



HAL
open science

Influence de l'hydraulique sur l'efficacité des zones tampons végétalisées à réduire les teneurs en pesticides et métabolites en sortie de drains agricoles

Céline Gaullier

► **To cite this version:**

Céline Gaullier. Influence de l'hydraulique sur l'efficacité des zones tampons végétalisées à réduire les teneurs en pesticides et métabolites en sortie de drains agricoles. Sciences de l'environnement. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0318 . tel-02130078

HAL Id: tel-02130078

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02130078>

Submitted on 14 Jan 2020

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>



Thèse

présentée et soutenue publiquement
pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité Géosciences

Par Céline GAULLIER

Influence de l'hydraulique sur l'efficacité des Zones Tampons Végétalisées à réduire les teneurs en pesticides et métabolites en sortie de drains Agricoles

Soutenue publiquement le 21 novembre 2018

Membres du jury :

Mr BARRIUSO Enrique, DR, INRA AgroParisTech
Mr LEBEAU Thierry, Pr, Université de Nantes
Mme MARGOUM Christelle, Dr, IRSTEA
Mr LASSABATERE Laurent, Dr, ENTPE
Mme DOUSSET Sylvie, Pr, Université de Lorraine
Mme BARAN Nicole, Dr, BRGM
Mr MUNOZ Jean-François, Dr, ANSES

Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examineur
Directrice de thèse
Directrice de thèse
Invité



Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux
UMR 7360 CNRS-Université de Lorraine
Boulevard des Aiguillettes, Faculté des Sciences. BP 70239
54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex



Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux à Vandœuvre-lès-Nancy et du BRGM à Orléans. Ce travail a été cofinancé par l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse et le BRGM, et a reçu le support financier du FEDER-FSE Lorraine et Massif des Vosges (Fonds Européens de Développement Régional – Fond Social Européen) et de la Zone Atelier du Bassin de la Moselle.

Mes remerciements vont en premier lieu à Sylvie Dousset et Nicole Baran, qui, pendant plus de trois ans, ont su encadrer mes travaux avec rigueur, patience (surtout cette dernière année !) et gentillesse. Je leur exprime toute ma gratitude pour leurs conseils scientifiques, leur encadrement, leur disponibilité, et surtout pour la confiance qu'elles m'ont accordée dans la réalisation de ces travaux de thèse et surtout dans l'élaboration des protocoles. Ce fut un immense plaisir de travailler avec elles pendant ces quatre ans, merci beaucoup !

Je remercie aussi Xavier Dauchy, co-encadrant de la thèse, pour ses nombreux échanges et explications concernant l'analyse de nos échantillons de terrain, et des différentes questions qui se posaient quant à l'interprétation de ces résultats. Merci beaucoup.

Un grand merci également aux différentes personnes impliquées dans le projet : François-Xavier Schott, Marc Benoit, Frédéric Pierlot, Jean-François Munoz, Delphine Berger et Philippe Goetghebeur. Merci à vous tous pour ces réunions annuelles et les nombreux échanges que l'on a pu avoir, concernant mes travaux de thèse mais aussi plus largement l'ensemble des ZTVA installées en Lorraine.

Je remercie vivement Mr Enrique Barriuso et Mr Thiery Lebeau qui ont accepté d'évaluer mes travaux de thèse ; ainsi que Mme Christelle Margoum et Mr Laurent Lassabatère, examinateurs de mes travaux.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse. Tout d'abord, un grand merci aux agriculteurs Fabrice Noirot et Sébastien Thiriot pour nous avoir autorisés à mener tous nos travaux sur les parcelles agricoles et les zones tampons associées. Et un grand merci à Damien Godfroi et Mélanie Jeannot pour avoir participé à l'échantillonnage de terrain, durant ces trois années. Merci pour votre collaboration à tous les deux !

Je remercie aussi l'équipe de l'ANSES : Laure Pasquini, Jean-Sébastien Py, Caroline Hollard et Marie-Christelle Clavos pour leur disponibilité au moment de la livraison des échantillons et pour leur efficacité dans l'analyse et l'interprétation des données.

Je remercie également l'équipe analytique du BRGM : Charlotte Coureau, Emeline Coisy et Coralie Soulier pour leur précieuse aide dans la préparation et l'analyse des échantillons, et aussi dans l'interprétation de ces échantillons passés au LC-QTOF (bon courage pour finir d'ailleurs !). Merci aussi à Hervé Gaboriau et Laurence Amalric pour m'avoir accueilli à la direction des Laboratoires, et particulièrement à ENV. Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères à l'ensemble de l'équipe LAB qui a rendu mes venus sur Orléans humainement des plus sympathiques : merci à Benjamin, Christine, Elodie et Anne, avec qui j'ai pu partager le bureau quelques fois. Un grand merci aussi à Aziza pour ta bonne humeur.

Je remercie aussi le personnel du LIEC : David Billet, pour ta patience lors de la mise au point analytique et pour l'analyse et l'interprétation de ces très (trop ?) nombreux échantillons que tu as pu voir défiler au cours des expérimentations au laboratoire. Merci Géraldine Kitzinger pour l'analyse des échantillons en chromatographie ionique, et Hervé Marmier pour la même analyse de ces échantillons mais à l'ICP cette fois. Merci beaucoup Renaud Gley pour ta précieuse aide sur l'interprétation des échantillons analysés en DRX. Enfin, merci à Angelina Razafi pour l'analyse des surface spécifiques de mes matrices sol et sédiment.

Enfin, je remercie toutes les petites mains qui m'ont aidé pour les traçages au terrain : Solène, Luc, David, Alexis, Marie, Renaud. Certains ont eu la chance d'être au soleil autour d'un jeu de carte dans les temps creux, quand d'autres ont connus le froid et la brume.... Un grand merci à Hervé Marmier pour son aide essentiel sur le terrain lorsqu'il s'agissait de prélever 30L d'eau... puis encore 30L... et qu'il fallait ensuite les ramener à la voiture ! Dans le même style, mais avec de la terre, je remercie chaleureusement Allan Bauer pour son sacré coup de pelle qui nous aura permis de récupérer plus de 100 kg de sol sur chaque ZTVA et quelques 20 kg de sédiments, bravo ! Un TRES grand merci à Christophe Gautier et Vincent Dutreuil pour leur mobilisation rapide et leur disponibilité pour une journée « photographie aérienne » ! Merci au petit MAVIC qui aura sauvé cette journée si l'on peut dire ;) ! Merci à Thierry Mahevas, qui sera venu chaque année pour nous aider à reconnaître la flore présente sur nos ZTVA. Et enfin, un très grand merci à Mr Gilles Bessaque, pour ces supers idées bricolage et pour m'avoir donné l'opportunité de venir aussi participer à ces séances bricolage dans l'atelier où une quinzaine de piège à sédiments et 5 limnimètres ont été assemblés.

Je remercie également tous les stagiaires que j'ai pu encadrer de près ou loin pendant cette thèse : Sébastien, Solène, Luc, Guillaume et Alexandre. Aux deux derniers, merci de m'avoir fait découvrir une route des Vosges dont je ne connaissais même pas l'existence pour accéder (après 1h de détour) à mon dispositif d'étude dans les Vosges !

Je remercie également l'équipe de direction du LIEC, Mme Laure GIAMBERINI et Mr Christian MUSTIN de m'avoir permis d'apprendre le métier de chercheur dans les meilleures conditions.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel du LIEC pour leur bonne humeur, et plus particulièrement le personnel sur le site Aiguillettes notamment pour leur patience au regard de mes rires, et sur le site Charmois pour m'avoir accueilli quelques mois durant pour la fin de thèse. Merci également à Sylvie Cotelle et Jean-François Masfaraud pour m'avoir fait découvrir le monde de l'écotoxicologie. Un grand merci spécialement à Damien pour m'avoir ouvert les portes du badminton et m'avoir fait gagner un tournoi étudiant ! Et un très grand merci à nos deux mamans du LIEC, Christine et Cécile, vous qui êtes toujours là pour jouer le rôle du bureau des plaintes, pour nous donner de bons conseils dans la vie, merci à vous deux pour vos beaux sourires et votre gentillesse.

Je tiens chaleureusement à remercier les thésards et post-doc qui se retrouvaient finalement dans le même bateau (ou presque) que moi ! Merci Romain V. (pour m'avoir fait découvrir ce qu'était les ZTVA au cours de mon stage de M1 !), Aurélie, Dimitri, Charlotte, Johanne, Marine, Fadi, Quentin, Florian, Clotilde, Axel, Yuyu, Kévin, Erwin, Maxime, Elise (pour nos discussions films !), Hélène, Andrea (for discussions on marvel and other and especially for your accent and yours weet bird's words ! Porco Dio, che ci sei mancato!), Romain P. (pour les pauses café au Charmois et les jeux de carte à midi ! pour tes encouragements aux portes de la soutenance), et enfin je tiens particulièrement à remercier mon super binôme de bureau : Nicolas ! Merci pour toutes ces discussions, rigolades, ces verres de Gin (ne resterait-il pas une bouteille.. oh mais que dis-je deux ?), ces séances arrosage au phytotron et pour m'avoir fait découvrir mon talent en microbio pour réussir à faire pousser des cultures (au moins avec moi ça marche :p). Un grand merci à toi et un grand bravo pour m'avoir supporté en retour !

Je finirai par un mot pour les personnes qui ont une place particulière dans ma vie, ma famille. Merci de votre soutien et de vos encouragements qui m'ont porté jusqu'au bout, merci de m'avoir écouté ronchonner parfois, vous allez vite comprendre pourquoi ! Merci d'être là depuis toujours avec les hauts et les bas que cela peut avoir ! Merci à tous les 4 d'avoir fait le maximum pour être là le jour J ! Pour finir, merci à toi, Lolou, sans toi, je n'aurai pas été bien loin. Tapi dans l'ombre (sous ton épaisse chevelure et barbe !), à m'épauler, à me soutenir, et à m'encourager dans cette dernière ligne droite, je me rends compte de la chance que j'ai eu de te rencontrer... et je remercie ta patience qui fait que certains jours plus que d'autres tu me supportes toujours ! Merci infiniment pour tout.

