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
0	$0,259 \pm 0,067 \text{ a}^{(1)}$	$0,203 \pm 0,012 \text{ a}$	$0,332 \pm 0,066 \text{ a}$	$0,218 \pm 0,099 \text{ a}$	$0,338 \pm 0,079 \text{ a}$
3	$0,314 \pm 0,118 \text{ a}$	$0,113 \pm 0,301 \text{ a}$	$0,320 \pm 0,097 \text{ a}$	$0,316 \pm 0,144 \text{ a}$	$0,337 \pm 0,113 \text{ a}$
8	$0,278 \pm 0,013 \text{ a}$	$0,194 \pm 0,108 \text{ a}$	$0,341 \pm 0,054 \text{ a}$	$0,356 \pm 0,120 \text{ a}$	$0,322 \pm 0,035 \text{ a}$
15	$0,261 \pm 0,027 \text{ a}$	$0,201 \pm 0,028 \text{ a}$	$0,329 \pm 0,092 \text{ a}$	$0,154 \pm 0,046 \text{ a}$	$0,321 \pm 0,056 \text{ a}$
24	$0,262 \pm 0,041 \text{ a}$	$0,112 \pm 0,018 \text{ a}$	$0,345 \pm 0,024 \text{ a}$	$0,287 \pm 0,117 \text{ a}$	$0,333 \pm 0,036 \text{ a}$
35	$0,205 \pm 0,054 \text{ a}$	$0,082 \pm 0,014 \text{ a}$	$0,221 \pm 0,041 \text{ a}$	$0,357 \pm 0,053 \text{ a}$	$0,259 \pm 0,076 \text{ a}$
45	$0,281 \pm 0,067 \text{ a}$	$0,119 \pm 0,062 \text{ a}$	$0,146 \pm 0,150 \text{ a}$	$0,425 \pm 0,066 \text{ a}$	$0,322 \pm 0,067 \text{ a}$

⁽¹⁾ : Les lettres différentes indiquent une valeur significativement différente avec le test SNK, à 5% (ANOVA), dans une même colonne.

3.3.3 Comparaison entre dispositifs

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus entre dispositifs, il est nécessaire de les corriger des rendements d'extraction, qui sont différents pour chaque modalité et d'exprimer les résultats en pourcentage de la quantité appliquée car la contamination de la modalité Jallaucourt/Paille est plus importante. La partie suivante prend donc en compte ces corrections.

a. Le Napropamide

Le tableau 7 présente les quantités de napropamide extraites en pourcentage, corrigée du rendement d'extraction à T_0 . Les valeurs obtenues ne sont pas significativement différentes.

Tableau 7: Quantités de napropamide extraites (en %), valeur corrigée du rendement

Temps jours	Jall/Terre %	Jall/Paille %	Ollain/Terre %	Ollain/Sédi %
0	100,00 ± 15,43 a ⁽¹⁾	100,00 ± 6,28 a	100,00 ± 20,87 a	100,01 ± 25,84 a
3	98,81 ± 34,48 a	105,94 ± 3,95 a	114,07 ± 24,34 a	121,19 ± 45,46 a
8	80,63 ± 32,42 a	103,34 ± 3,91 a	118,51 ± 36,49 a	107,20 ± 5,20 a
15	50,58 ± 36,84 a	108,17 ± 5,90 a	83,93 ± 10,92 a	100,82 ± 10,32 a
24	79,25 ± 11,13 a	98,16 ± 12,37 a	71,44 ± 47,49 a	101,10 ± 16,05 a
35	89,06 ± 12,21 a	104,46 ± 6,42 a	69,57 ± 10,31 a	79,14 ± 20,87 a
45	81,02 ± 28,58 a	114,45 ± 11,20 a	102,46 ± 31,03 a	108,30 ± 26,03 a

⁽¹⁾ : Les lettres différentes indiquent une valeur significativement différente au le test SNK, à 5% (ANOVA).

b. L'isoproturon

Le tableau 8 présente les quantités d'isoproturon extraites en pourcentage, corrigée du rendement d'extraction à T₀. La valeur obtenue pour Ollainville/Sédiments T₃₅ est significativement plus faible que celles obtenues pour Jallaucourt/Terre T₂₄ et T₃₅.

Tableau 8 : Quantités d'isoproturon extraites (en %), valeur corrigée du rendement

Temps jours	Jall/Terre %	Jall/Paille %	Ollain/Terre %	Ollain/Sédi %
0	100,00 ± 54,12 ab ⁽¹⁾	100,00 ± 39,30 ab	100,02 ± 38,40 ab	100,01 ± 5,87 ab
3	103,47 ± 37,89 ab	107,89 ± 7,37 ab	79,67 ± 3,61 ab	55,30 ± 14,76 ab
8	123,19 ± 56,97 ab	90,93 ± 24,54 ab	52,00 ± 16,06 ab	95,20 ± 53,20 ab
15	86,85 ± 26,82 ab	96,70 ± 6,24 ab	114,45 ± 62,66 ab	98,64 ± 13,56 ab
24	148,77 ± 39,98 b	87,03 ± 10,14 ab	112,70 ± 74,71 ab	54,81 ± 8,95 ab
35	150,33 ± 28,36 b	101,45 ± 4,06 ab	92,60 ± 24,18 ab	40,31 ± 6,87 a
45	90,62 ± 20,54 ab	97,52 ± 5,27 ab	81,72 ± 43,50 ab	58,33 ± 30,24 ab

⁽¹⁾ : Les lettres différentes indiquent une valeur significativement différente au le test SNK, à 5% (ANOVA).

c. Le Boscalid

Le tableau 9 présente les quantités de boscalid extraites en pourcentage, corrigée du rendement d'extraction à T₀. Seules les deux moyennes suivantes présentent une différence significative : Ollainville/Sédiment T₆ et Jallaucourt/Paille T₆.

Tableau 9 : Quantités de boscalid extraites (en %), valeur corrigée du rendement

Temps jours	Jall/Terre %	Jall/Paille %	Ollain/Terre %	Ollain/Sédi %
0	100,01 ± 13,75 ab ⁽¹⁾	100,00 ± 14,72 ab	100,00 ± 29,67 ab	100,01 ± 19,79 ab
3	79,89 ± 27,50 ab	109,80 ± 8,11 ab	96,97 ± 17,53 ab	96,36 ± 29,15 ab
8	96,52 ± 36,52 ab	109,90 ± 2,34 ab	118,71 ± 19,88 ab	102,63 ± 16,34 ab
15	81,63 ± 58,60 ab	118,53 ± 1,66 ab	106,83 ± 27,33 ab	99,19 ± 27,70 ab
24	111,83 ± 9,75 ab	110,08 ± 13,60 ab	76,72 ± 48,19 ab	103,87 ± 7,13 ab
35	109,46 ± 27,38 ab	126,80 ± 4,52 ab	81,29 ± 12,85 ab	66,63 ± 12,44 ab
45	83,46 ± 31,97 ab	138,77 ± 3,64 b	99,71 ± 43,68 ab	65,99 ± 33,92 a

⁽¹⁾ : Les lettres différentes indiquent une valeur significativement différente au le test SNK, à 5% (ANOVA).

d. Le prochloraze

Le tableau 10 présente les quantités de prochloraze extraites en pourcentage, corrigée du rendement d'extraction à T₀. La valeur obtenue pour Ollainville/Terre T₈ est significativement plus

importante que dix autres échantillons. Mais en corrigeant du rendement d'extraction à T_0 , certaines valeurs dépassent 200% du fait de biais analytiques présents pour le prochloraze.

Tableau 10 : Quantités de prochloraze extraites (en %), valeur corrigée du rendement

Temps jours	Jall/Terre %	Jall/Paille %	Ollain/Terre %	Ollain/Sédi %
0	100,00 ± 8,79 a ⁽¹⁾	100,01 ± 51,14 a	100,03 ± 26,43 a	100,01 ± 45,36 a
3	122,96 ± 46,87 ab	88,53 ± 13,26 a	206,36 ± 33,89 ab	144,80 ± 65,82 ab
8	94,23 ± 30,75 a	123,26 ± 7,79 ab	247,04 ± 105,60 b	162,86 ± 55,26 ab
15	47,96 ± 32,34 a	120,11 ± 5,46 ab	128,32 ± 11,49 ab	70,55 ± 20,96 a
24	91,41 ± 19,17 a	109,19 ± 6,96 ab	129,89 ± 31,58 ab	131,20 ± 53,53 ab
35	101,28 ± 13,78 a	175,63 ± 18,07 ab	146,81 ± 36,90 ab	163,42 ± 24,43 ab
45	108,62 ± 29,69 ab	163,23 ± 6,36 ab	178,95 ± 147,16 ab	194,61 ± 30,32 ab

⁽¹⁾ : Les lettres différentes indiquent une valeur significativement différente au test SNK, à 5% (ANOVA).

c. Le tébuconazole

Le tableau 11 présente les quantités de tébuconazole extraites en pourcentage, corrigée du rendement d'extraction à T_0 . Les valeurs obtenues ne sont pas significativement différentes pour chaque modalité.

Tableau 11 : Quantités de tébuconazole extraites (en %), valeur corrigée du rendement

Temps jours	Jall/Terre %	Jall/Paille %	Ollain/Terre %	Ollain/Sédi %
0	100,01 ± 15,23 a ⁽¹⁾	100,00 ± 5,34 a	100,01 ± 18,62 a	100,00 ± 23,44 a
3	92,91 ± 29,97 a	106,83 ± 2,94 a	100,91 ± 24,05 a	99,71 ± 33,59 a
8	85,55 ± 30,32 a	103,89 ± 5,62 a	119,08 ± 32,12 a	95,42 ± 10,41 a
15	69,51 ± 25,26 a	108,99 ± 5,91 a	82,10 ± 9,08 a	94,96 ± 16,49 a
24	92,21 ± 6,66 a	99,09 ± 9,67 a	68,44 ± 41,10 a	98,60 ± 10,57 a
35	87,71 ± 13,54 a	100,26 ± 5,63 a	66,86 ± 12,07 a	76,68 ± 22,58 a
45	80,34 ± 25,16 a	105,20 ± 3,21 a	93,02 ± 27,59 a	95,42 ± 19,73 a

⁽¹⁾ : Les lettres différentes indiquent une valeur significativement différente au test SNK, à 5% (ANOVA).

3.3.4 Variabilité des résultats et des rendements

a. Les hypothèses

Les résultats obtenus montrent une grande variabilité entre réplicats ce qui est représenté par des écart-types importants, pour l'ensemble des pas de temps. Les rendements d'extraction ont été réalisés sur les échantillons T_0 . Ainsi les extractions des résidus de pesticides ont été effectuées 96 h après la contamination (temps de séchage et de préparation des échantillons). Or plus une contamination est récente, plus elle est facilement extractible, ce qui doit permettre d'obtenir des rendements d'extraction élevés. Plusieurs hypothèses ont été émises afin d'expliquer cette variabilité et les faibles rendements d'extraction.

L'une des hypothèses (H1) était que le protocole d'extraction ne permettait pas une extraction totale et reproductible des résidus de pesticides. Afin de vérifier cette hypothèse, deux extractions successives ont été réalisées sur un même échantillon, récupérées dans deux flacons différents. De plus, un même sol a été extrait trois fois dans trois cellules ASE différentes.

Une autre hypothèse (H2) s'est portée sur les problèmes rencontrés lors du séchage des échantillons T_0 qui ont été directement placés dans l'étuve (dans le flacon sérum). Dans ces conditions,

le temps de séchage des différents échantillons a duré environ 4 jours, ce qui a pu engendrer une dégradation des molécules pendant ce temps relativement long. Pour réduire le temps de séchage et vérifier cette hypothèse de nouveaux T_0 ont été réalisés et les échantillons ont été transvasés dans des coupelles en aluminium avant d'être placé à l'étuve.

Compte tenu de la présence d'une lame d'eau au-dessus du sol, l'une des hypothèses (H3) s'est portée sur la volatilisation d'une partie des molécules. Pour vérifier cette hypothèse les T_0 ont été renouvelés avec la même contamination mais avec un taux de saturation en eau de 80% de la capacité au champ.

Compte tenu des rendements d'extraction assez faibles, une hypothèse (H4) s'est portée sur l'efficacité de la méthode d'extraction utilisée, en particulier sur la température élevée (150°C) qui pourrait engendrer une dégradation. Pour vérifier cette hypothèse, la méthode suivante a été utilisée : température de 50°C, pression de 100 bar, solvant 100% acétonitrile, 2 cycles (Lahjiouj et al, 2011).

b. Réponses aux hypothèses

La première hypothèse (H1) n'a pas été validée pour expliquer la variabilité des résultats. En effet, aucune concentration en pesticides n'a été détectée dans le second extrait. En ce qui concerne les extraits d'un même sol réalisés trois fois, les valeurs obtenues présentent des écart-types faibles, ce qui permet de conclure que la méthode est reproductible.