Résumé

Les pesticides d'origine agricole se retrouvent dans l'environnement suite aux processus de volatilisation, ruissellement, ou drainage. Compte-tenu des teneurs en pesticides mesurées dans les eaux de drainage agricole (jusqu'à 10 µg/L voire 395 µg/L), des Zones Tampons Végétalisées Agricoles (ZTVA) sont installées en sortie de drains agricoles afin de limiter le transfert des eaux de drainage vers la rivière. L'objectif de ce travail était d'évaluer l'influence de l'hydraulique sur l'épuration des pesticides et métabolites en phases dissoute et particulaire des eaux de drainage, en discriminant les processus associés. Pour cela, une approche multi-échelle intégrant des expérimentations au laboratoire en batch et en conditions dynamique en bacs pilotes ainsi qu'un monitoring pluriannuel de deux ZTVA sur le terrain (un fossé et une mare) a été mise en place.

Les expériences de traçages *in-situ* ont montré que quel que soit le débit, la ZTVA peut être divisée en différentes zones hydrauliques : un chenal principal, visité par convection, et des zones isolées, visitées par dispersion. De plus, ces deux zones se comportent différemment vis-à-vis de l'épuration. Les efficacités d'épuration dans les deux ZTVA varient de (i) -1176% à 96% pour les pesticides dissous, (ii) -20% à 3% pour les métabolites (chloroacétanilides) à l'état dissous, et (iii) -580% à 79% pour les pesticides sous forme particulaire. L'une des voies possibles d'épuration est l'adsorption sur les sédiments, mis en évidence pour les pesticides dissous dont le coefficient d'adsorption (K_{oc}) varie de 364 à 1424 L/g (entre 7 et 65% d'épuration), et favorisé au sein des zones isolées. Cependant ce processus est réversible et la désorption peut expliquer les efficacités négatives mesurées sur le terrain. Par ailleurs, les molécules plus hydrophiles (pesticides dont le K_{oc} varie de 54 à 401 L/g et métabolites dont le K_{oc} varie de 0 à 0.77 L/g) sont peu épurés (entre -20 et 8% d'épuration), en raison d'un temps de résidence hydraulique (TRH) trop court dans la ZTVA ne permettant pas la mise en place de processus de rétention ou de dégradation. Enfin, les pesticides entrant dans la ZTVA sous forme particulaire sont épurés via la sédimentation des matières en suspension (MES), plus importante dans les zones isolées que le chenal principal. Ce processus est réversible, pouvant conduire à la resuspension des sédiments. La remobilisation des pesticides, sous forme dissoute et particulaire, est surtout importante lors de la reprise de la saison de drainage, où les premières eaux vont remobiliser les pesticides stockés dans la ZTVA. Par ailleurs, les débits entrants vont fluctuer au cours de l'année, pouvant entraîner une variation de l'épuration des pesticides. Les études en batch et en bacs pilotes ont permis de souligner l'influence de la hauteur d'eau et du débit sur l'épuration des pesticides à l'état dissous : l'épuration était plus importante pour une hauteur d'eau et un débit faible. La faible hauteur d'eau favorise l'adsorption sur les sédiments et le faible débit entraîne un TRH plus long favorisant les processus d'adsorption et de dégradation, mais aussi de désorption. Cet effet n'a cependant pas pu être mis en évidence sur le terrain, probablement du fait de la surimposition de paramètres pouvant influencer l'épuration des pesticides (hydrauliques, environnementaux, biogéochimiques).

Ces ZTVA jouent donc un rôle de puits (adsorption, sédimentation) et de source (désorption, resuspension) vis-à-vis de certains pesticides à l'état dissous ou particulaire, en lien avec l'hydrodynamique de la ZTVA. Afin d'optimiser l'épuration des molécules, il serait intéressant de se rapprocher des conditions hydrauliques au sein des zones isolées (i.e. faible vitesse de l'eau, long TRH), par l'ajout d'obstacles (déflecteurs) notamment, afin de favoriser les processus de rétention, et la mise en place de processus de dégradation.

Mots Clés : sorption, sédimentation, zone morte, traceur bromure, zone humide, remédiation.

Abstract

Pesticides from agriculture are released in the environment through volatilization, runoff and drainage. Since relatively high pesticides contents were measured in agricultural drained water (ranging from 10 $\mu\text{g/L}$ to 395 $\mu\text{g/L}$), Constructed Wetlands (CW) were set up between drained fields and the river to limit pesticide release. The aim of this study was to evaluate the influence of hydraulic on the mitigation of pesticides and metabolites in both dissolved and particulate phases of drained water, by discriminating associated processes. To do so, a multi-scale approach was performed by integrating both laboratory experiments, such as batch and dynamic conditions in pilots, and a pluriennial monitoring of two different ZTVA (ditch and pond).

In-situ tracing experiments highlighted that the volume of CW was not homogeneous, independently of the flow rate. CWs are divided in two hydraulic zones: a main channel visited by convection, and isolated areas, visited by dispersion. Moreover, these two zones behave differently regarding pesticides mitigation. Annual mitigation efficiency in both of the CW studied, vary between -1176 % and 96 % for dissolved pesticides, -20 % and 3 % for dissolved metabolites (chloroacetanilids), and from -580 % to 79 % for particulate pesticides. One of the possible mitigation pathway is the adsorption on sediments, shown for dissolved pesticides whose adsorption coefficient (K_{oc}) varied from 364 to 1424 L/g (mitigation ranging from 7 to 65 %), occurring mainly in isolated zones. However, this process is reversible and desorption can explain negative efficiency measured on the field. Additionally, hydrophilic molecules (pesticides with a K_{oc} between 54 and 401 L/g and between 0 and 0.77 L/g for metabolites) are few or not mitigated (mitigation ranging from -20 and 8 %), mostly due to a short hydraulic residence time (HRT) in CW that does not allow retention nor degradation processes. Finally, pesticides entering CW under particulate phase are mitigated through sedimentation of total suspended solids (TSS), higher in isolated areas than in main channel. This process is also reversible, leading to sediments resuspension and explaining the high negative values of mitigation. Remobilization of pesticides, under both dissolved and particulate phases, is particularly important during the recovery of the drainage season, where the first drained waters will purge the CW. Besides the influence of the first drainage waters, inlet flow rates vary throughout the year, which could allow a variation of pesticide mitigation. Batch and pilots studies highlighted the influence of the water depth and of the flow rate on mitigation of dissolved pesticides: mitigation was the highest for a low water depth and flow rates. A low water depth enhance adsorption on sediments while a low flow rate leads to a higher HRT in CW that favor adsorption and degradation processes, but also desorption. However, this effect was not shown on the field, probably explained by the combination of parameters that can influence pesticides mitigation (hydraulic, environmental, and biogeochemical parameters).

CW act as a sink (adsorption and sedimentation) and a source (desorption and resuspension) towards specific dissolved or particulate pesticides and related to hydrodynamic of CW. In order to enhance their mitigation efficiency, it would be interesting to focus on hydraulic conditions occurring in isolated areas (i.e. low flow rate, long HRT), by adding obstructions (baffles) among others. Those changes would promote retention and degradation processes.

Keywords: sorption, sedimentation, dead zone, bromide tracer, constructed wetland, remediation.

SOMMAIRE :

Liste des Figures.....	6
Liste des Tableaux et Tables	9
Liste des Annexes	207
INTRODUCTION GENERALE.....	12
Chapitre A – CONTEXTE SCIENTIFIQUE DE L’ETUDE ET ETAT DE L’ART	17
A. I Le drainage agricole : facteur aggravant de risque de transfert des pesticides vers les eaux de surface.....	18
A. I. 1 Dynamique des eaux de drainage et transfert des pesticides.....	18
A. I. 1. 1 <i>Dynamique des eaux de drainage</i>	18
A. I. 1. 2 <i>Transfert et concentrations en pesticides dans les eaux de drainage</i>	19
A. I. 2 La Lorraine : un milieu soumis à la pression du drainage agricole	20
A. I. 2. 1 <i>Le contexte agricole lorrain</i>	20
A. I. 2. 2 <i>Le drainage agricole lorrain</i>	22
A. II L’utilisation de Zones Tampons Végétalisées, un choix de gestion.....	24
A. II. 1 Classification des Zones Tampons Végétalisées	24
A. II. 2 Historique du projet de recherche sur les zones tampons en Lorraine	25
A. III Fonctionnement des zones tampons pour l’épuration des pesticides	27
A. III. 1 Mécanismes d’épuration des pesticides dans les zones tampons	27
A. III. 1. 1 <i>Processus de rétention</i>	27
A. III. 1. 2 <i>Processus de transformation</i>	29
A. III. 2 Facteurs influençant l’épuration au sein des zones tampons	31
A. III. 2. 1 <i>Propriétés physico-chimiques des molécules</i>	31
A. III. 2. 2 <i>Hydrodynamique et court-circuit</i>	32
A. III. 2. 2. a <i>Morphologie des zones humides</i>	33
A. III. 2. 2. b <i>Paramètres hydrauliques</i>	35
A. III. 3 Efficacité des zones tampons.....	36
A. IV But et objectifs de la thèse.....	41
A. IV. 1 Bilan de l’état de l’art.....	41
A. IV. 2 Objectifs de la thèse et Méthodologie suivie.....	42
Chapitre B – CARACTERISTIQUES DES ZTVA ET DES MOLECULES SUIVIES	46
B. I Présentation des ZTVA suivies sur le terrain	47
B. I. 1 Choix des ZTVA et méthodologie d’évaluation.....	47

B. I. 2	Une succession de 3 mares à Ville-sur-Ilion	49
B. I. 2. 1	Localisation et description de la mare	49
B. I. 2. 1	Contexte agro-pédo-climatique de la parcelle drainée	54
B. I. 3	Un fossé de drainage aménagé à Manoncourt-sur-Seille	60
B. I. 3. 1	Localisation et description du fossé	60
B. I. 3. 1	Contexte agro-pédo-climatique de la parcelle drainée	64
B. I. 4	Fiche récapitulative et comparative des deux ZTVA étudiées	69
B. II	Présentation des molécules étudiées (terrain et laboratoire)	70
B. II. 1	Choix des molécules suivies sur le terrain	70
B. II. 2	Choix des molécules étudiées au laboratoire	71
Chapitre C – INFLUENCE DE LA HAUTEUR D’EAU ET DE L’HYDRODYNAMIQUE SUR L’ADSORPTION DES PESTICIDES SUR LES SÉDIMENTS – ÉTUDE EN BATCH		75
Résumé synthétique		76
Article : “Is pesticide sorption by constructed wetland sediments governed by water level and water dynamics?”		80
C - I	Abstract	80
C - II	Introduction	81
C - III	Material and methods	82
C - III. 1	Sediment characterization	82
C - III. 2	Selected pesticides	83
C - III. 3	Sorption studies	83
C - III. 4	Kinetic experiments	84
C - III. 5	Pesticide analysis	86
C - III. 6	Statistical analysis	86
C - IV	Results and discussion	87
C - IV. 1	Effect of sediment nature	87
C - IV. 2	Molecule behaviour	88
C - IV. 3	Effects of agitation and solid/liquid ratio on adsorption	91
C - IV. 3. 1	Sorption kinetics	91
C - IV. 3. 2	Influence of agitation on the K_f^{ads}	93
C - IV. 3. 3	Influence of ratio on the K_f^{ads}	93
C - V	Effect on desorption	96
C - VI	Conclusion	97
Acknowledgements		98

Chapitre D – INFLUENCE DE L’HYDRODYNAMIQUE SUR LA RÉDUCTION DES FLUX DE PESTICIDES AU SEIN DES ZTVA – ÉTUDE EN BACS PILOTES	99
Résumé synthétique.....	100
Article : “Wetlands hydrodynamics and pesticide mitigation at pilot-scale”	104
D - I Abstract	104
D - II Introduction	105
D - III Material and Methods.....	106
D - III. 1 Pilot set-up.....	106
D - III. 2 Selected pesticides.....	107
D - III. 3 Simulated drainage, stagnation and tracing.....	107
D - III. 4 Sampling strategy	109
D - III. 5 Pesticides analysis	109
D - III. 6 Ionic tracer analysis.....	110
D - III. 7 Data analysis.....	110
D - III. 7. 1 Water transport parameters	110
D - III. 7. 2 Restitution of tracer ion and pesticide mitigation rate.....	111
D - III. 7. 3 Dissipation and degradation of pesticide.....	111
D - III. 8 Statistical analysis	111
D - IV Results and discussion.....	113
D - IV. 1 Influence of pilot morphology and flow rate on hydrodynamics	113
D - IV. 2 Influence of hydrodynamics on pesticide mitigation	114
D - IV. 3 Mitigation of pesticides during a no-drainage period followed by discharge	118
D - IV. 4 Global pesticide mitigation.....	118
D - V Conclusions	119
Acknowledgements	120
Chapitre E – INFLUENCE DE L’HYDRODYNAMIQUE SUR LE TRANSPORT ET LE DEVENIR DES PESTICIDES SOUS FORME DISSOUE ET PARTICULAIRE – SUIVI SUR LE TERRAIN	121
Résumé synthétique.....	122
Article : “Influence of hydrodynamic on water pathway and spatial distribution of pesticides and metabolites concentration in Constructed Wetlands”	126
E - I Abstract	126
E - II Introduction	127
E - III Material and methods	129

E - III. 1	Studied sites description	129
E - III. 2	Deciphering main flow pathway and the isolated areas	129
E - III. 2. 1	<i>Tracer injection, water sampling and bromide analysis</i>	129
E - III. 2. 2	<i>Water transport parameters</i>	132
E - III. 3	Dissolved and particulate pesticide behavior in the different hydraulic zones (main channel, isolated areas).....	133
E - III. 3. 1	<i>Water sampling, TSS measurements and pesticides analysis throughout the year</i>	133
E - III. 3. 2	<i>Sediment: deposition measurement and pesticide concentrations</i>	134
E - IV	Results and Discussion.....	136
E - IV. 1	Hydrodynamic of the CWs.....	136
E - IV. 2	Influence of hydrodynamic on water pathways inside the CWs	138
E - IV. 3	Influence of hydrodynamic on dissolved molecule transport.....	142
E - IV. 4	Influence of hydrodynamic on solid-bound pesticide transport	145
E - V	Conclusion.....	147
	Acknowledgements	148
	Chapitre F – EFFICACITÉ DES ZTVA À RÉDUIRE LE FLUX DE PESTICIDES DISSOUS ET PARTICULAIRES DANS LES EAUX DE DRAINAGE – ETUDE SUR LE TERRAIN.....	149
	Résumé synthétique.....	150
	Article : “Do hydrodynamic influence dissolved and particulate pesticide mitigation in constructed wetlands?”	155
F - I	Abstract	155
F - II	Introduction	156
F - III	Material and methods	158
F - III. 1	Description of CWs.....	158
F - III. 2	Agricultural practices on drained plot	158
F - III. 3	Water flow measurements and field sampling strategy.....	159
F - III. 4	Preparation, quantification and particle size measurement of TSS	160
F - III. 5	Pesticides analysis in water, TSS and sediments.....	161
F - III. 6	Data analysis.....	161
F - III. 7	Statistical analysis	162
F - IV	Results and discussion.....	163
F - IV. 1	Climatological context and hydrology	163
F - IV. 2	Exportation and transfer pathway of pesticides from crop to CW	164

F - IV. 3 Annual pesticides mitigation balance.....	170
<i>Behavior of pesticides entering in CW by dissolved phase</i>	<i>170</i>
<i>Behavior of pesticides entering in CW by particulate phase.....</i>	<i>173</i>
<i>Behavior of pesticides entering in CW by both dissolved and particulate phase.....</i>	<i>173</i>
F - IV. 4 Impact of hydrodynamic on the mitigation	174
<i>Pesticides mitigation during no water-flow periods</i>	<i>174</i>
<i>Influence of flow-rates during flow periods</i>	<i>175</i>
F - V Conclusion.....	178
Acknowledgements	179
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	180
I. Contexte et problématique.....	181
II. Synthèse des résultats	182
III. Intérêts et Limites des méthodologies utilisées	187
IV. Perspectives	190
REFERENCES	195
ANNEXES.....	206

Liste des Figures

Figure 1 : (A) Concentration totale en pesticides dans les eaux de surface, en moyenne, en 2014 (SOeS 2017); (B) Part de la superficie drainée en France en 2010 (DRAAF Lorraine 2010).....	14
Figure A-1 : Drainage moyen mensuel (mm), selon les précipitations annuelles s'élevant à 693 mm (d'après Tournebize <i>et al.</i> 2017).	19
Figure A-2: Esquisse pédologique des sols lorrains (A) et répartition des systèmes d'exploitation agricole en Lorraine (B) (DRAAF Lorraine, 2013) (DRAAF Lorraine 2013).....	21
Figure A-3: Pression phytosanitaire en Lorraine catégorisée de très faible à très forte (5 groupes) (GRAPPE Lorraine 2006).	22
Figure A-4: Part des superficies drainées dans la SAU en Lorraine (A) (DRAAF Lorraine 2010) et classes de vulnérabilité des eaux de surface aux transferts des pesticides allant de très faible à très forte (B) (GRAPPE Lorraine 2006).....	23
Figure A-5: Configuration d'une zone tampon à (A) écoulement de subsurface vertical et à (B) écoulement de surface libre (Kadlec et Knight, 1996)	24
Figure A-6 : Localisation des 9 ZTVA installées en Lorraine, sur fond de carte indiquant la qualité des eaux de surface en Lorraine (synthèse sur 40 points de mesure) (GRAPPE Lorraine, 2006).....	26
Figure A-7 : Mécanismes d'épuration en jeu au sein des zones tampons végétalisées.....	27
Figure A-8 : Relations entre le pourcentage de pesticides épurés dans les ZTVA et leur K_{oc} (A) ou leur temps de demi-vie dans le sol (B) (d'après Vymazal <i>et al.</i> 2015).	32
Figure A-9 : Schéma du transport de l'eau dans la ZTVA et localisation des différentes zones hydrauliques (chenal principal, zone de mélange, zone morte – d'après (Su <i>et al.</i> 2009).	33
Figure A-10 : Détails des différents cas étudiés par l'étude de Su <i>et al.</i> (2009) concernant : le ratio longueur/largeur de la ZTVA (case 1), la configuration entrée/sortie de l'eau dans la ZTVA (case 2) et les différentes configurations des obstacles dans la ZTVA (case 3).	34
Figure A-11: Pourcentage d'épuration des pesticides mesuré dans 4 ZTVA en fonction du temps de résidence hydraulique maximale mesurée (TRH).	38
Figure A-12 : Résumé graphique de l'approche expérimentale utilisée.	44
Figure B-1: Localisation des neuf ZTVA mises en place dans la région Lorraine en 2010 et 2011.....	48
Figure B-2 : Localisation de la ZTVA de Ville-sur-Illon, ainsi que des deux fosses pédologiques réalisées sur une orthophoto (A) et sur le plan de drainage de la parcelle (B).....	50
Figure B-3 : Orthophoto de la ZTVA de Ville-sur-Illon vue du dessus (<i>Source : Geoportail</i>).	51
Figure B-4 : Evolution de la ZTVA de Ville-sur-Illon depuis son implantation (2011) jusqu'à la fin de saison de drainage 2016/2017.	52