La figure 7 présente les différents rendements selon les protocoles d'extraction.

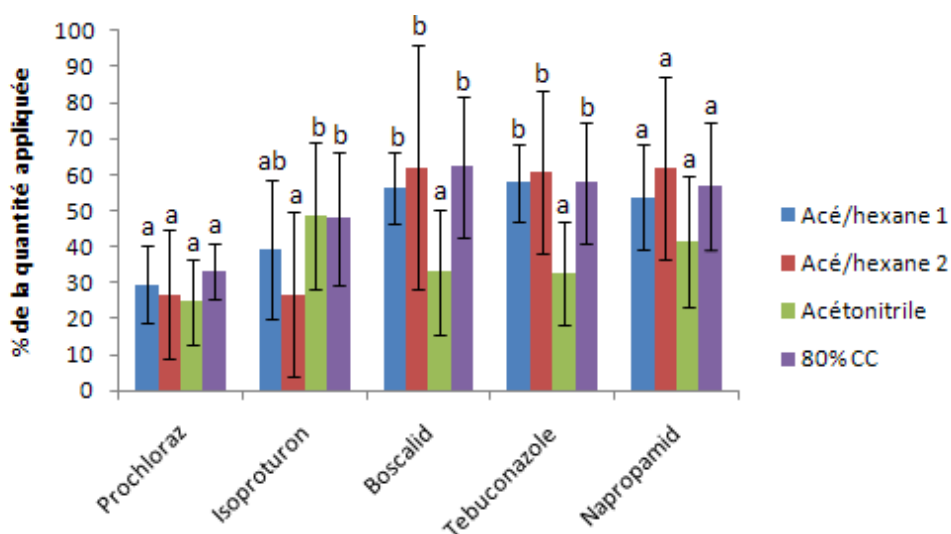


Figure 7 : Rendement d'extraction, en pourcent de la quantité appliquée, selon les différents utilisés

Acé/hexane 1 : Extraction acétone/hexane (50:50), séchage en flacon sérum

Acé/hexane 2 : Extraction acétone/hexane (50:50), séchage en coupelle d'aluminium

Acétonitrile : Extraction 100% acétonitrile

80% CC : Extraction acétone/hexane, saturation en eau à 80% de la capacité au champ

Les lettres différentes indiquent une valeur significativement différente selon le test SNK, à 5% (ANOVA), par molécule.

L'hypothèse H2 n'a pas été validée, aucune différence significative n'a été observée entre les rendements effectués sur les premiers T_0 (séchage de 96 h) et les seconds T_0 (séchage 48 h) (figure 7, modalité Acé/hexane 1 et 2), ce qui permet de conclure que le temps de séchage n'a pas eu d'influence sur les quantités de résidus extractibles.

L'hypothèse H3 n'a pas été validée, aucune différence significative n'a été observée pour l'ensemble des molécules (figure 7, Acé/hexane 1 et 80% CC). Ainsi, la présence d'une lame d'eau de

1 cm ne facilite pas la volatilisation des molécules et celle-ci n'influe pas sur la quantité des résidus extractibles.

L'hypothèse H4 n'a pas été validée pour le prochloraze, l'isoproturon et le napropamide, mais présente une diminution significative des rendements d'extraction pour le boscalid et le tébuconazole (figure 7, modalité Acé/hexane 1 et Acétonitrile). En effet, les teneurs en pesticides extractibles sont $56,30 \pm 10,02\%$ et de $33,11 \pm 17,40\%$ pour le boscalid et de $57,87 \pm 10,74\%$ et de $32,64 \pm 14,46\%$ pour le tébuconazole respectivement pour les modalités Acé/héxane 1 et Acétonitrile. Ainsi, la méthode utilisant pour solvant l'acétonitrile ne présente pas d'intérêt pour le prochloraze, l'isoproturon et le napropamide et est moins performante pour le boscalid et le tébuconazole.

Les moyennes présentées dans la figure 7 correspondent aux rendements moyens des extractions réalisées sur les sols, les sédiments et la paille. Une variabilité importante est observée sur les rendements d'extraction de chaque molécule. Cette variabilité peut être très largement diminuée si les rendements sont calculés pour chaque sol, sédiment ou paille (annexe 6), ce qui implique que chaque substrat ne réagit pas de la même façon aux extractions. Pour la prochloraze et le napropamide, aucune des méthodes n'est significativement différente. En ce qui concerne le boscalid et le tébuconazole, le protocole utilisant pour solvant l'acétonitrile est significativement moins performant que les trois autres protocoles qui sont statistiquement identiques. Enfin, les meilleurs rendements d'extraction, pour l'isoproturon, sont ceux utilisant pour solvant l'acétonitrile et celui utilisant pour solvant le mélange acétone/hexane mais à une saturation de 80% de la capacité au champ.

3.4 Teneurs en pesticides dans les eaux de drainage

Les rendements réalisés sur les cartouches ENVITM-18 montrent des valeurs très différentes. En effet, ils sont respectivement de $0,09 \pm 0,02\%$, $70,69 \pm 0,72\%$, $2,17 \pm 0,56\%$, $93,27 \pm 2,08\%$ et $80,96 \pm 2,11\%$ pour la prochloraze, l'isoproturon, le boscalid, le tébuconazole et le napropamide. Les rendements d'extraction sont donc extrêmement variables selon la molécule. Ces variations peuvent s'expliquer par les différences de structure chimique des molécules (nombre de chlore, de cycle benzénique, nombre et type de fonction,... (annexe7)). Ces cartouches sont donc inadéquates pour le prochloraze et le tébuconazole.

Dans tous les échantillons d'eau prélevés, les teneurs en pesticides sont inférieures aux limites de quantification qui sont de 14 ng.l^{-1} , 2 ng.l^{-1} , 345 ng.l^{-1} , $0,002 \text{ ng.l}^{-1}$ et 3 ng.l^{-1} respectivement pour la prochloraze, l'isoproturon, le boscalid, le tébuconazole et le napropamide. Les concentrations en pesticides retrouvées au sein des dispositifs sont généralement de l'ordre de quelques centaines de ng.l^{-1} à quelques ng.l^{-1} (ANSES, com. pers.). Les seuils de quantification obtenus présentent les mêmes ordres de grandeur ce qui permet de présumer de la non contamination des eaux pour ces molécules.

3.5 Discussion

Une augmentation significative de la minéralisation est observée entre les échantillons traités et non traités à partir de T₁₅, pour la modalité Jallaucourt/Terre. Une diminution significative de la minéralisation est observée entre les échantillons traités par rapport aux témoins pour les modalités Ollainville/Terre et Ollainville/sédiments à partir de T₂₅. D'une manière générale, les quantités de carbone organique minéralisé, pour les modalités Jallaucourt/terre, Ollainville/terre et Ollainville/sédiments, sont comprises entre 1 et 2%. La modalité Jallaucourt/Paille présente, quant-à elle, une minéralisation globale d'environ 7% du carbone organique de l'échantillon. Cette différence peut s'expliquer par le fait que la matière organique de la paille est plus facilement dégradée et est moins évoluée ce qui facilite sa dégradation. Les molécules utilisées n'étant pas marquées au ¹⁴C, il est impossible de connaître la part de chaque molécule minéralisée.

La diminution de la minéralisation, par rapport aux témoins, peut s'expliquer par un effet toxique d'une ou plusieurs molécules sur les communautés bactériennes dégradantes. De plus, certains composés de dégradation ou métabolites peuvent être plus toxiques que les molécules mères elles-mêmes, ce qui peut influencer le fonctionnement des communautés bactériennes (Tixier et *al*, 2002 ; Whirte et *al*, 2010). Par exemple, Guo et *al* (2009) ont montré un effet toxique du napropamide sur les communautés bactériennes présentes dans le sol, mais pour des concentrations comprises entre 80 et 0,2 mg.kg⁻¹, pour une durée d'incubation allant jusqu'à 56 jours. En particulier sur le carbone microbien qui est un indicateur de la masse microbienne des échantillons. D'autre part, Guo et *al* (2009) n'ont montré l'effet toxique que pour une molécule alors que dans notre cas cinq molécules sont présentes dont les effets toxiques peuvent s'additionner.

La comparaison de chaque molécule pour les quatre modalités n'a pas permis de mettre en évidence des différences significatives au cours du temps. De plus, aucune diminution significative des quantités de résidus extractibles n'a été montrée, par molécules et pour chaque modalité. Ces résultats amènent à réflexion, en particulier pour l'isoproturon qui présente le temps de demi-vie le plus faible (12 jours). Les autres molécules présentent des temps demi-vie de moyens plus importants vis-à-vis de la durée des incubations, bien que le prochloraze et le boscalid l'intervalle de confiance présentent des valeurs faibles (Napropamide : 308 jrs (120-400) ; Prochloraze : 223,6 jrs (22,1-936,1) ; Boscalid 200 jrs (27-372) et Tébuconazole : 365 jrs). Les résultats obtenus ne sont donc pas en accord avec ceux donnés par Footprint (2007-2008). De plus, Walker et *al* (2001) présentent des temps de demi-vie compris entre 6,5 et 30 jours pour une teneur de 15 mg.kg⁻¹ et Herrero-Hernandez et *al* (2011) présentent des temps de demi-vie de 8,2 et 12,4 jours pour le tébuconazole, à une dose agronomique. Il est possible que les faibles concentrations en pesticides appliquées lors de la contamination ne permettent pas aux communautés bactériennes de s'adapter à la présence des molécules et de les dégrader. En effet, les communautés bactériennes peuvent mettre un certain temps à s'adapter aux nouvelles conditions du milieu. La structure des communautés bactériennes évolue au cours du temps en fonction des molécules rencontrées. Et ces dernières sont d'autant plus réactives qu'elles ont déjà été exposées au même composé ou un composé dont la structure est proche (Arbeli et Fuentes, 2007). Ainsi, l'absence de dégradation des molécules apportées pourrait s'expliquer par un trop faible apport qui n'influence pas la communauté bactérienne ou par le fait que celles-ci ne reconnaissent pas les molécules du fait de la récente installation des dispositifs. Une analyse sur les communautés bactériennes présentes, à T₀ et T₄₅, aurait pu mettre en évidence ou non une adaptation.

La présence d'une lame d'eau en surface (condition anoxique) peut-être un facteur limitant la biodégradation, en particulier pour les bactéries aérobies. Cette hypothèse semble se vérifier en comparant les modalités Jallaucourt/Terre et Ollainville/Terre à la modalité Ollainville/sédiments. En effet, les quantités de carbone organique minéralisé, dans les échantillons contaminés, sont respectivement de 0,738 ± 0,004% et de 0,781 ± 0,056% pour Jallaucourt/Terre et Ollainville/Terre et de 1,469 ± 0,040% pour la modalité Ollainville/sédiments. Ainsi, les sédiments présentent une minéralisation significativement plus élevée (test SNK) des modalités terre. Cet écart peut s'expliquer par le fait que les populations microbiennes des sédiments ont déjà été exposées à de telles conditions dans le dispositif et seraient déjà adaptées aux conditions anoxiques.

Pour les échantillons de la modalité Jallaucourt/Paille, une augmentation significative des concentrations au cours du temps est observée pour la prochloraze et le boscalid. Or, se sont les deux molécules qui présentent le plus d'incertitude analytique. En effet la prochloraze est la première molécule à être éluée et celle-ci se trouve très proche d'autres composés de la matrice qui nuisent à l'interprétation des chromatogrammes. En ce qui concerne le boscalid, pour une raison indéterminée, les échantillons T₃₅ et T₄₅ présentent un temps d'éluion plus court de 30 secondes, ce qui place le pic chromatographique du boscalid à un niveau où la matrice présente des interférants.

Conclusion

Les différents dispositifs rustiques de filtration ont été mis en place au cours de l'année 2010. Ces derniers ont pour objectif de réduire les pollutions, par les pesticides et les nitrates, issues des eaux de drainage agricole. Cette étude s'est uniquement portée sur l'évaluation du pouvoir épurateur de deux des quatre dispositifs vis-à-vis de cinq molécules phytosanitaires, aux caractéristiques physico-chimiques diverses, représentatives des pratiques culturales des parcelles drainées alimentant les dispositifs. Plusieurs modalités ont été testées (sol nu, sol planté et paille) pour permettre la compréhension du fonctionnement des dispositifs.

Au cours de cette étude la minéralisation du carbone organique a été suivie. La modalité Jallaucourt paille présente une minéralisation, au terme des 45 jours d'incubation, de 7% du carbone organique total. Les modalités Jallaucourt/Terre, Ollainville/Terre et Ollainville/sédiment présente une minéralisation proche de 1 à 2% du carbone organique total. Un effet « toxique » sur la minéralisation des modalités traitées, par rapport aux témoins, a été mis en évidence pour Ollainville/Terre et Ollainville/sédiment, qui sont respectivement de $1,099 \pm 0,002\%$ et $0,781 \pm 0,056\%$ et de $1,640 \pm 0,011\%$ et $1,490 \pm 0,041\%$ pour les modalités témoins et traitées.