Figure B-5 : Profil pédologique du sol de la ZTVA de Ville-sur-Illon réalisée à proximité de la ZTVA (nommé fosse ZTVA sur la figure B-2).	53
Figure B-6 : Moyenne sur 30 ans des précipitations et température mesurées dans une station météorologique proche de Ville-sur-Illon.	54
Figure B-7 : Fiche descriptive de la pédologie de la Fosse 1 de Ville-sur-Illon.	56
Figure B-8 : Fiche descriptive de la pédologie de la Fosse 2 de Ville-sur-Illon.	57
Figure B-9: Pratiques phytosanitaires sur les parcelles drainée et ruisselante à Ville-sur-Illon au cours de la thèse.	59
Figure B-10 : Localisation des fosses pédologiques et de la ZTVA de Manoncourt-sur-Seille sur une orthophoto (<i>Source : Geoportail</i>).	60
Figure B-11 : Orthophoto de la ZTVA de Manoncourt-sur-Seille vue du dessus.	61
Figure B-12 : Evolution de la ZTVA de Manoncourt-sur-Seille depuis son implantation (2011) jusqu'à la fin de saison de drainage 2016/2017.	62
Figure B-13 : Profil pédologique du sol de la ZTVA de Manoncourt-sur-Seille.	63
Figure B-14 : Moyenne sur 30 ans des précipitations et température mesurées dans une station météorologique proche de Manoncourt-sur-Seille.	64
Figure B-15 : Fiche descriptive de la pédologie de la Fosse 1 de Manoncourt-sur-Seille.	66
Figure B-16 : Fiche descriptive de la pédologie de la Fosse 2 de Manoncourt-sur-Seille.	67
Figure B-17 : Pratiques phytosanitaires sur la parcelle drainée de Manoncourt-sur-Seille au cours de la thèse.	68
Figure B-18 : Etat des connaissances avant-thèse des pratiques phytosanitaires sur les 2 sites étudiés depuis la saison 2005/2006 jusqu'à la saison 2013/2014, avec les herbicides en police « normal », les fongicides en italique et les insecticides en caractère souligné.	72
Figure C-1 : Résumé de l'approche expérimentale utilisée et des résultats obtenus lors de l'expérimentation en batch.	79
Figure C-2 : Localization of the two studied sites in Lorraine, France.	82
Figure C-3 : Effect of the solid/liquid ratio and the agitation speed on the boscalid (BSC), cyproconazole (CYP), isoproturon (IPU), and dimethachlor (DMT) sorbed percentage.	92
Figure C-4 : Agitation effect on sorption isotherms of boscalid (BSC), cyproconazole (CYP), isoproturon (IPU), and dimethachlor (DMT) for the 1/5 ratio.	94
Figure C-5 : Solid/liquid ratio effect on sorption isotherms of boscalid (BSC), cyproconazole (CYP), isoproturon (IPU), and dimethachlor (DMT) for the gentle horizontal agitation condition.	95
Figure D-1 : Résumé de l'approche expérimentale utilisée et des résultats obtenus lors de l'expérimentation en bacs pilotes.	103

Figure D-2 : Experimental ditch pilot (A) and pond pilot (B) and location of specific zones (SZ) inside the pilots.	107
Figure D-3 : Exported rate of dissolved pesticides at outlet during drainage periods, at high flow rate (HF – S1, S2, S4) and low flow rate (LF – S3, S5).....	115
Figure D-4 : Score plots of PLS-DA model.	117
Figure D-5 : Mass balance during a complete drainage period (alternating phases of high-, low- and no-flow) for the ditch and the pond over 62 days.	119
Figure E-1 : Résumé de l'approche expérimentale utilisée et des résultats obtenus lors des expériences de traçage réalisées sur le terrain.	125
Figure E-2 : Location map and designs of the pond wetland (A) and the ditch wetland (B).	131
Figure E-3 : Comparisons of tracer transport results at the outlet of the pond and ditch under various flow rate: (A) raw tracer curves and (B) cumulative normalized tracer concentration.	137
Figure E-4 : Flow pathway in the wetland (pond or ditch) under various flowrate.	140
Figure E-5 : Electrical conductivity measured at 4 different zones: inlet, outlet, main channel (MC zone) and in isolated area (IA zone), at different days and for distinct flowrate and stagnation, for pond and ditch.	141
Figure E-6 : Pesticides concentration measured at 4 different zones: inlet, outlet, main channel (MC zone) and in isolated area (IA zone), under distinct flow rate and stagnation, for the pond and ditch.	143
Figure E-7 : Pesticides concentrations measured in sediments after the complete 2016/2017 drainage season.	144
Figure E-8 : Spatial distribution of sedimentation rate and particle size associated to sediment's trap (identified with number from T1 to T9 for the pond and from T1 to T8 for the ditch).....	146
Figure F-1 : Résumé de l'approche expérimentale utilisée et des résultats obtenus lors du suivi des deux ZTVA sur le terrain pendant trois années.....	154
Figure F-2 : Location map and designs of the studied constructed wetlands.....	159
Figure F-3 : Meteorology and hydrology of the pond (A) and the ditch (B): daily rainfall (mm), mean daily temperature (°C), and daily flow rate (mm/d).....	164
Figure F-4 : Amount of pesticides quantified in sediments for four sampling time: T0 – in October 2015, T1 – in July 2016, T2 – in October 2016 and T3 in April 2017.	171
Figure F-5 : Calculated $DT_{50\text{-water}}$ for three stagnation periods in the ditch (events 2, 4 and 5 in 2015/2016), and one in the pond (event 6 in 2015/2016).....	175
Figure F-6 : Efficiency rate and total transferred amount of pesticides and metabolites under high and low flow conditions for the pond and the ditch.....	177

Liste des Tableaux et Tables

Tableau A-1 : Etudes traitant de l'épuration des pesticides sous forme dissoute au sein d'une ZTVA en conditions de terrain.	39
Tableau A-2 : Etudes traitant de l'épuration des pesticides en phase particulaire et des MES au sein d'une ZTVA en conditions de terrain.....	40
Tableau B-1 : Caractéristiques physico-chimiques des horizons du sol de la ZTVA de Ville-sur-Illon.	54
Tableau B-2: Caractéristiques physico-chimiques des horizons du sol de la ZTVA de Manoncourt-sur-Seille.....	64
Tableau B-3 : Caractéristiques physico-chimiques des 4 molécules suivies au laboratoire.....	73
Tableau B-4 : Formule des métabolites suivis au laboratoire	74
Table C-1 : Physicochemical characteristics of the studied sediments.	83
Table C-2 : Properties of the four pesticides: dimethachlor (DMT), isoproturon (IPU), cyproconazole (CYP) and boscalid (BSC) (Lewis et al. 2016).	83
Table C-3 : Sorption kinetics characteristics for the four pesticides studied (boscalid: BSC, cyproconazole: CYP, isoproturon: IPU and dimethachlor: DMT) and the four conditions tested for Manoncourt-sur-Seille: time equilibrium (t_{eq}) and equilibrium percentage (P_{eq}).	89
Table C-4 : Adsorption coefficients (K_f^{ads} in $mg^{1-1/n}.L^{1/n}.kg^{-1}$) obtained for the four pesticides studied (boscalid: BSC, cyproconazole: CYP, isoproturon: IPU and dimethachlor: DMT) and the four conditions tested.....	89
Table C-5 : Values of the Freundlich desorption isotherm parameters K_f^{des} ($mg^{1-1/n}.L^{1/n}.kg^{-1}$) and $1/n_{des}$ for the four pesticides studied (boscalid: BSC, cyproconazole: CYP, isoproturon: IPU and dimethachlor: DMT) and the four conditions tested at a $1 mg.L^{-1}$ initial concentration.....	90
Table D-1 : Simulated hydraulic parameters and characteristics of each step (S0 to S8).	109
Table D-2 : Water transport parameters of the pilots.	113
Table E-1 : Hydraulic and physico-chemical characteristics of the tracer application.	130
Table E-2 : Transport parameters derived from RTD analysis.	137
Table F-1 : Main characteristics of detected and quantified pesticides for each drainage season in the pond.....	167

Table F-2 : Main characteristics of detected and quantified pesticides for each drainage season in the ditch.....	168
Table F-3 : Main characteristics of detected and quantified metabolites for each drainage season in the pond and the ditch.	169
Table F-4 : Main properties of quantified pesticides associated to their annual efficiency and mean efficiency.....	172
Table F-5 : Main properties of quantified metabolites.....	172

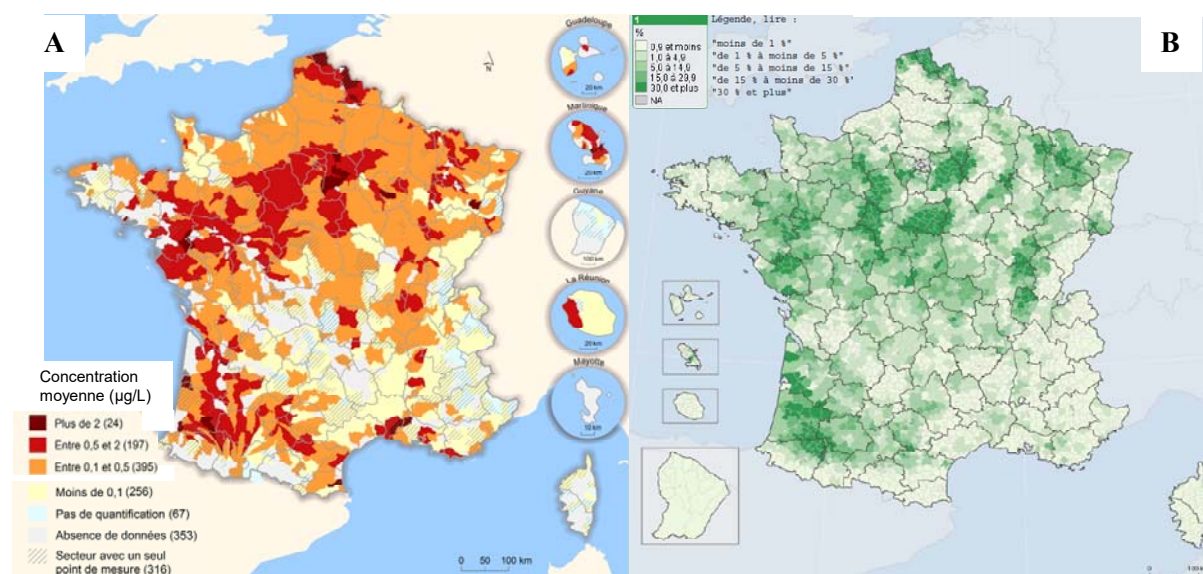
INTRODUCTION GENERALE

Dans le secteur agricole, les produits phytosanitaires, couramment appelés pesticides, sont utilisés pour préserver les cultures des adventices ou des maladies véhiculées par les champignons ou les insectes. Les pesticides nommés d'après la nature de l'espèce nuisible à éradiquer, sont ainsi répertoriés en tant que : herbicides, fongicides ou insecticides, pour les groupes les plus utilisés. En France, l'utilisation des pesticides a connu une croissance considérable depuis la fin de la Seconde Guerre Mondiale dans le but de garantir l'autosuffisance alimentaire. Les pesticides d'origine agricole, et aussi urbaine, se retrouvent aujourd'hui dans l'environnement, notamment dans les eaux de surface, via des sources diffuses ou ponctuelles. Les sources diffuses sont les plus importantes et comprennent le ruissellement et le drainage agricole (Vymazal et Březinová 2015). Les sources ponctuelles comprennent les dérives de pulvérisation, ou encore les déversements accidentels de cuve de stockage. Du fait de ces nombreuses sources de pollution, la préservation de la qualité des eaux de surface est un enjeu sociétal d'un point de vue sanitaire (eau potable) et environnemental (écotoxicité des eaux, définie comme la toxicité d'un pesticide pour le milieu vivant).

Cette problématique a été prise en compte dès les années 2000 avec la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE) (JOCE, 2000) qui avait pour objectif l'atteinte du bon état écologique et chimique des masses d'eau de surface et souterraines pour 2015, comme première échéance. L'objectif n'ayant pas été atteint, deux reports de six ans ont été prévus par la DCE (Art. 4.4 de la DCE) (de 2016 à 2021, et éventuellement de 2022 à 2027). Cette directive concerne notamment la réduction des concentrations en polluants d'origine agricole tels que les nitrates, les phosphates et les pesticides. Concernant l'enjeu environnemental, le seuil d'écotoxicité aigüe (concentration pour laquelle 50 % de la population d'un être vivant meurt dans les eaux de surface), déterminé avant la mise sur le marché du pesticide, est propre à chaque pesticide, pouvant varier de 28 µg/L (glyphosate) à 0,32 µg/L (médiane du seuil écotoxicologique en France pour l'ensemble des pesticides considérés) (Collet 2016). Les études d'écotoxicité se focalisent généralement sur l'effet d'un pesticide et rarement sur l'effet cocktail de plusieurs pesticides, or c'est bien ce cocktail que l'on retrouve dans les eaux de surface (SOeS 2015). Concernant l'enjeu sanitaire, l'arrêté ministériel du 11 janvier 2007 (LegiFrance 2007), qui reprend les obligations liées à la directive eau potable, détermine les limites de qualité des eaux alimentaires (eaux potables), qui s'élèvent à 0,5 µg/L pour la somme des pesticides et à 0,1 µg/L par substance individuelle (sauf pour quatre d'entre elles : l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore et l'époxyde d'heptachlore, pour lesquelles la limite applicable est de 0,03 µg/l). Les normes de potabilisation, c'est-à-dire les teneurs maximales pour lesquelles les eaux brutes peuvent être traitées dans le but d'être utilisée à des fins d'alimentation en eau potable, sont de 5 µg/L et 2 µg/L respectivement pour la somme des pesticides et pour une substance individuelle (sauf dérogation temporaire). En France, en 2014, sur les 1608 points de suivis (réseau de surveillance, DCE), 221 d'entre eux présentaient une concentration moyenne supérieure à 0,5 µg/L pour une molécule, dont 24 dépassaient la teneur de 2 µg/L (Figure 1A). De plus, en 2013, les pesticides ont été détectés dans

92 % des 2950 stations de suivi de la qualité des eaux de surface (suivi dans le cadre de la DCE), et dans 60 % des cas, au moins 10 pesticides différents y étaient détectés (SOeS 2015).

Sur les cartes de la Figure 1 (A et B), on voit que les fortes concentrations en pesticides (en France métropolitaine) sont plutôt localisées dans les zones où la part de la superficie drainée est importante, indiquant que le drainage semble faciliter l'exportation des pesticides vers les eaux de surface. En effet, bien que le drainage soit un atout au niveau agricole, permettant notamment l'exploitation des sols à tendance argileuse en réduisant leur engorgement et améliorant de fait leur potentiel agronomique, les drains vont constituer un chemin préférentiel pour les eaux de drainage agricole, qui sont généralement rejetées à la rivière. Les drains débouchant directement dans la rivière la plus proche facilitent ainsi le transfert direct des intrants agricoles (pesticides, nitrates) vers les eaux de surface. Les bandes enherbées (BE) réglementaires le long des cours d'eau, qui permettent de limiter le ruissellement des eaux agricoles vers la rivière, et rendues obligatoires en France en 2010 avec la loi Grenelle II (JO, 2010) sont alors court-circuitées par les drains, généralement situés entre 0,8 et 1 m de profondeur dans le sol. Ainsi, la contamination des eaux de surface par les eaux de drainage peut constituer un frein à l'atteinte des objectifs fixés par la DCE, d'autant que les concentrations en pesticides mesurées dans les eaux de drainage en France peuvent varier de quelques ng/L (4 ng/L correspondant à la limite de quantification) à plus de 10 µg/L (Vallée *et al.* 2015b), voire 395 µg/L après application du pesticide (Novak *et al.* 2001).



Les zones tampons humides végétalisées en sortie de drains agricoles (ZTVA) se sont donc révélées être un système à considérer pour limiter le transfert direct des eaux de drainage vers la rivière, notamment en raison de leur faible coût de mise en place. Historiquement, les zones tampons sont utilisées depuis les années 50 pour le traitement des eaux usées (Vymazal 2011), et ont été mises en place pour l'épuration des eaux agricoles dans les années 90 (Alvord et Kadlec 1995; Moore *et al.* 2001; Gregoire *et al.* 2009; Vymazal et Březinová 2015). Ces zones tampons peuvent se présenter sous forme surfacique, comme une mare, et sous forme linéaire, tel qu'un fossé, dans lesquelles les eaux de drainage circuleront en interagissant avec différentes matrices telles que les sédiments ou les plantes, puis les eaux transiteront jusqu'au cours d'eau. L'objectif de ces ZTVA est de réduire les concentrations en polluants avant leur arrivée dans le cours d'eau, notamment via des processus de rétention, tel que l'adsorption sur les substrats (sol, sédiment, plante), l'absorption par les plantes, la volatilisation, la dégradation, l'hydrolyse, la photolyse ou encore via la sédimentation des particules. De nombreuses études de terrain ont rapporté l'efficacité des ZTVA à réduire les teneurs en pesticides (Elsaesser *et al.* 2011; Maillard et Imfeld 2014; Vallée *et al.* 2015b). Cependant, il est difficile d'établir des relations précises en conditions de terrain entre les efficacités d'épuration et les paramètres pouvant influencer cette efficacité. Les paramètres pouvant jouer un rôle sur l'efficacité sont notamment la morphologie de la ZTVA, l'hydraulique (débit, hauteur d'eau, temps de résidence) ou encore les propriétés des pesticides. Les études mettant en avant l'impact de ces paramètres sur l'efficacité portent généralement sur l'évaluation de la performance hydraulique (optimisation du volume utilisé de la ZTVA) et plus rarement sur la performance d'épuration des concentrations en pesticides.

La problématique de la contamination des eaux de surface par les eaux de drainage agricole est prépondérante dans la région Lorraine (France) en raison de la superficie drainée de surface agricole qui s'élève à 16 %, voire 70 % sur certains bassins versants, alors que la moyenne nationale en France est de 11 % (DRAAF Lorraine 2010). C'est pourquoi en 2010, l'Agence de l'Eau Rhin Meuse en partenariat avec la Chambre Régionale d'Agriculture du Grand-Est, l'INRA de Mirecourt, l'ANSES et l'Université de Lorraine a mis en place 9 ZTVA sur le territoire lorrain. Ces ZTVA ont été suivies depuis leur installation en 2010-2011 pendant 3 années (de 2011 à 2014) où les eaux de drainage étaient analysées bimensuellement. Des travaux réalisés de 2011 à 2015 plus spécifiquement sur 2 de ces 9 ZTVA (Vallée *et al.* 2014, 2015a, 2015b), une mare triangulaire à Ollainville (88) et un court fossé avec une botte de paille en son milieu à Jallaucourt (57), ont montré l'utilité de ces ZTVA à réduire une partie des teneurs en pesticides des eaux de drainage provenant de la parcelle. Cependant, l'efficacité semblait limitée vis-à-vis des pesticides avec un K_{oc} faible et une DT_{50-sol} élevée. De plus, les résultats de l'étude en modèles réduits (mésocosmes) mettent en évidence que l'efficacité est d'autant plus importante que le temps de résidence hydraulique (TRH) est long, améliorant les temps de contact pesticides/matrices et donc les processus de rétention. Sur le terrain, cette tendance n'a pas

été observée de façon claire, la caractérisation de l'hydraulique des ZTVA n'ayant été que faiblement investiguée.

Le travail de recherche réalisé ici s'inscrit dans la continuité de ces travaux antérieurs, en se focalisant sur le fonctionnement hydraulique des ZTVA et son impact sur l'épuration des polluants. L'objectif principal était d'évaluer l'influence de l'hydrodynamique, impliquant les variations temporelles de débit et de TRH notamment, sur l'efficacité d'épuration des pesticides sous forme dissoute et particulaire au sein des ZTVA. Une approche multi-échelle a été choisie afin de mener à bien ce projet : de la réalisation d'expérimentations en batch au laboratoire à l'étude de dispositifs expérimentaux de terrain en passant par une approche en modèle réduit (mésocosme).