En ce qui concerne les cinétiques de dégradation, aucune diminution significative des teneurs extractibles, pour chaque molécule, n'a été montrée au cours du temps pour l'ensemble des modalités. De plus, le comportement des molécules, une à une, au sein des quatre modalités a été étudié et aucune différence significative ne permet de différencier une modalité d'une autre. Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer l'absence de dégradation au sein des différentes modalités. Celles-ci se sont portées sur la faible contamination des échantillons qui ne permettrait aux communautés bactériennes de s'adapter et donc de dégrader les pesticides. Les conditions anoxiques du milieu d'incubation ont aussi été mises en cause, en particulier pour les échantillons de paille et de terre. Enfin, un biais analytique limite la résolution des analyses, en particulier pour le prochloraze et le boscalid qui présentent une augmentation des teneurs extractibles au cours du temps.

Dans l'objectif d'évaluer le pouvoir épurateur de ces dispositifs, les travaux effectués ont montré que les quantités de résidus extractibles des sols, sédiment et paille ne variaient pas au cours des 45 jours d'incubation, dans des conditions proches de celles des périodes de drainage (teneur en eau). De plus, les temps de résidences de l'eau dans les dispositifs sont de quelques jours en période de drainage ce qui limite le temps de présence de la pollution dans les dispositifs et donc le temps de dégradation. Par contre, les éléments des différents dispositifs peuvent avoir un pouvoir de rétention des molécules (isothermes d'adsorption et désorption) plus ou moins important, qui permettrait de retenir les molécules en attendant des conditions environnementales plus favorables (teneur en eau, température,...) (Alleto et al, 2006) lorsque les dispositifs ne sont plus en eau. Ces hypothèses pourront être vérifiées en réalisant des isothermes de sorptions et des cinétiques de dégradation dans des conditions d'oxygénation et de teneur en eau plus favorables.

Références bibliographiques

- Alletto, L., Coquet, Y., Benoit, P., Bergeaud, V., (2006). "Effects of temperature and water content on degradation of isoproturon in three soil profiles." *Chemosphere* 64(7): 1053-1061.
- Arbeli, Z., Fuentes, CL., (2007). "Accelerated biodegradation of pesticides: An overview of the phenomenon, its basis and possible solutions; and a discussion on the tropical dimension." *Crop Protection* 26(12): 1733-1746.
- Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J-C., García-Río, L., (2008). "The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources." *Agriculture, Ecosystems & Environment* 123(4): 247-260.
- Assier, J. (2001). Etude du pouvoir des zones tampons à limiter la pollution des eaux par les produits phytosanitaires. Rapport de stage CEMAGREF. ENGEES.
- Aubertot, J. B., JM; Carpentier, A; Gril, JJ; Guichard, L; Lucas, P; Savary, S; Savini, I; Voltz, M; (2005). Pesticides, agriculture et environnement : Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux. Rapport d'expertise scientifique collective. INRA et Cemagref, France: 64.
- Barrie, L., Gregor, D, Hargrave, B, Laker, R, Muir, D, Shearer, R, Tracey, B, Bildeman, T (1992). "Arctic contaminants-sources, occurrence and pathways." *Sci Total Environ* 122: 1-74.
- Boivin, A. (2003). Disponibilité spatio-temporelle et Transfert de pesticides dans le sol. Nancy, INPL: 242.
- Brown, C. D., Hodgkinson, R.A., Rose, D.A., Syers, J.K., Wilcockson, S J., (1995). "Movement of Pesticides to Surface Waters from a Heavy Clay Soil." *Pesticide Science* 43(2): 131-140.
- Calvet, R., Charnay, MP, (2002). Le devenir dans les sols des substances phytopharmaceutiques. In Pesticide et protection phytosanitaire dans une agriculture en mouvement. ACTA. Paris: 805-833.
- Carter, A. D. (2000). "Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes." *Weed Research* 40(1): 113-122.
- Cherrier, R., Chartier, N., (2011). Présentation des dispositifs rustiques de filtration des eaux de drainage. Chambre d'agriculture de Lorraine: 31.
- Concha-Graña E; Tunes-Carou M.I.; Muniategui-Lorenzo, S. L.-M., P; Fernandez-Fernandez, E; Prada-Rodriguez, D; (2007). "Development of pressurized liquid extraction and cleanup procedures for determination of organochlorine pesticides in soils." *Journal of Chromatography A*(1047): 147-155.
- CORPEN (1997). "Produits phytosanitaires et dispositifs enherbées. Etats des connaissances et propositions de mise en oeuvre." CORPEN Groupe dispositifs enherbées: 78.
- Domange, N. (2005). Etudes des transferts de produits phytosanitaires à l'échelle de la parcelle et du bassin versant viticole (Rouffach, Haut-Rhin). Mémoire de thèse : Science de la terre et de l'univers, Université Louis Pasteur Strasbourg 1: 328.
- Dousset, S., Babut, M, Andreux, F, Schiavon, M, (2004). "Alachlor and Bentazone losses from subsurface drainage of two soils." *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL QUALITY* 33: 294-301.
- Fiener, P., Auerswald, K, Weigand, S, (2005). "Managing erosion and water quality in agricultural watersheds by small detention ponds." *Agriculture, Ecosystems & Environment* 110(3-4): 132-142.
- FOOTPRINT. (2007-2008). "The FOOTPRINT pesticide properties Database.Database collated by the University of Hertfordshire as part of the EU-funded FOOTPRINT Project (FP6-SSP-022704)."
- Guo, H., Chen, G., Lv, Z., Zhao, H., Yang, H., (2009). "Alteration of microbial properties and community structure in soils exposed to napropamide." *Journal of Environmental Sciences* 21(4): 494-502.
- Herrero-Hernández, E., Andrades, M.S., Marín-Benito, J.M., Sánchez-Martín, M.J., Rodríguez-Cruz, M.S., (2011). "Field-scale dissipation of tebuconazole in a vineyard soil amended with spent mushroom substrate and its potential environmental impact." *Ecotoxicology and Environmental Safety* In Press, Corrected Proof.
- Himmel, C., Loats, H, Bailey, GW, (1990). Pesticide sources to the soil and principles of sprays physics In : Pesticides in the soil environment : Processes, impacts and modeling. H. CHENG, SSSA book Series. 2: 7-50.
- IFEN (2007). "Les pesticides dans les eaux." *Données 2005 Les dossiers*(N°9): 35.
- Journal-Officiel-de-la-République-Française (1964). "Loi n°64-1245 du 16 décembre 1964 relative au régime et à la répartition des eaux et à la lutte contre leur pollution " 18/18/1964: 11258.
- Journal-Officiel-de-la-République-Française (2004). "Loi n°2204-338 du 21 avril 2004 portant transposition de la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil de 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau." 95(22/04/2004): 7327-7329.
- Journal-Officiel-du-Conseil-de-la-Communauté-Européenne (1991). "Directive 91/414/CEE du Conseil, du 15 juillet 1991, concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques

- " L 230(19/08/1991): 1-32.
- Journal-Officiel-du-Conseil-de-la-Communauté-Européenne (2000). "Directive 2000/60/CE du conseil du 23 octobre 2000 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation Humaine." L330 (5/12/1998): 32-60.
- Journal-Officiel-du-Conseil-de-la-Communauté-Européenne (2004). "Règlement (CE) n° 796/2004 de la Commission du 21 avril 2004 portant modalités d'application de la conditionnalité, de la modulation et du système intégré de gestion et de contrôle prévus par le règlement (CE) n° 1782/2003 du Conseil établissant des règles communes pour les régimes de soutien direct dans le cadre de la politique agricole commune et établissant certains régimes de soutien en faveur des agriculteurs
- " L 141(30/04/2004): 18-58.
- Kirchner, M., Faus-Kessler, T, Jakobi, J, Levy, W, Henkelmann, B, Bernhöft, S, Kotalik, J, Zsolnay, A, Bassan, R, Belis, C, Kräuchi, N, Moche, W, Simoncic, P, Uhl, M, Weiss, P, Schramm, K-W, (2009). "Vertical distribution of organochlorine pesticides in along Alpine altitudinal profiles in relation to ambient parameters." *Environmental Pollution* 157: 3238-3247.
- Lahjiouj, F., Margoum, C., Tlili, A., Montuelle, B., Coquery, M., (2011). Développement d'une méthode de dosage des pesticides dans le biofilm et étude des cinétiques d'adsorption. XXXI^{ème} congrès du Groupement Français des Pesticides. Orléans.
- Landry, D., Dousset, S., Andreux, F., (2006). "Leaching of oryzalin and diuron through undisturbed vineyard soil columns under outdoor conditions." *Chemosphere* 62: 1736-1747.
- Le filleul, J. M. (2001). Transferts hydriques d'éléments minéraux et de phytosanitaires en sols agricoles. Rapport de stage. CEMAGREF, Chambre d'agriculture des Pays de la Loire.
- Mander, U., Hayakawa, Y., (2005). "Purification processes, ecological function, planning and design of riparian buffer zones agricultural watersheds." *Ecological Engineering* 24: 421-432.
- Moore, M., Denton, D.L., Cooper, C.M., Wrynski, J., Miller, J.L., Reece, K., Crane, D., Robins, P., (2008). "Mitigation assessment of vegetated drainage ditches for collecting irrigation runoff in California." *Journal of Environmental Quality* 37(2): 486-493.
- Moore, M. T., Bennett, E. R., Cooper, C. M., Smith, S., Shields, F. D., Milam, C. D., Farris, J. L. (2001a). "Transport and fate of atrazine and lambda-cyhalothrin in an agricultural drainage ditch in the Mississippi Delta, USA." *Agriculture Ecosystems & Environment* 87(3): 309-314.
- Rose, M., Sanchez-Bayo, F, Crossan, AN, Kennedy, IR, (2006). "Pesticide removal from cotton farm tailwater by a pilot-scale ponded wetland." *Chemosphere* 63(11): 1849-1858.
- Rupp, D., Peachey, R.E., Warren, K.L., Selker, J.S., (2006). "Diuron in surface runoff and tile drainage from two grass-seed fields." *Journal of Environmental Quality* 35(1): 303-311.
- Sac, E. (2007). Création de zones humides tampons. Rapport de stage. INRA Mirecourt, Université de Metz: 79.
- Schiavon M et Jacquin F. (1973). Contribution à l'étude de la migration de deux triazines sous l'influence des précipitations. *Weed Res. Coun. Symp., Herbicides-soils*.
- SOeS. (2011). "Agriculture et environnement." Retrieved 15 février 2011, 2011, from <http://www.stats.environnement.developpement-durable.gouv.fr/acces-thematique/activites-et-environnement/agriculture/agriculture-et-environnement/>.
- Tanabe, S., Hidaka, H, Tatsukawa, R, (1983). "PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in Antarctic atmosphere and hydrosphere." *Chemosphere* 12(2): 277-288.
- Tixier, C., Sancelme, M., Aït-Aïssa, S., Widehem, P., Bonnemoy, F., Cuer, A., Truffaut, N., Veschambre, H., (2002). "Biotransformation of phenylurea herbicides by a soil bacterial strain, *Arthrobacter* sp. N2: structure, ecotoxicity and fate of diuron metabolite with soil fungi." *Chemosphere* 46(4): 519-526.
- Turpin, N., Vernier, F., Joncour, F., (1997). "transfert des nutriments des sols vers les eaux - Influence des pratiques agricoles." *Ingénieries - E A T* 11: 3-16.
- UIPP. (2009). "Tonnage des substances actives vendues en France de 2001 à 2009." Retrieved 14 février 2011, 2011, from <http://www.uipp.org/Chiffres-cles/Tendances-en-France>.
- USDA (2002). Constructed wetlands. *National Engineering Handbook*. 637 chapter 3.
- van den Berg, F., Kubiak, R., Benjey, W.G., Majewski, M., Yates, S.R., Reeves, G.L., Smelt, J.H., and der Linden, A.M.A., (1999). "Emission of Pesticides into the Air." *Water, Air, & Soil Pollution* 115(1): 195-218.
- Walker, A., Jurado-Exposito, M., Bending, G. D., Smith, V. J. R. (2001). "Spatial variability in the degradation rate of isoproturon in soil." *Environmental Pollution* 111(3): 407-415.

- Wauchope, R. (1978). "The pesticide content of surface water draining from agricultural fields." *Journal of environmental quality* 7(4): 459-472.
- White, P. M., Potter, T.L., Culbreath, A.K., (2010). "Fungicide dissipation and impact on metolachlor aerobic soil degradation and soil microbial dynamics." *Science of The Total Environment* 408(6): 1393-1402.
- Yuyun, C ; Lizhong, Z ; Rongbing, Z. 2007. "Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water and sediments from Qiantang River, China. " *Journal of hazardous Materials*, 141, p 148-155.