Dans un premier temps, l'état des connaissances sur la problématique du drainage en Lorraine et sur l'hydrodynamique des ZTVA est détaillé, ce qui a permis de préciser les objectifs de travail ainsi que la démarche expérimentale (**Chapitre A**). Ensuite sont présentées les ZTVA étudiées au cours de la thèse ainsi que les molécules suivies au laboratoire, et choisies en lien avec les pratiques agricoles en Lorraine (**Chapitre B**). Les 4 chapitres suivants concernent les expérimentations réalisées aux différentes échelles choisies en raison du niveau de compréhension et de complexité résultant de chacune de ces échelles. Ainsi, ces chapitres s'articulent entre les études au laboratoire (**Chapitres C et D**) qui facilitent la compréhension d'un processus spécifique du fait de conditions contrôlées, et les études de terrain où la compréhension est d'autant plus difficile que le système est plus complexe qu'au laboratoire (**Chapitres E et F**). Pour finir, une conclusion générale synthétise les principaux résultats de ces travaux et permet de proposer des perspectives quant à l'aménagement des ZTVA sur le terrain.

Chapitre A - CONTEXTE SCIENTIFIQUE DE L'ETUDE ET ETAT DE L'ART

A - I Le drainage agricole : facteur aggravant de risque de transfert des pesticides vers les eaux de surface

A - I. 1 Dynamique des eaux de drainage et transfert des pesticides

Le drainage agricole permet la mise en culture de terres humides, en accélérant le transfert vertical de l'eau présente dans la couche supérieure du sol vers les couches plus profondes (0,8 – 1 m). En contrepartie, il accroît aussi le transfert des polluants, tels que les pesticides sous forme dissoute et particulaire.

A - I. 1. 1 Dynamique des eaux de drainage

Afin de limiter les risques de transfert des pesticides par les drains vers les eaux de surface, il est nécessaire de connaître la dynamique des eaux de drainage. Ainsi, en France, une saison de drainage est caractérisée par une succession de phases hydrologiques, en raison de la variabilité des précipitations et de l'évapotranspiration au cours de l'année (Figure A-1) (Tournebize *et al.* 2017). La 1^{ère} phase correspond à la phase d'initiation du drainage qui survient en automne au moment de la reprise des pluies. La seconde phase correspond à la période de drainage intense, survenant en hiver, au moment où les sols sont saturés en eau et les précipitations fréquentes. La 3^{ème} phase correspond aux événements sporadiques de drainage au printemps, lorsque les précipitations sont assez importantes pour engendrer du drainage, mais que les volumes d'eau drainée sont généralement inférieurs à ceux de la phase hivernale. Enfin la dernière phase correspond à une phase de stagnation de l'eau dans les ZTVA, pendant plusieurs mois en été (de juin à septembre/octobre au moment de la reprise de drainage), pouvant conduire dans certains cas à l'assèchement des ZTVA.

Une étude a permis de modéliser, le début, la durée et la fin de la saison de drainage, avec une fiabilité de plus de 90 %, en utilisant la méthodologie basée sur la fouille de données (data mining) (Trajanovet *al.* 2015). L'étude a été réalisée sur un site expérimental représentatif de plus de 90 % des sols hydromorphes et drainés en France (La Jaillière, France). Ce modèle a montré que la date de début de drainage était liée à la quantité de pluies cumulées (210 mm) depuis le début de l'année hydrologique (1^{er} septembre) ainsi qu'à la température (13,9°C). La fin de saison de drainage serait plus conditionnée par la température. Enfin, les pluies cumulées seraient responsables des arrêts puis des reprises de drainage le long de la saison, comme décrit ci-dessus : si les précipitations s'élevaient à plus de 16,2 mm dans les 7 derniers jours ou à plus de 12,8 mm dans les 14 derniers jours, le drainage continuerait, sinon il s'arrêterait.

Ainsi, les précipitations vont d'une part conditionner la succession des phases hydrologiques au cours de la saison de drainage ; et d'autre part vont influencer le débit de drainage, donnant lieu à une hydrologie variable alternant débit fort et faible (Chescheir *et al.* 1991).

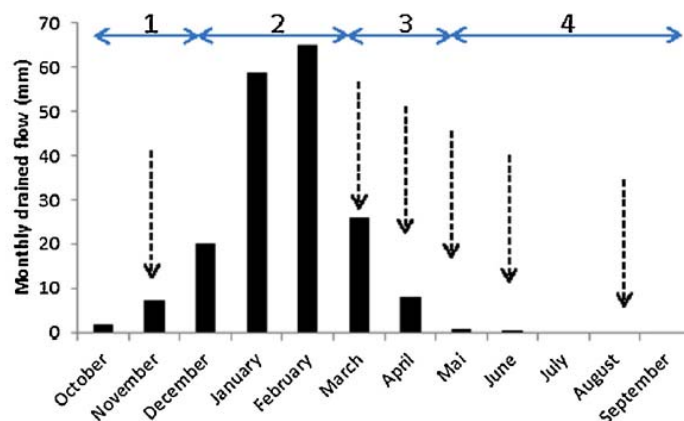


Figure A-1: Drainage moyen mensuel (mm), selon les précipitations annuelles s'élevant à 693 mm (d'après Tournebize *et al.* 2017).

Périodes: 1 – initiation du drainage; 2 – saison de drainage intense; 3 – événements de printemps sporadiques; 4 – pas de drainage. Les flèches indiquent les périodes d'application des pesticides sur les céréales, en hiver et au printemps.

A - I. 1. 2 *Transfert et concentration en pesticides dans les eaux de drainage*

Globalement le pourcentage de pesticides transférés sous forme dissoute via le drainage est généralement inférieur à 0,5 % (Kladivko *et al.* 2001). Des études ont rapporté des transferts variant de 0 % pour les plus hydrophobes (diflufenicanil – Accinelli *et al.* 2003) à 2,4 % pour un événement de drainage survenu 3 mois après application du pesticide (bentazone – Dousset *et al.* 2004). Bien que l'exportation des pesticides de la parcelle au drain soit faible, les concentrations mesurées dans les eaux de drainage peuvent parfois atteindre des concentrations supérieures à 100 µg/L (Novak *et al.* 2001), et s'échelonnent généralement de quelques ng/L (correspondant à la limite de quantification) à quelques µg/L. En compilant les données de 23 études de terrain, Brown et Van Beinum (2009) ont mis en évidence que la quantité de pesticides exportée (n = 97) et la concentration maximale en pesticides mesurée dans les eaux de drainage (n = 167) étaient influencées par 4 facteurs : (1) l'intervalle de temps entre l'application du pesticide sur la parcelle et l'événement de drainage, (2) la capacité d'adsorption des pesticides sur le sol (coefficient d'adsorption K_d), (3) la teneur en argile du sol drainé et (4) le temps de demi-vie du pesticide dans le sol (DT_{50}). Ainsi les concentrations les plus fortes en pesticides dans la phase dissoute seront rencontrées (i) lors des périodes de drainage suivant l'application des pesticides (automne et printemps en France), (ii) lors des premiers événements de drainage (Kladivko *et al.* 2001), où les débits sont généralement forts, et (iii) après une période à faible débit de drainage ou après une période de stagnation, même plusieurs mois après l'application (Tournebize *et al.* 2017).

Le transfert des pesticides sous forme particulaire de la parcelle au drain varie de 0 à 31 % de la quantité totale de pesticides exportée par drainage (dissous et particulaire compris) (Villholth *et al.* 2000; Kjær *et al.* 2011). Le transfert de pesticides sous forme particulaire est plus faible que son transfert sous forme dissoute. A notre connaissance, aucune étude n'a permis de mettre en relation le transfert des pesticides sous forme particulaire avec des paramètres inhérents aux pesticides, aux drains, aux sols, ou à l'hydraulique.

A - I. 2 La Lorraine : un milieu soumis à la pression du drainage agricole

A - I. 2. 1 Le contexte agricole lorrain

Le relief, les sols, et le climat lorrain vont orienter la répartition géographique des systèmes d'exploitation agricole (Figure A-2). Ainsi, la moitié Ouest de la Lorraine est majoritairement composée de sols bruns calcaires et calciques, avec des sols bruns lessivés hydromorphes dans la vallée de la Woëvre, alors que dans la partie Est, sur le plateau Lorrain, les sols sont à tendance argileuse (pélosols et sols hydromorphes). Ces sols présentent un potentiel agronomique satisfaisant du fait d'une bonne réserve en nutriments et d'une réserve utile satisfaisante. Cependant, les fortes teneurs en argile observées dans la partie Est du plateau Lorrain peuvent limiter la circulation de l'eau dans le sol, réduisant leur potentiel agronomique. Cette partie du territoire est majoritairement dominée par les systèmes de polyculture élevage et les grandes cultures. Le système de culture lorrain est dominé par les cultures fourragères (maïs fourrage, prairies temporaires et superficie toujours en herbe) qui représentent environ 49 % de la surface agricole utilisée pour la production végétale. La culture céréalière est ensuite la plus développée avec 37 % de la surface utilisée, où le blé tendre (60,4 %) et l'orge (32,5 %) sont les principales céréales cultivées. Enfin, la culture des oléagineux représente environ 13% de la surface utilisée pour la production végétale, avec une dominance pour le colza (97,8 %) (DRAAF Lorraine 2010).

Au contraire, dans le massif Vosgien et la région de la Vôge, les sols sont plutôt acides et caillouteux, orientant alors les exploitations vers l'élevage.

La répartition géographique des systèmes d'exploitation au sein de la Lorraine va influencer la « pression pesticide d'origine agricole », définie à partir des quantités de pesticides utilisées pour chaque culture et de la surface d'exploitation associée à la culture (Figure A-3). La pression pesticide est classée en 5 catégories allant de très faible à très forte et semble directement en lien avec le contexte agricole : la pression est très faible dans les Vosges où l'élevage domine, alors qu'elle est importante dans les zones de grandes cultures et de polycultures.

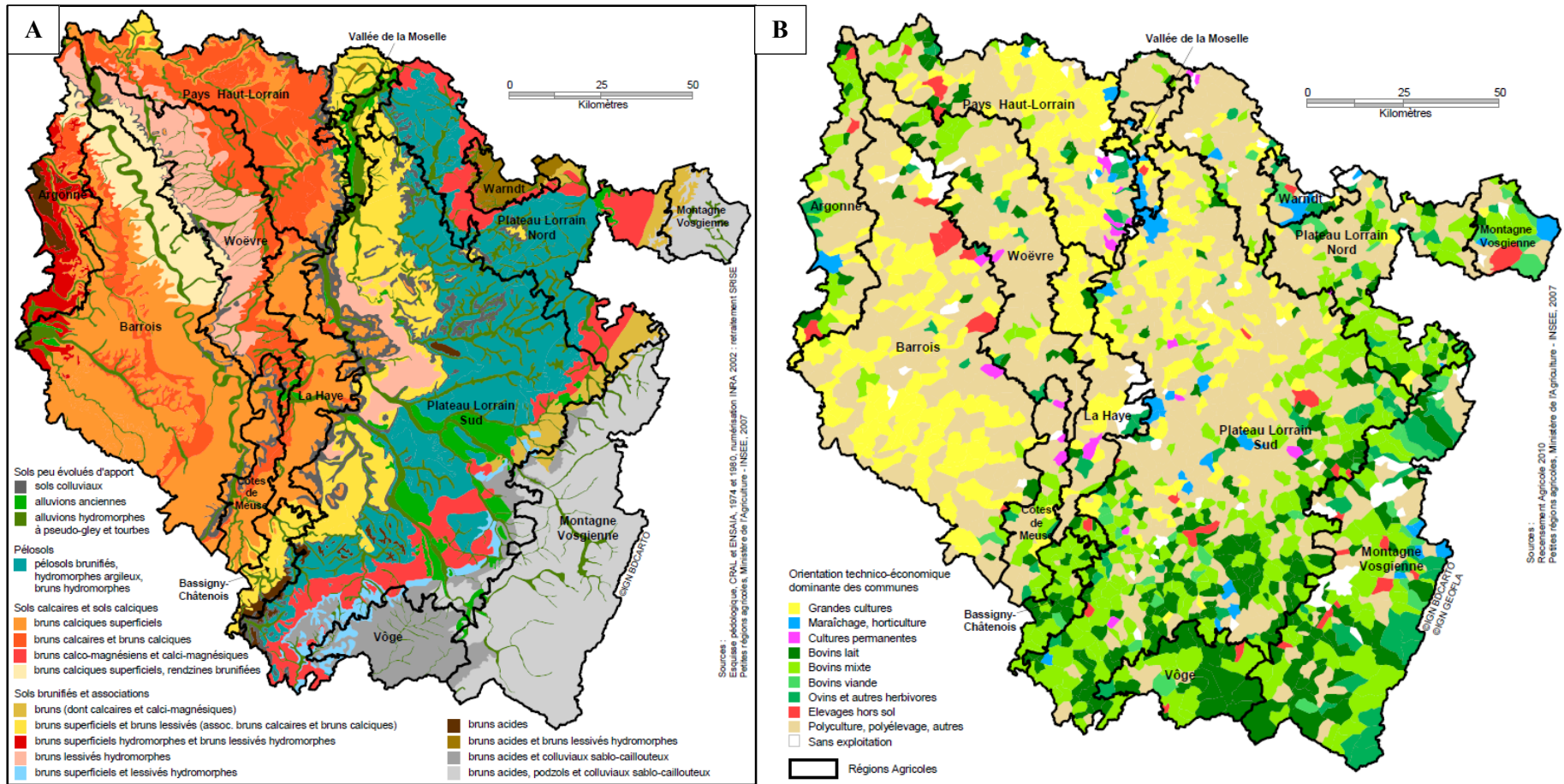


Figure A-2: Esquisse pédologique des sols lorrains (A) et répartition des systèmes d'exploitation agricole en Lorraine (B) (DRAAF Lorraine 2013).

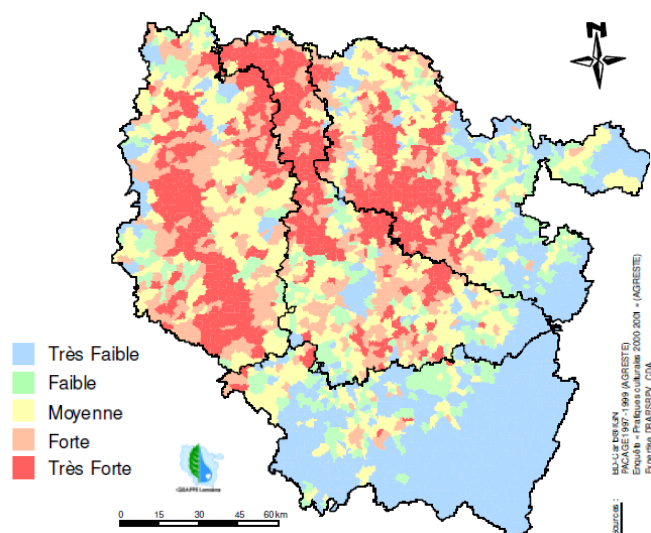


Figure A-3: Pression phytosanitaire en Lorraine catégorisée de très faible à très forte (5 groupes) (GRAPPE Lorraine 2006).

A - I. 2. 2 *Le drainage agricole lorrain*

Afin de pouvoir exploiter durablement ces sols argileux, d'importants travaux de drainage ont été opérés depuis les années 1970. Ainsi, en 2010, la Lorraine comptait plus de 185 000 ha de surfaces drainées soit 16 % de sa surface agricole utile (SAU), alors que la moyenne en France était de 11 % de la SAU (DRAAF Lorraine 2010). Les surfaces drainées sont majoritairement localisées sur le plateau Lorrain et la vallée de la Woëvre (Figure A-2 et Figure A-4A), et peuvent parfois concerner plus de 40 % de la SAU. Ces dernières années, les travaux de drainage ont augmenté de 14 % entre 2000 et 2010, bien que le rythme ait ralenti (augmentation de 35 % entre 1988 et 2000). Ces travaux sont dus aux retournements de prairie assez fréquents dans la région (DRAAF Lorraine 2010).

Le drainage va accélérer le transfert des polluants agricoles vers les eaux de surface, accroissant leur vulnérabilité. Par exemple, une étude a rapporté en Lorraine des concentrations en pesticides en sortie de drains agricoles allant de 0,004 µg/L (limite de quantification) à plus de 10 µg/L, avec une moyenne de 0,1 µg/L pour une douzaine de pesticides (Vallée *et al.* 2015b). D'autres auteurs ont relevé des pics de concentration du métolachlore de l'ordre de 2,2 à 395,3 µg/L (Novak *et al.* 2001), ou encore des pics d'alachlore et de bentazone variant de 5,9 à 33,2 µg/L et de 5,2 à 118,5 µg/L, respectivement (Dousset *et al.* 2004). Des classes de vulnérabilité des eaux de surface aux transferts de pesticides ont ainsi été définies par « croisement de la couche pression polluante caractérisée par un indicateur des quantités de matières actives appliquées à l'échelle communale avec la carte de la vulnérabilité des eaux de surface » (GRAPPE Lorraine 2006) (Figure A-4B). La vulnérabilité a été groupée en 5 classes allant de très faible à très forte. Ainsi, les zones les plus vulnérables (de moyenne à très forte) se situent au niveau des zones les plus drainées. Il semble donc nécessaire de développer des outils pour limiter le transfert des eaux de drainage vers les eaux de surface.

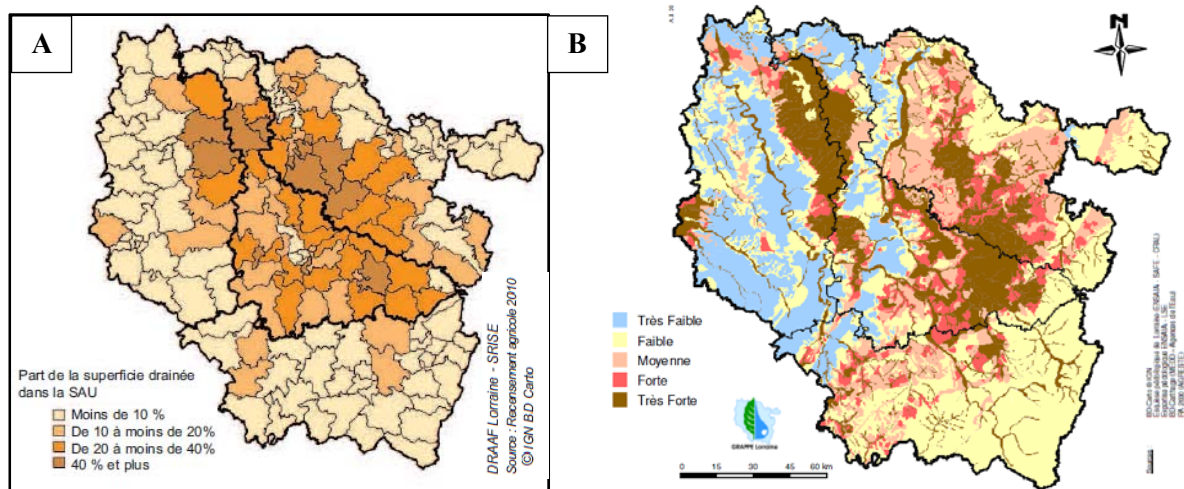


Figure A-4: Part des superficies drainées dans la SAU en Lorraine (A) (DRAAF Lorraine 2010) et classes de vulnérabilité des eaux de surface aux transferts des pesticides allant de très faible à très forte (B) (GRAPPE Lorraine 2006).