ANNEXES

Annexe 1 : Le fonctionnement hydrologique des zones humides et des dispositifs filtrants

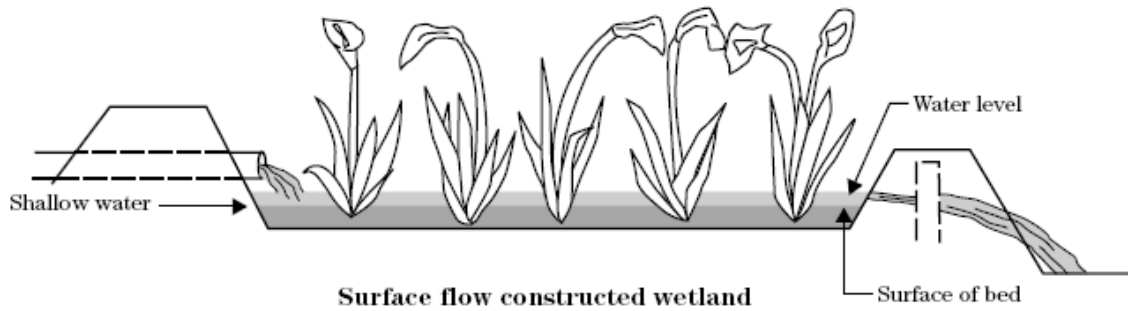


Figure 1.1 : Zone humide à écoulement de surface (National engineering handbook, 2002)

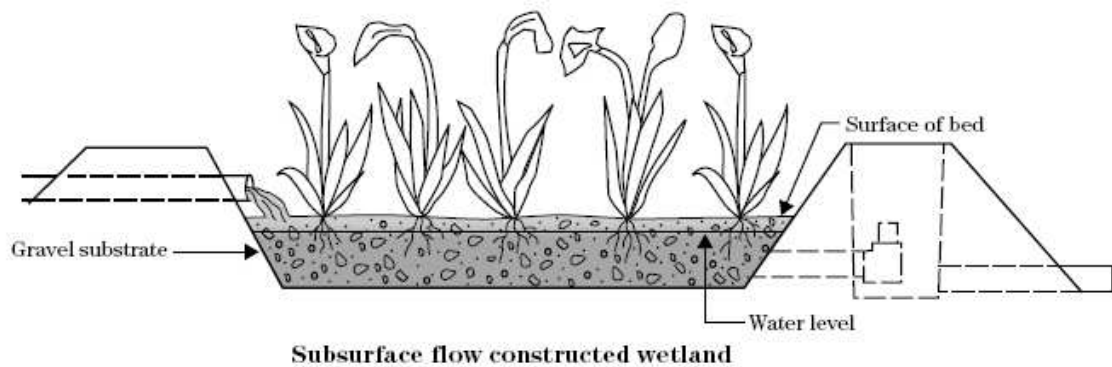


Figure 1.2 : Zone humide à écoulement subsurfacique (National engineering handbook, 2002)

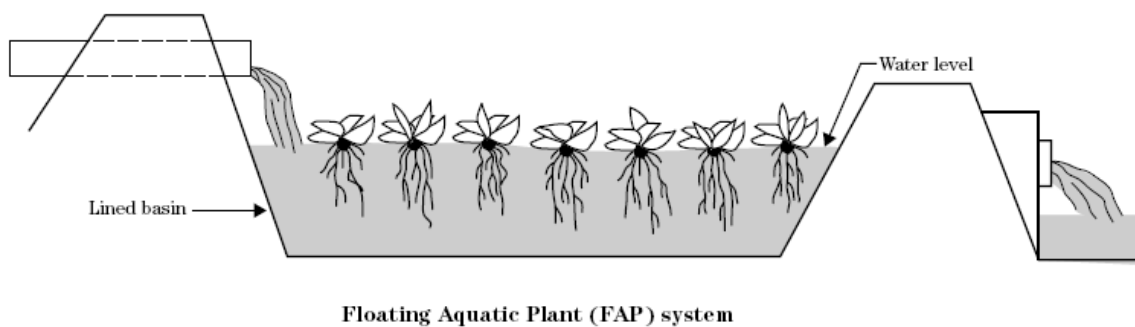


Figure 1.3 : Système à plantes aquatiques flottantes (National engineering handbook, 2002)

Annexe 2 : Géologie, topographie et pédologie des sites

Annexe 2.1 : Manoncourt-sur-Seille :

a. Localisation et description du dispositif

Ce dispositif se situe sur le plateau Lorrain. Le dispositif filtrant de Mononcourt-sur-Seille se situe sur une parcelle exploitée par M. Antoine DARDAINE. L'ensemble de la parcelle mesure 41,94 ha mais la surface drainée concernée par le dispositif est de 10 ha. La rotation de la parcelle est la suivante : Colza/Blé/Maïs/Blé. L'exploitant pratique le labour et les pailles sont enlevées. En ce qui concerne la topographie une légère pente de 1 à 2% est observable au niveau de la parcelle (Cherrier et Chartier, 2011).

Le dispositif a été installé au sein d'une bande enherbée de 5m de large. Il se compose d'un fossé de 91 m de long et de 2,5 à 3 m de large pour une profondeur de 60 à 75 cm. Une zone de stagnation préférentielle a été creusée à mi-parcours. La végétalisation du site se fera naturellement par la colonisation de végétaux autochtones. Ce type de dispositif peut donc être qualifié de « linéaire-mixte » (Cherrier et Chartier, 2011) (Figure 1).



Figure 1 : Photographie du dispositif de Manoncourt-sur-Seille, avril 2011 (Photographie : R. Vallée)

b. Profil pédologique

La zone où se situe le dispositif est caractérisée par une faible pente, ce qui a permis la conservation des limons. Les marnes du lotharingien à Promicroceras constituent le substratum géologique. La présence d'un substratum et d'horizons pédologiques plus ou moins imperméables, ajoutée à une faible pente induisent un mauvais écoulement de l'eau. Cette caractéristique s'exprime au niveau du profil par la présence de tâches d'oxydoréduction et des concrétions ferro-manganiques dès 40 cm de profondeur. La présence de ces marqueurs est aussi visible au sein de l'horizon Ap (0-40 cm), mais ils correspondent aux horizons de profondeur mis en surface lors de la réalisation du fossé. Ce profil présente une autre caractéristique remarquable. En effet l'horizon A₂g montre une proportion plus faible en argile que l'horizon Btg, de plus des argilanes (clay skin) ont été observées au sein de l'horizon Btg. Ces marqueurs indiquent un lessivage des argiles des horizons de surfaces vers

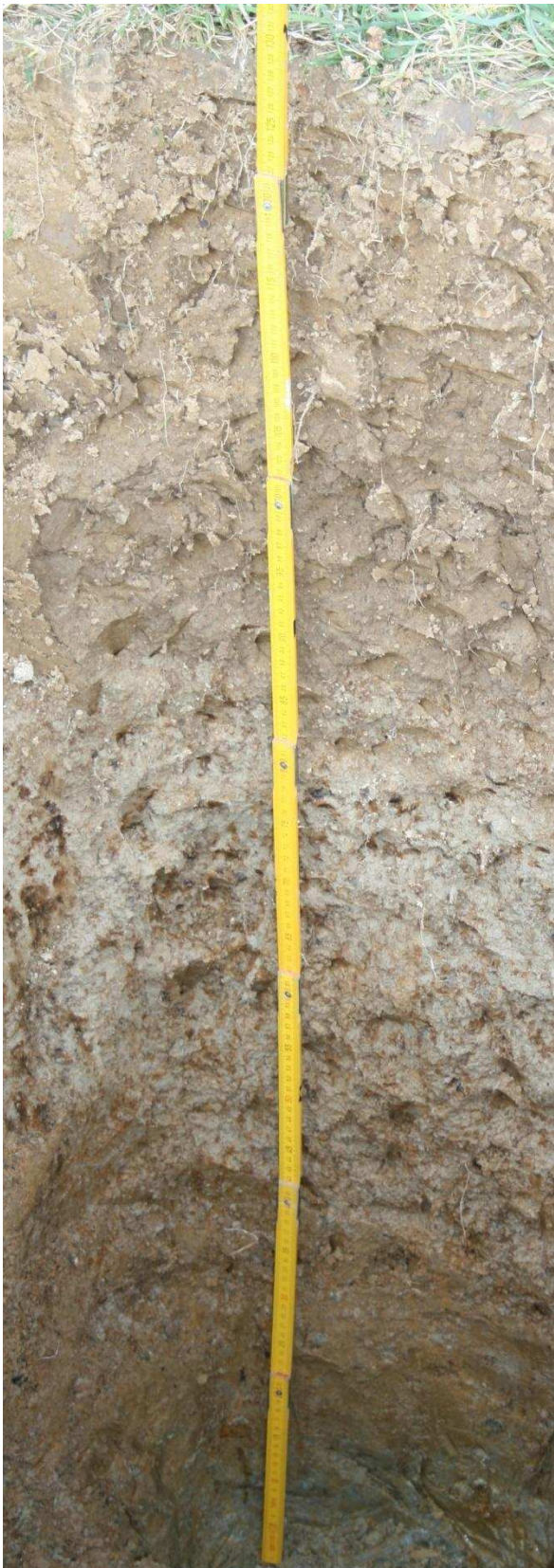


Figure 4 : Photographie du profil de sol, avril 2011

(Photographie : R. Vallée)

Ap : 0-40 cm Epaisseur importante dû à des apports de surface (fossé et ruissellement)

Horizon de couleur brun (7,5 YR 4/4).

Texture limoneuse, quelques petits cailloux millimétriques (<1%).

Structure plutôt anguleuse, compactée dû au passage d'engins sur la bande enherbée.

Fort chevelu racinaire, et présence de nombreux vers de terre.

Décarbonatation totale de l'horizon (test HCl négatif).

Transition nette

A₂g : 40-90 cm (horizon minéral), horizon d'appauvrissement, horizon éluvial

Horizon de couleur brun jaunâtre claire (2,5 YR 6/3) avec de nombreuses tâches rouilles de couleur brune jaunâtre foncée (10 YR 4/6).

Texture limoneuse, pas de pierrosité.

Structure subanguleuse

Présence de quelques fines racines.

Décarbonatation totale de l'horizon (test HCl négatif)

Nombreuses tâches rouilles d'oxydoréduction et nombreuses concrétions ferro-manganiques centimétriques (40%).

Transition assez nette

B_{tg} : 90-120 cm (horizon minéral) horizon d'accumulation de fer et d'argile, horizon illuvial

Horizon de couleur rouge jaunâtre (5 YR 5/8) dû à l'accumulation de fer et d'argile.

Texture argilo-limoneuse, avec de plus en plus d'argiles en profondeur. Présence d'argilannes (Clay skin).

Structure subanguleuse.

Très peu de fines racines

Nombreuses concrétions ferro-manganiques centimétrique.

Décarbonatation totale de l'horizon (test HCl négatif)

C_g : >120 cm

Marnes du Lotharingien, marnes à hipopodium, bariolées de taches d'oxydoréduction

Présence de granules carbonatées

Test HCl positif.

Sol brun lessivé sur limons sur marnes à hydromorphie temporaire.

Evaluation du pouvoir épurateur des dispositifs rustiques de filtration des eaux de drainage

	Argile	Limons	Sables	pH (H ₂ O)	Carbone organique	Azote total	Calcaire total	CEC
	g.kg ⁻¹				g.kg ⁻¹			cmol+.kg ⁻¹
Horizon Ap (0-40 cm)	308	525	166	6,14	16,1	1,38	<1	11,9
Horizon A ₂ g (40-90 cm)	304	555	150	6,28	3,8	0,418	1,1	11,6
Horizon Btg (90- >120 cm)	435	463	101	5,74	3,41	0,385	<1	18,4
Terre Dispositif	312	495	192	6,08	11	0,966	<1	12,6

Figure 5 : Caractéristiques physico-chimiques du sol du dispositif de Manoncourt-sur-Seille

Annexe 2.2 : Broussey-en-Woèvre :

a. Localisation et description du dispositif

Le dispositif filtrant de Broussey-en-Woèvre se situe sur une parcelle exploitée par M. Guillaume PICARD. Les eaux de drainage d'une parcelle de 6,11 ha sont recueillies au niveau du dispositif. La rotation de la parcelle est la suivante : Colza/Blé/Escourgeon ou Colza/Blé/Maïs. Les pratiques culturales sur la parcelle sont simplifiées et les pailles sont généralement exportées (Cherrier et Chartier, 2011).

Le dispositif a été installé au sein d'une bande enherbée. Il se compose d'un simple fossé de 20 m de long et 3,5 m de large pour une profondeur d'environ 40 cm. Au sein du dispositif la pente est faible (environ 5%) ce qui permet un écoulement lent des eaux de drainage. Des seuils, perpendiculaires à l'écoulement de l'eau, ont été installés pour ralentir la vitesse de l'eau. Le dispositif a été végétalisé à l'aide de 100 pieds de roseaux prélevés dans le milieu environnant la parcelle. Ce type de dispositif peut être qualifié de « linéaire » (Cherrier et Chartier, 2011). Une fois les eaux épurées, celles-ci se déversent dans le ruisseau le Rupt de Mad.



Figure 6 : Photographie du dispositif de Broussey-en-Woèvre, avril 2011 (Photographie : R. vallée)

b. Profil pédologique

Ce dispositif se situe en fond de vallée à proximité du ruisseau du Rupt de Mad. Les marnes et les argiles de la Woèvre datant du Callovo-Oxfordien constituent le substratum géologique. Des marqueurs de stagnation et du mauvais écoulement de l'eau, telles que les tâches d'oxydoré-duction et les concrétions ferro-manganiques, sont visibles dans le profil. La présence d'une hydromorphie temporaire s'explique par la faible pente, le substratum géologique imperméable et des horizons pédologiques peu perméables. Dans l'horizon de profondeur B₁₂, des faces de glissement (slickenside) ont été observées. Ces marqueurs d'humectation/dessiccation des argiles impliquent la présence d'argiles gonflantes en forte proportion dans cet horizon. Compte tenu des caractéristiques observées au sein du profil, ce sol sera qualifié de sol brun modal sur alluvions sur marnes à hydromorphie temporaire

Evaluation du pouvoir épurateur des dispositifs rustiques de filtration des eaux de drainage

Topographie/situation : fond de vallée (altitude 235m), à proximité du ruisseau du Rupt de Mad (figure 7).

Roche mère : le substratum géologique est les argiles et marnes de la Woëvre du Callovo-Oxfordien (figure 8)

Végétation : La végétation naturelle ne présente pas de caractéristique particulière.

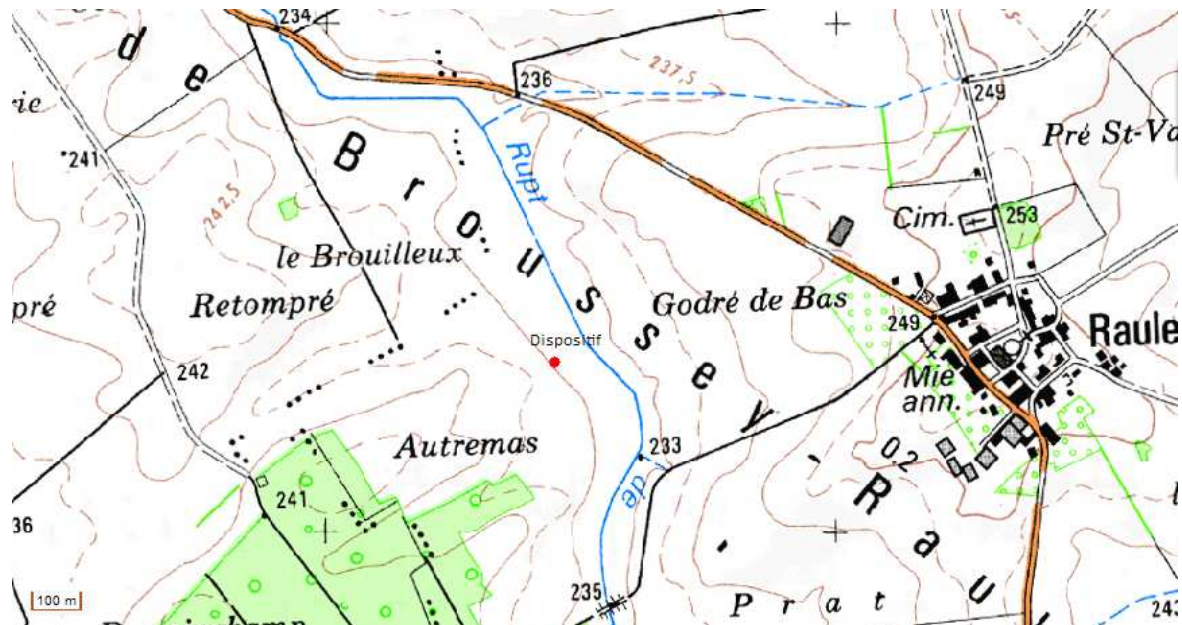


Figure 7 : Extrait de la carte IGN (1/25 000) ; Source : Infoterre

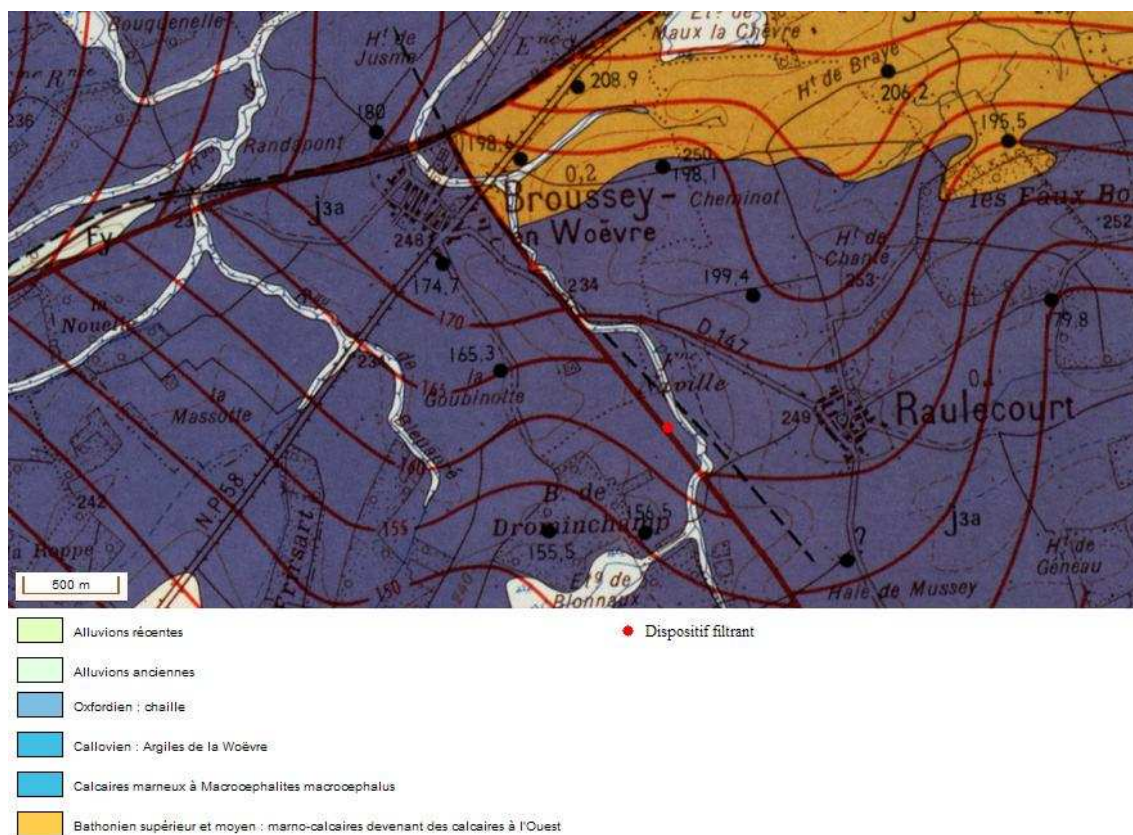


Figure 8 : Extrait de la carte géologique de Saint Mihiel (1/50 000) ; Source : Infoterre



Ap : 0-25 cm

Horizon de couleur brun foncé (10 YR 3/3)

Texture limoneuse à limono-argileux, 1 à 2% de cailloux millimétriques

Structure grumeleuse

Forte activité biologique : chevelu racinaire et vers de terre.

Décarbonatation totale de l'horizon (Test HCl Négatif)

Quelques taches rouilles d'oxydoréduction.

Transition assez diffuse

B_{11g} : 25-40 cm

Horizon de couleur brun jaunâtre (10 YR 5/4)

Texture limono-argileuse, pierrosité nulle

Structure subanguleuse à anguleuse

Faible activité biologique : quelques racines

Décarbonatation totale de l'horizon (Test HCl négatif)

Nombreuses tâches rouille d'oxydoréduction (10%)

Transition diffuse

B_{12g} : 40-110 cm

Horizon de couleur brun jaunâtre (10 YR 5/6)

Texture argilo-limoneuse

Structure anguleuse à prismatique, présence de faces de glissement (slickensides)

Peu de racine

Décarbonatation totale de l'horizon (Test HCl négatif)

Nombreuses taches rouilles d'oxydoréduction et concrétions ferro-manganique (10%)

C : >110 cm

Marnes carbonatées (test HCl positif)

Figure 9 : Photographie du profil de sol

(Photographie : R. Vallée)

Sol brun modal sur alluvions sur marnes à hydromorphie temporaire.

Evaluation du pouvoir épurateur des dispositifs rustiques de filtration des eaux de drainage

	Argile	Limons	Sables	pH (H ₂ O)	Carbone organique	Azote total	Calcaire total	CEC
	g.kg ⁻¹				g.kg ⁻¹			cmol+.kg ⁻¹
Horizon Ap (0- 25 cm)	620	261	118	6,72	35,8	3,66	1,1	43,5
Horizon B ₁₁ (25-40 cm)	690	247	62	7	29,6	3,26	<1	44,5
Horizon B ₁₂ (40-110 cm)	630	261	108	7,47	12,9	1,49	1,3	38,7
Terre Dispositif	682	248	68	7,13	32,8	3,47	1,6	43,6

Figure 10 : Caractéristiques physico-chimiques du sol du dispositif de Broussey-en-Woëvre

Annexe 2.3 : Jallaucourt :

Topographie/situation : Fond de vallon (altitude 225m), à proximité du ruisseau d’Ossons (figure 11).

Roche mère : Bien que le substratum géologique soit une marne bariolée datant du Keuper, le sol s’est formé à partir des apports de colluvions et alluvions (matériaux de surface) (figure 12), qui peuvent entraîner de fortes variations latérales au sein de la parcelle, en particulier à proximité du cours d’eau.

Végétation : La végétation naturelle ne présente pas de caractéristique particulière permettant de qualifier le sol. Le paysage est composé de champ cultivé et de pâture.

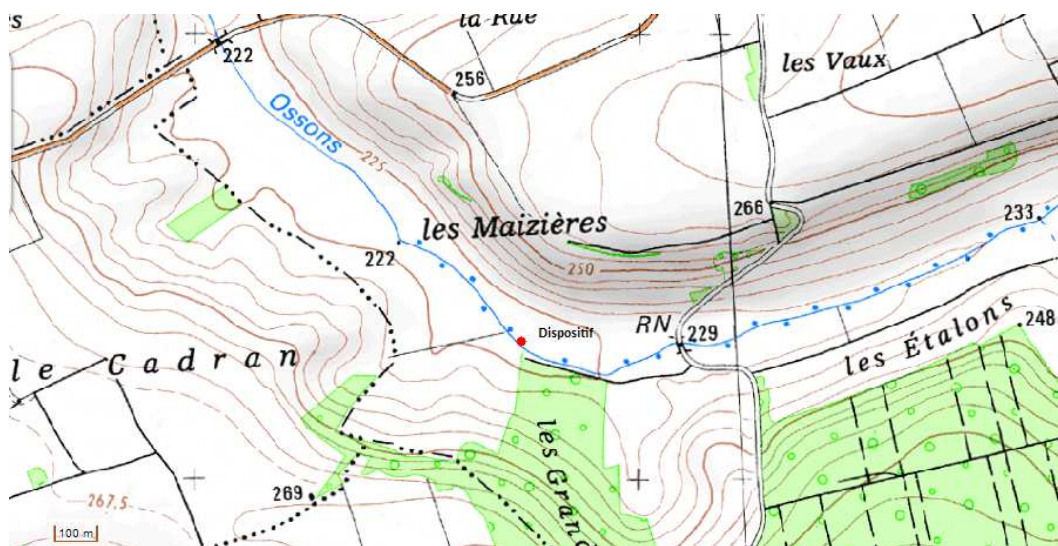


Figure 11 : Extrait de la carte IGN 1/25 000 ; Source : Infoterre

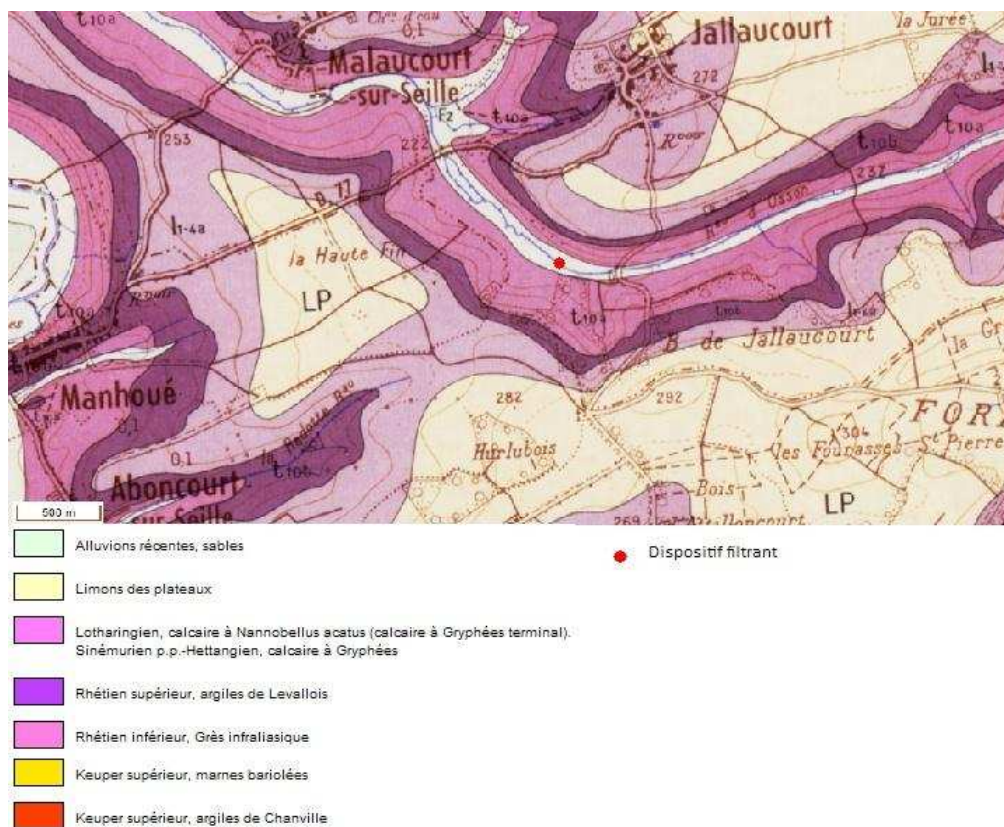


Figure 12 : Extrait de la carte géologique de Nomeny (1/50 000) ; Source : Infoterre

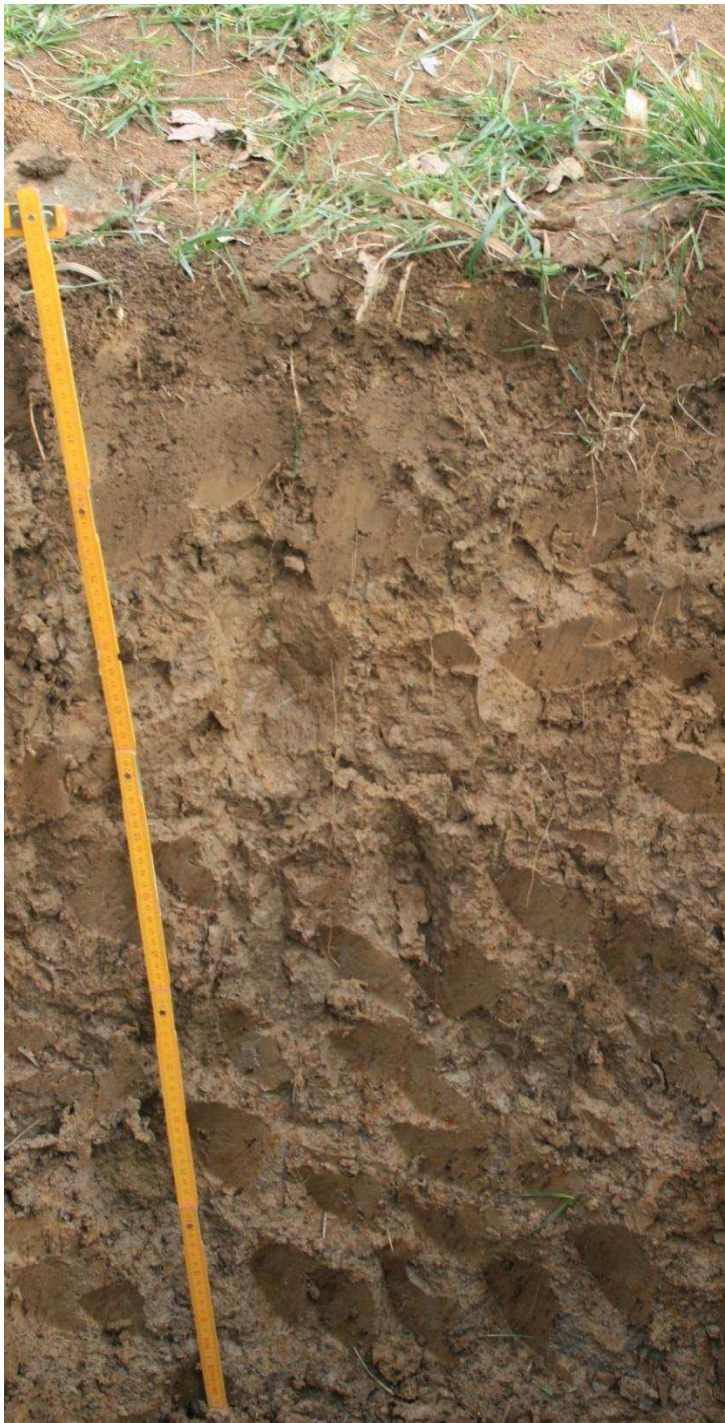


Figure 13 : Photographie du profil de sol, avril 2011

(Photographie : R. Vallée)

Ap : 0-25 cm

Horizon de couleur brun olive (2,5 Y 4/3)

Texture argilo-limoneuse ou limono-argileuse ; pierrosité nulle

Structure grumeleuse à subanguleuse

Nombreuses galeries de vers de terre et fort chevelu racinaire.

Décarbonatation totale de l'horizon (test HCl négatif)

Limite assez diffuse

(B) : 25-50 cm

Horizon de couleur brun olive (2,5 Y 4/4), avec quelques tâches rouilles

Texture argilo-limoneuse, pierrosité nulle

Structure polyédrique grossière, voire prismatique.

Quelques racines, pas de galerie de vers de terre

Décarbonatation totale de l'horizon (test HCl négatif)

Un peu d'oxydoréduction (tache rouille) et concrétions ferro-manganiques

Limite très diffuse

Cg : 50->90 cm

Horizon de couleur brun olive claire (2,5 Y 5/3)

Texture argilo-limoneuse ; pas de pierrosité

Structure massive

Pas ou peu de racines

Décarbonatation totale de l'horizon (test HCl négatif)

Nombreuse tâches rouilles et nombreuses concrétions ferro-manganiques

Sol Brun Modal sur alluvions sur marnes totalement décarbonatées à hydromorphie temporaire

Evaluation du pouvoir épurateur des dispositifs rustiques de filtration des eaux de drainage

	Argile	Limons	Sables	pH (H ₂ O)	Carbone organique	Azote total	Calcaire total	CEC
	g.kg ⁻¹				g.kg ⁻¹			cmol+.kg ⁻¹
Horizon Ap (0-30 cm)	545	406	48	7,2	27,7	2,74	1,3	34,8
Horizon (B) (30-60 cm)	542	425	33	7,41	13,8	1,51	<1	33,6
Horizon Cg (60->90 cm)	490	445	64	7,63	8,57	0,947	<1	28,4
Terre dispositif	624	350	25	7,87	12,3	1,41	<1	37,8

Figure 14: Caractéristiques physico-chimiques du sol du dispositif de Jaullaucourt

Annexe 2.4 : Ollainville :

Topographie/situation : Fond de vallée (altitude 345 m), à proximité du ruisseau du Morot (Figure 15).

Roche Mère : Bien que le substratum géologique soit les marnes à Promicroceras, le sol s'est formé à partir de matériaux d'apport (alluvion et colluvion) de surface (Figure 16).

Végétation : La végétation naturelle ne présente pas de caractéristique particulière permettant de qualifier le sol. Le paysage est essentiellement composé de prairie.

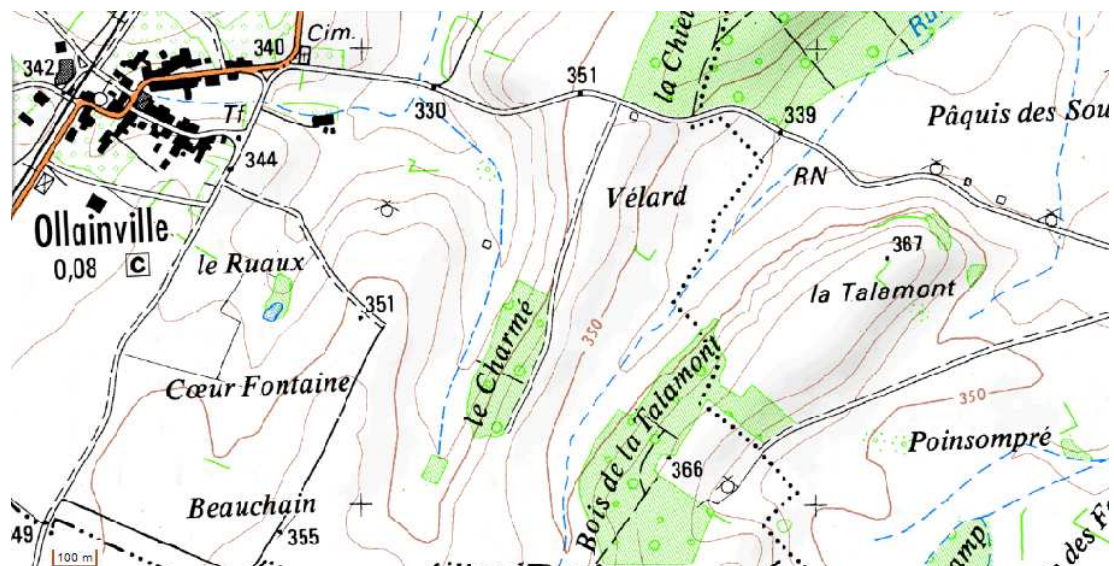


Figure 15 : Extrait de la carte IGN (1/25 000) ; Source : Infoterre

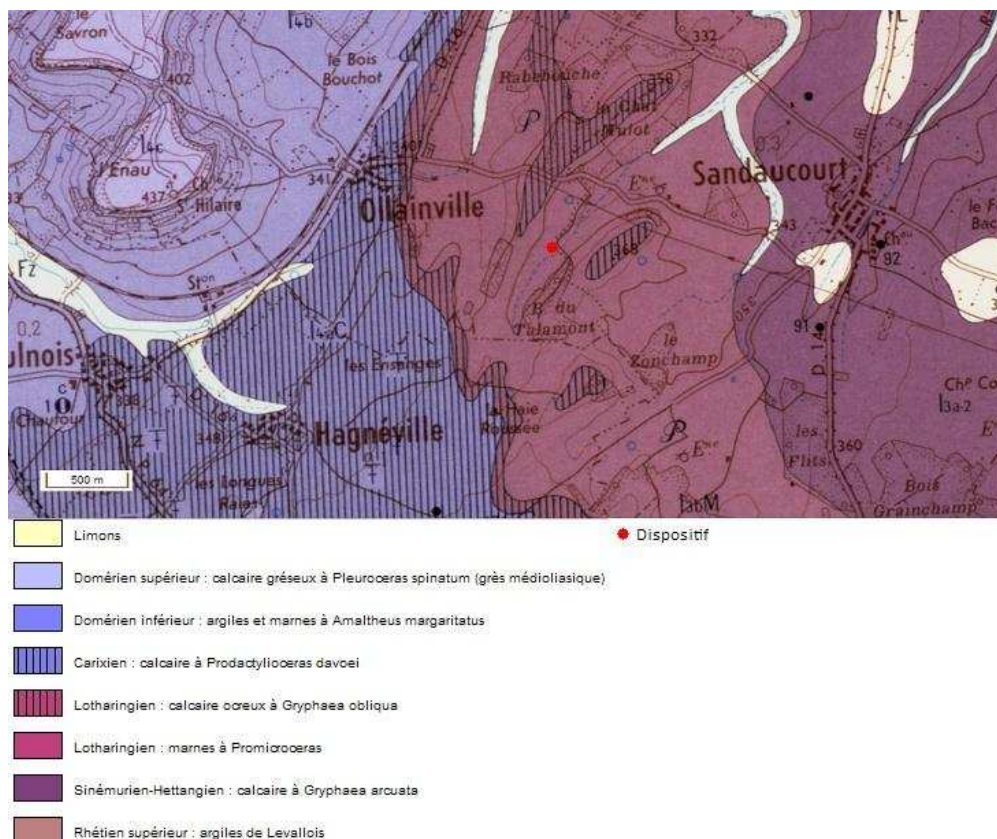


Figure 16 : Extrait de la carte géologique de Chatenois (1/50 000) ; Source : infoterre



Ap : 0-30 cm

Horizon de couleur brun foncé (7,5 YR 3/2) avec quelques taches plus foncées grises (5 Y 3/1), la présence de ces taches est probablement due aux boues de curage du fossé déposé à la surface du sol.

Texture limono-argileuse ; pas de pierrosité

Structure grumeleuse anguleuse ou anguleuse émoussée

Présence de nombreux débris végétaux en surface, important chevelu racinaire et présence de nombreuses galeries de vers de terre

Décarbonatation totale de l'horizon (test HCl négatif)

Limite diffuse

Bg1 : 30-80 cm

Horizon de couleur gris (10 YR 5/1) avec de nombreuses taches rouilles d'oxydo-réduction (environ 30 %) et présence de quelques concrétion ferro-manganiques.

Texture argilo-limoneuse ou limono-argileuse.

Structure à tendance sub-polyédrique grossière

Présence de quelques racines et de galeries de vers de terre.

Décarbonatation totale de l'horizon (test HCl négatif)

Limite diffuse

Bg2 : 80-140 cm

Horizon de couleur gris (2,5 Y 6/1) avec de nombreuses taches rouilles.

Texture argileuse

Structure massive

Décarbonatation totale de l'horizon (test HCl négatif)

Limite diffuse

C : >140 cm

Horizon bleuâtre (marne altérée)

Test HCl positif, légère réaction.

Figure 17 : Photographie du profil de sol, avril 2011

(Photographie : R. Vallée)

Sol Brun modal sur alluvions à hydromorphie temporaire.

Evaluation du pouvoir épurateur des dispositifs rustiques de filtration des eaux de drainage

	Argile	Limons	Sables	pH (H ₂ O)	Carbone organique	Azote total	Calcaire total	CEC
	g.kg ⁻¹				g.kg ⁻¹			cmol+.kg ⁻¹
Horizon Ap (0-30 cm)	590	332	42	7,77	34,5	3,33	34,3	34
Horizon Bg ₁ (30-80 cm)	570	398	31	7,02	14	1,43	<1	30,2
Horizon Bg ₂ (80-140 cm)	486	451	62	7,29	7,26	0,68	<1	26,3
Terre Dispositif	594	360	45	7,51	15	1,52	<1	33
Sédiments	563	391	45	7,16	17	1,72	1,3	30,5

Figure 18: Caractéristiques physico-chimiques du sol du dispositif d'Ollainville

Annexe 3 : Les molécules utilisées sur l'ensemble des dispositifs ces cinq dernières saisons culturales et paramètres physico-chimiques

	Qtité de matière active appliquée (g/ha)	Nb application	Poids moléculaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau (mg/l à 20°C)	Coefficient d'adsorption (log koc)	Coefficient de partage (log Kow)	Densité	DT 50 (jours)	Constante de Henry (Pa/m3/mol)	Pression de vapeur (mPa)
Herbicides										
Glyphosate (sel d'ammonium)	7209	11	168,07	10500	4,34	-3,2	1,71	12	2,10E-07	0,0131
Trifluraline	7243,2	7	335,28	0,221	3,94	5,27	1,36	181	1,02E+01	9,50E+00
Fluroxypyr	529,7	7	255,03	6500	1,82	2	1,09	3	1,10E-08	3,80E-06
Mefenpyr-diethyl	233,37	7	373,23	20	2,80	3,83	1,31	17,5	2,55E-04	6,30E-03
Mesosulfuron-methyl	68,79	7	503,51	483	1,96	-0,48	1,48	66	3,65E-12	1,10E-05
Iodosulfuron-methyl-sodium	13,8	7	529,24	25000	1,65	1,59	1,76	8	2,29E-11	6,70E-06
Diméthachlore	4402,5	6	255,74	2300	1,84	2,17	1,23	7	1,70E-04	0,64
Napropamide	4402,5	6	271,36	74	2,95	3,3	1,18	308	8,10E-05	2,20E-02
Clomazone	704,4	6	239,7	1102	2,46	2,54	1,19	83	4,20E-03	19,2
Clopyralid	328,3	6	192	143000	0,70	-2,63	1,76	34	1,80E-11	1,36
2,4 mcpa	2536	5	200,62	29390	74	-0,81	1,41	15	5,50E-05	0,4
Diflufenican	319,62	5	394,29	0,05	3,50	4,2	1,54	542	1,18E-02	4,25E-03
Thifensulfuron-méthyle	56,6	4	387,39	2240	1,45	-1,7	1,49	4	1,30E-12	7,50E-06
Metsulfuron methyle	5,64	4	381,36	2790	1,60	-1,7	1,45	10	4,50E-11	1,10E-07
Isoproturon	3542,5	3	206,28	70,2	2,09	2,5	1,7	12	1,46E-05	5,50E-03
Mesotrione	201,5	3	339,32	160	1,90	0,11	1,49	5	5,10E-07	5,70E-03
Amidosulfuron	33,75	3	369,41	3070	1,55	-1,56	1,51	21	5,22E-04	0,013
Florasulam	4,625	3	359,28	6360	1,34	-1,22	1,53	8,5	4,35E-07	1,00E-02
Sulfate d'ammonium	1301,8	2	132,14	760000	/	4,5	1,77	/	/	1,00E-10
Dicamba	309,12	2	221,04	250000	1,08	-1,88	1,484	8	1,00E-04	1,67
Cléthodime	180	2	359,92	5450	1,36	4,14	1,16	3	1,40E-07	2,00E-03
Quizalofop ethyl P	105	2	372,81	0,61	3,26	4,61	1,36	2	6,70E-05	1,10E-04

Evaluation du pouvoir épurateur des dispositifs rustiques de filtration des eaux de drainage

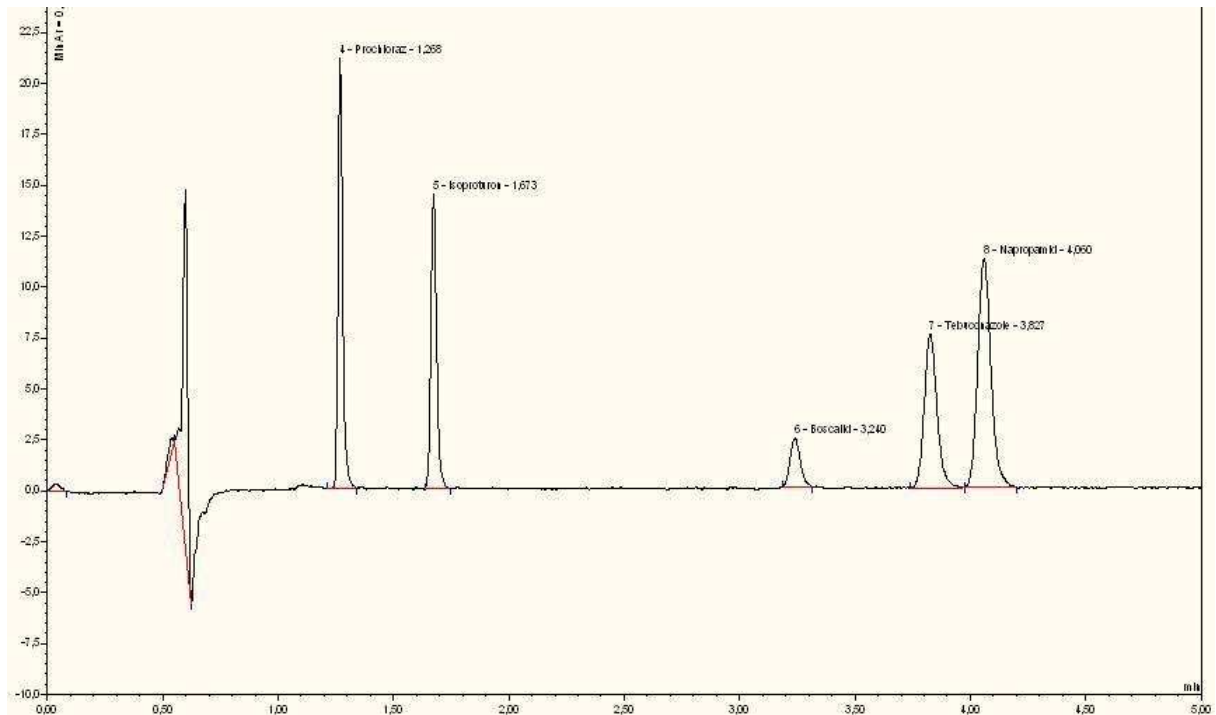
Bromoxynil (ester octanoïque)	75,5	2	403	0,03	2,80	5,9	1,638	1	/	0,0001
Propaquizafop	75	2	443,88	0,63	3,35	4,78	0,96	2,1	9,20E-08	4,39E-07
Ioxynil (ester octanoïque)	45,3	2	497,1	0,03	2,46	6	1,81	10	/	0,00009
Nicosulfuron	15,56	2	271,36	7500	1,32	0,61	0,31	26	1,48E-11	8,00E-07
Chlortoluron	1805	1	212,69	74	2,31	2,5	1,34	45	1,44E-05	0,005
Triallate	1440	1	304,7	4,1	3,63	4,06	1,27	82	8,90E-01	1,20E+01
S-metolachlore	1360	1	283,79	480	2,35	3,05	1,12	15	2,20E-03	3,70E+00
Dimethenamid-P	704	1	275,8	1450	2,14	1,89	1,2	11	4,80E-04	2,5
Aclonifen	494,5	1	264,66	1,4	3,85	4,37	1,46	117	3,03E-03	0,016
Métazachlore	200	1	277,75	450	2,13	2,49	1,31	8,6	5,90E-05	0,093
Diclofop méthyl	125	1	341,19	0,39	4,32	4,8	1,4	1	1,05E-05	2,50E-02
Isoxaflutole	74,175	1	359,32	6,2	2,05	2,32	1,59	2	1,87E-05	0,001
Bénoxacor	68	1	260,12	29	2,03	2,69	1,52	50	7,67E-03	0,59
Quinnéac	50	1	221,6	107000	1,93	-1,41	1,49	30	1,00E-10	1,00E-07
Propoxy-carbazone-sodium	21	1	420,37	42000	1,46	-1,55	1,42	23	1,00E-10	1,00E-05
Fenoxaprop-p-éthyl	10	1	361,78	0,7	4,05	4,58	1,32	0,4	2,74E-04	5,30E-04
Flupyr-sulfuron-méthyle	9	1	487,3	610	1,45	1,16	1,55	13	1,00E-08	1,00E-06
Fongicides										
Epoxiconazole	319,21	5	329,76	7,1	3,03	3,3	1,38	354	4,71E-04	0,01
<i>Prochloraze</i>	<i>840,69</i>	<i>4</i>	<i>376,7</i>	<i>34,4</i>	<i>3,35</i>	<i>3,53</i>	<i>1,42</i>	<i>223,6</i>	<i>1,64E-03</i>	<i>1,40E-01</i>
<i>Boscalid</i>	<i>573,54</i>	<i>4</i>	<i>343,21</i>	<i>4,6</i>	<i>2,91</i>	<i>2,96</i>	<i>/</i>	<i>200</i>	<i>5,18E-08</i>	<i>0,00072</i>
Prothioconazole	549,95	4	344,26	300	3,41	3,82	1,36	0,8	3,00E-05	0,0004
<i>Tébuconazole</i>	<i>284,25</i>	<i>4</i>	<i>307,82</i>	<i>36</i>	<i>2,88</i>	<i>3,7</i>	<i>1,25</i>	<i>365</i>	<i>1,00E-05</i>	<i>1,30E-03</i>
Cyproconazole	184,88	4	291,78	93	2,49	3,09	1,26	142	5,00E-05	0,026
Procymidone	876	3	284,14	2,46	2,58	3,3	1,43	7	2,65E-03	0,023
Chlorothalonil	766,75	2	265,91	0,81	2,93	2,94	1,74	22	2,50E-02	0,076
spiroxamie	568,5	2	297,5	405	3,38	2,89	0,83	25	3,80E-03	3,5
Propiconazole	182,75	2	342,22	150	3,04	3,72	1,32	214	9,20E-05	0,056
Fluoxastrobine	132,85	2	458,83	2,29	3,00	2,86	1,42	184	1,00E-07	5,60E-07
Picoxystrobine	120	2	367,32	3,1	2,95	3,6	1,4	20	6,00E-04	0,0055

Evaluation du pouvoir épurateur des dispositifs rustiques de filtration des eaux de drainage

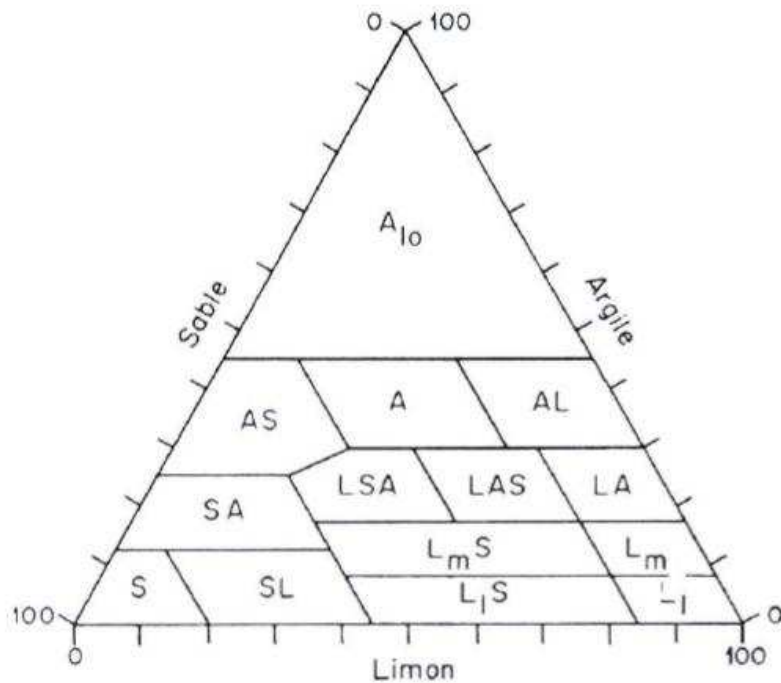
Metconazole	24,6	2	319,83	30,4	3,05	3,85	1,14	84	2,21E-07	2,10E-05
Cyprodinyl	150	1	225,29	13	3,23	4	1,21	37	6,60E-03	0,51
Fenpropimorph	105	1	303,48	4,32	3,38	4,5	0,93	35	2,74E-04	3,9
Kresoxim-méthyl	87,5	1	313,35	2	2,49	3,4	1,26	16	3,60E-04	2,30E-03
Fluquinconazole	64,8	1	376,17	1,15	2,93	3,24	1,58	350	2,90E-06	6,40E-06
Pyriprothrin	62,5	1	387,8	1,9	4,04	3,99	1,37	32	5,31E-06	2,60E-05
Paclobutrazol	0	0	293,8	22,9	2,32	3,11	1,23	112	2,39E-05	0,0019
Insecticides/Anti-limaces										
Métaldéhyde	1253,5	6	176,21	188	1,88	0,12	1,27	5,1	3,50E+00	6600
Lambda cyhalothrine	26,15	5	449,85	0,005	5,19	6,9	1,33	25	2,00E-02	0,0002
Mercaptodiméthur	268	3	/	/	/	/	/	/	/	/
Bifenthrine	47,2	2	422,88	0,001	4,37	7,3	1,26	26	7,74E-05	0,0178
Pyrimicarbe	29	2	238,39	3100	2,58	1,7	1,18	86	3,30E-05	0,43
Thiodicarbe	118,88	1	354,47	22,2	2,67	1,62	1,47	0,67	4,31E-02	2,7
Cyperméthrine	25	1	416,3	0,009	4,93	5,3	1,3	60	2,00E-02	0,00023
Esfenvalérate	6,2	1	419,9	0,001	3,72	6,24	1,23	44	4,90E-04	1,2E-06
Deltaméthrine	5,25	1	505,2	0,0002	7,01	4,6	0,55	13	3,10E-02	1,2E-05
Tau-fluvalinate	0	1	502,9	0,00103	5,80	7,02	1,266	4	1,20E-04	9,00E-08
Adjuvants										
Huile minérale paraffinique	946									
Régulateurs										
Chlorure de Chlorocholine	2516,2		/	/	/	/	/	/	/	/
Chlorméquat	919,08		158,07	886000	2,23	-3,47	/	10	3,16E-10	0,001
Ethéphon	456		144,49	1000000	3,4	-1,89	1,65	16	1,45E-07	1
Trinéxapac-éthyl	72,5		252,26	10200	2,45	-0,29	1,31	0,33	5,40E-04	2,16
Sulfate de magnésium	10,4		/	/	/	/	/	/	/	/

Les molécules en gras composent la première sélection faite en fonction des quantités et des fréquences d'utilisation. Les molécules en italique et en gras sont celles sélectionnées.

Annexe 4 : Chromatogramme d'une solution étalon multi-contaminée à 5 mg.l-1



Annexe 5 : Diagramme des textures selon Jamagne



A : argile, L : limons, S : sables, l : léger, m : moyen, lo : lourd,

Evaluation du pouvoir épurateur des dispositifs rustiques de filtration des eaux de drainage

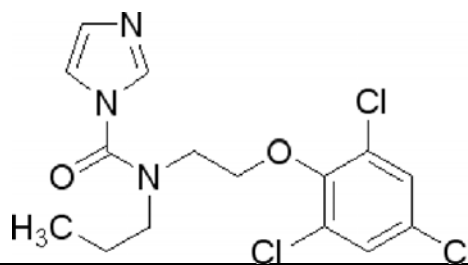
Annexe 6 : Rendements d'extraction, en pourcent de l'appliqué, pour chaque molécule en fonction de la méthode d'extraction et des sols, sédiment ou paille

Méthode	Modalité	Napropamid	Isoproturon	Boscalid	Prochloraz	Tebuconazole
Acé/hexane 1	Jall/Terre	47,66 ± 7,35 ab ⁽¹⁾	26,38 ± 14,27 ab	56,63 ± 7,78 a	26,38 ± 2,32 ab	48,87 ± 7,44 abc
Acé/hexane 1	Jall/Paille	74,22 ± 4,66 bc	62,09 ± 24,40 b	55,55 ± 8,18 a	29,17 ± 14,92 ab	67,71 ± 3,62 bcd
Acé/hexane 1	Ollain/Terre	49,60 ± 10,35 ab	34,55 ± 13,26 ab	58,12 ± 17,24 a	26,13 ± 6,91 ab	58,94 ± 10,97 abcd
Acé/hexane 1	Ollain/Sédi	43,29 ± 11,12 ab	33,98 ± 1,99 ab	54,86 ± 10,86 a	36,37 ± 16,50 ab	55,95 ± 13,11 abcd
Acé/hexane 2	Jall/Terre	33,37 ± 10,09 a	0,95 ± 0,83 a	42,02 ± 8,51 a	19,89 ± 18,23 ab	31,54 ± 9,03 ab
Acé/hexane 2	Jall/Paille	94,47 ± 2,24 c	48,26 ± 23,01 ab	68,89 ± 6,98 a	28,25 ± 2,29 ab	86,11 ± 8,00 d
Acé/hexane 2	Ollain/Terre	68,56 ± 5,52 abc	31,15 ± 7,53 ab	73,62 ± 4,02 a	46,80 ± 1,65 b	67,70 ± 4,08 bcd
Acé/hexane 2	Ollain/Sédi	51,14 ± 16,86 ab	27,08 ± 23,48 ab	63,56 ± 22,41 a	11,84 ± 20,52 a	57,33 ± 17,38 abcd
Acétonitrile	Jall/Terre	47,88 ± 23,83 ab	52,65 ± 25,23 b	42,53 ± 20,11 a	32,78 ± 15,78 ab	39,68 ± 21,20 abc
Acétonitrile	Jall/Paille	32,02 ± 21,74 a	47,34 ± 28,82 ab	17,32 ± 17,08 a	14,35 ± 10,61 ab	23,02 ± 14,24 a
Acétonitrile	Ollain/Terre	53,12 ± 5,07 ab	59,86 ± 5,44 b	45,15 ± 3,89 a	31,17 ± 1,81 ab	41,48 ± 3,66 abc
Acétonitrile	Ollain/Sédi	32,23 ± 14,93 a	33,96 ± 15,47 ab	27,40 ± 13,42 a	20,79 ± 8,67 ab	26,37 ± 9,73 a
80% CC	Jall/Terre	49,82 ± 14,82 ab	47,20 ± 19,03 ab	55,66 ± 25,10 a	35,37 ± 11,70 ab	46,97 ± 17,04 abc
80% CC	Jall/Paille	76,58 ± 1,22 bc	64,31 ± 19,45 b	58,74 ± 3,21 a	33,54 ± 1,75 ab	70,99 ± 1,52 cd
80% CC	Ollain/Terre	60,37 ± 9,04 ab	47,92 ± 14,64 ab	72,39 ± 10,76 a	34,53 ± 4,89 ab	62,58 ± 13,04 bcd
80% CC	Ollain/Sédi	41,18 ± 19,08 ab	32,19 ± 12,16 ab	62,68 ± 33,36 a	28,78 ± 11,47 ab	50,66 ± 24,05 abc

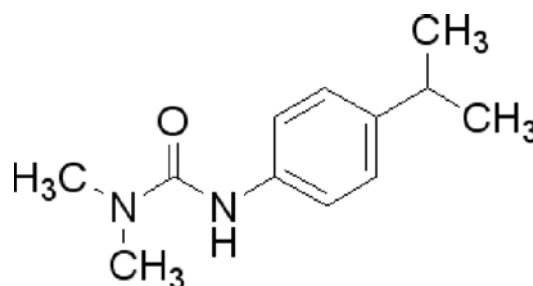
⁽¹⁾ : Les lettres différentes indiquent une valeur significativement différente au seuil de 5% selon le test SNK (ANOVA).

Annexe 7: Structure chimique des molécules

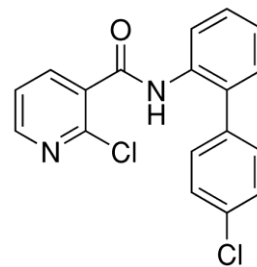
Prochloraze



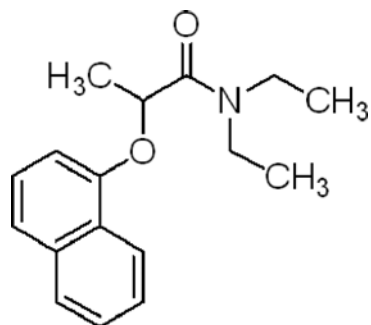
Isoproturon



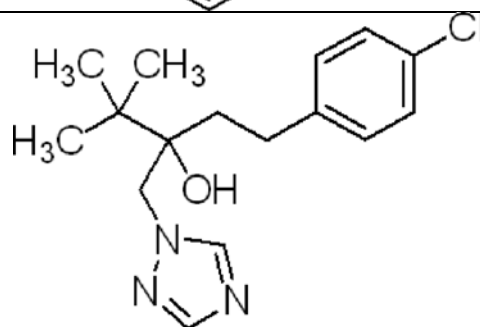
Boscalid



Napropamide



Tébuconazole



Résumé

Cette étude s'est portée sur l'évaluation du pouvoir épurateur de dispositifs rustiques de filtration des eaux de drainage, mis en place dans le cadre de la Zone Atelier Moselle. Actuellement, quatre dispositifs ont été installés en Lorraine (Broussey-en-Woëvre (57), Jallaucourt (55), Manoncourt-sur-Seille (54) et Ollainville (88), France). Cinq pesticides (2 herbicides : isoproturon et napropamide ; 3 fongicides : boscalid, prochloraze et tébuconazole) ont été sélectionnés en fonction de leur fréquence d'application et des quantités utilisées sur les parcelles agricoles alimentant les dispositifs et suivant des paramètres physico-chimiques variés. Quatre substrats, prélevés au sein des dispositifs, ont été utilisés (sols (2), sédiment et paille). La minéralisation du carbone organique a été suivie par mesure du CO₂ dégagé. Une diminution de la minéralisation a été observée pour deux modalités par rapport à des témoins non traités. Les cinétiques de dégradation des pesticides en mélange ont été suivies en milieu anoxique et à des concentrations proches de celles observées dans les eaux de drainage (300 ng.l⁻¹) durant 45 jours en conditions de laboratoire. L'extraction des molécules a été réalisée par ASE pressurisé et dosé par UHPLC. Au terme des 45 jours d'incubation, les teneurs en résidus de pesticides extractibles n'ont montré aucune diminution significative pour l'ensemble des molécules et des modalités. Dans le but de préciser cette étude, des isothermes d'adsorption et de désorption devront être réalisées afin d'évaluer le pouvoir de sorption des dispositifs ainsi que des cinétiques de dégradation à des teneurs en eau plus faibles afin d'évaluer le pouvoir épurateur en conditions de ressuyage.

Mots clefs : pesticides, dégradation, sols, sédiment, paille, dispositifs filtrants, minéralisation