A - II L'utilisation de Zones Tampons Végétalisées, un choix de gestion

A - II.1 Classification des Zones Tampons Végétalisées

Les Zones Tampons Végétalisées en sortie de drains Agricoles (ZTVA) sont généralement classées en deux grands types de ZTVA en fonction de leur hydraulique (Budd 2011; Fonder et Headley 2013; Vymazal et Březinová 2015):

- les zones tampons à écoulement de subsurface de type horizontal ou vertical (Figure A-5)
- les zones tampons à écoulement de surface libre (Figure A-5)

Les zones tampons à écoulement de subsurface sont classées selon la direction du flux : horizontale ou verticale. Les zones tampons à écoulement horizontal sont continuellement alimentées en entrée par les eaux contaminées qui vont circuler dans un milieu poreux (mélange sables/graviers) sous la surface du matériau avant de rejoindre la sortie. Les eaux pourront être en contact avec des zones aérobies, anoxiques ou anaérobies où différents processus de remédiation pourront avoir lieu. Les zones tampons à écoulement vertical sont généralement alimentées par intermittence par les eaux qui vont percoler à travers le substrat composé de sables et graviers, principalement anoxique, et planté de macrophytes (Vymazal et Březinová 2015). La circulation au sein des substrats, horizontale ou verticale, permettra un long temps de contact qui favorisera l'épuration des polluants via la végétation et les substrats.

Les zones tampons à écoulement de surface libre peuvent se présenter sous forme de mare ou de fossé, et sont généralement plus grandes que les zones tampons à écoulement de subsurface (Budd 2011). Le substrat, généralement imperméable, sert de support pour le développement de la végétation diversifiée, allant des macrophytes (joncs, massettes) aux algues, qui participera à l'apport de matière organique autochtone dans les ZTVA. L'eau circulera librement de l'entrée vers la sortie, où des interactions auront lieu au sein de la colonne d'eau avec les végétaux et les sédiments (voir A.II.2). En raison de leur faible coût de mise en œuvre (i.e. ne nécessite pas de comblement de la mare avec des graviers etc), ces ZTVA sont privilégiées pour la remédiation (Vymazal et Březinová 2015).

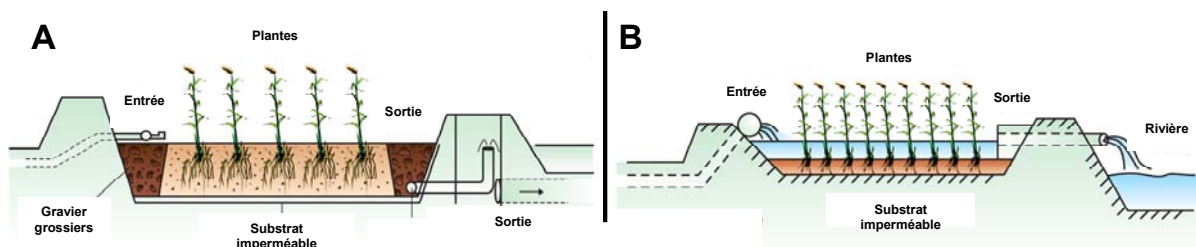


Figure A-5: Configuration d'une zone tampon à (A) écoulement de subsurface vertical et à (B) écoulement de surface libre (Kadlec et Knight, 1996).

A - II.2 Historique du projet de recherche sur les zones tampons en Lorraine

Nous avons vu précédemment que le drainage est omniprésent dans le contexte agricole lorrain, rendant les eaux de rivière vulnérables au transfert de pesticides. C'est dans ce contexte qu'en 2010 la Chambre Régionale d'Agriculture du Grand-Est (CRAGE), l'Agence de l'Eau Rhin Meuse (AERM), ainsi que l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) de Mirecourt et l'Université de Lorraine (UL, LIEC) ont proposé l'installation de ZTVA en sortie de drainage agricole. Ainsi, 9 ZTVA ont été installées en Lorraine (Figure A-6), au sein de la bande enherbée, en sortie de drain et en amont de la rivière, dans le but de restaurer la qualité des eaux : (i) en limitant l'exportation en produits phytosanitaires et nitrates vers le ruisseau, (ii) en favorisant la sédimentation des matières en suspension et (iii) en favorisant le développement de la biodiversité. Ces ZTVA ont fait l'objet d'un suivi de terrain depuis leur mise en place en 2010/2011 et jusqu'en 2014, dans le cadre d'un projet de recherche, où le laboratoire d'hydrologie de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES, Nancy) intervenait dans l'analyse des pesticides des échantillons de terrain. Deux de ces ZTVA ont fait l'objet d'un suivi plus précis sur le terrain et au laboratoire dans le cadre d'une thèse réalisée au LIEC et rattachée au programme de la Zone Atelier Moselle (ZAM) (Vallée R. 2011/2015). Les résultats issus de cette première étude ont permis de caractériser l'importance de la remédiation, donnant lieu à une généralisation de la mise en place de ZTVA en sortie des nouveaux drainages agricoles en Lorraine et de façon réglementaire (SDAGE du bassin Rhin-Meuse 2016-2021).

Les 9 ZTVA ont été réparties sur la Lorraine de façon à être représentatives des diverses conditions agropédoclimatiques en Lorraine (Figure A-2). Elles ont été installées dans les bandes enherbées afin de ne pas entrer en compétition avec les terres agricoles, facilitant l'acceptabilité de ce dispositif par les agriculteurs. De ce fait, les dispositifs installés devaient avoir une emprise foncière réduite et une morphologie conditionnée par la taille de la bande enherbée (5 m de large). Les ZTVA mises en place se présentent sous forme linéaire (fossé) ou surfacique (mare), à écoulement de surface libre (Figure A-6). De ce fait, la suite de cette synthèse bibliographique se focalisera sur les processus et les facteurs conditionnant le fonctionnement des ZTVA à écoulement de surface libre.

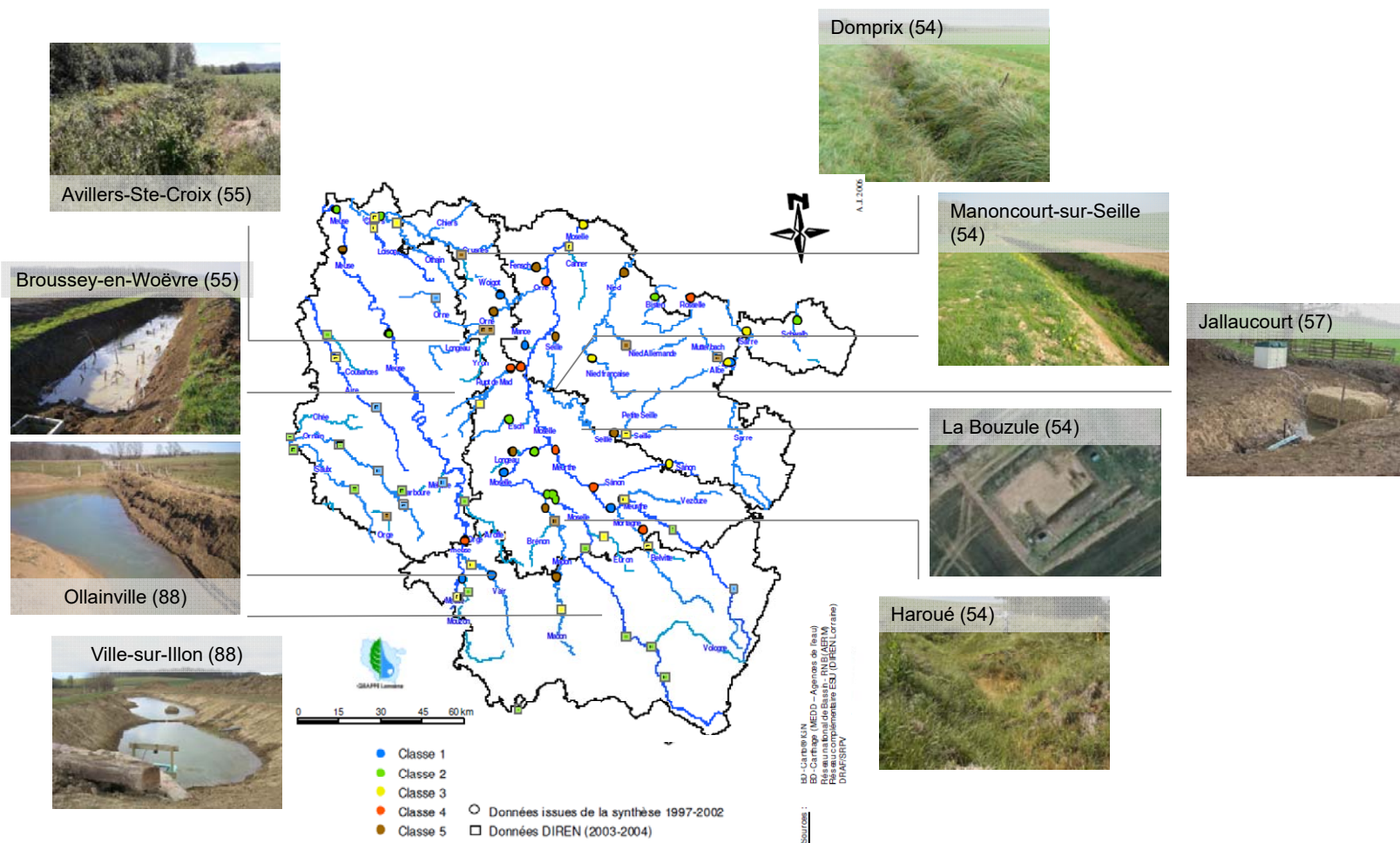


Figure A-6: Localisation des 9 ZTVA installées en Lorraine, sur fond de carte indiquant la qualité des eaux de surface en Lorraine (synthèse sur 40 points de mesure) (GRAPPE Lorraine, 2006).

La qualité des eaux décroît de la classe 1 à la classe 5. La classe 1 correspond à une faible présence de pesticides en général, où 5 % des points de mesure présentait des teneurs en pesticides $>0,1 \mu\text{g/L}$. Au contraire la classe 5 montre une présence constante de pesticides à des teneurs parfois élevées, et où 25 % des points de mesure présentait des teneurs en pesticides $>0,1 \mu\text{g/L}$.

A - III Fonctionnement des zones tampons pour l'épuration des pesticides

A - III. 1 Mécanismes d'épuration des pesticides dans les zones tampons

Comprendre les mécanismes de dissipation des pesticides en jeu au sein des zones tampons est un point clé afin d'optimiser leur pouvoir épurateur. Les processus peuvent être classés en deux grandes familles : les processus de rétention et les processus de transformation (Figure A-7).

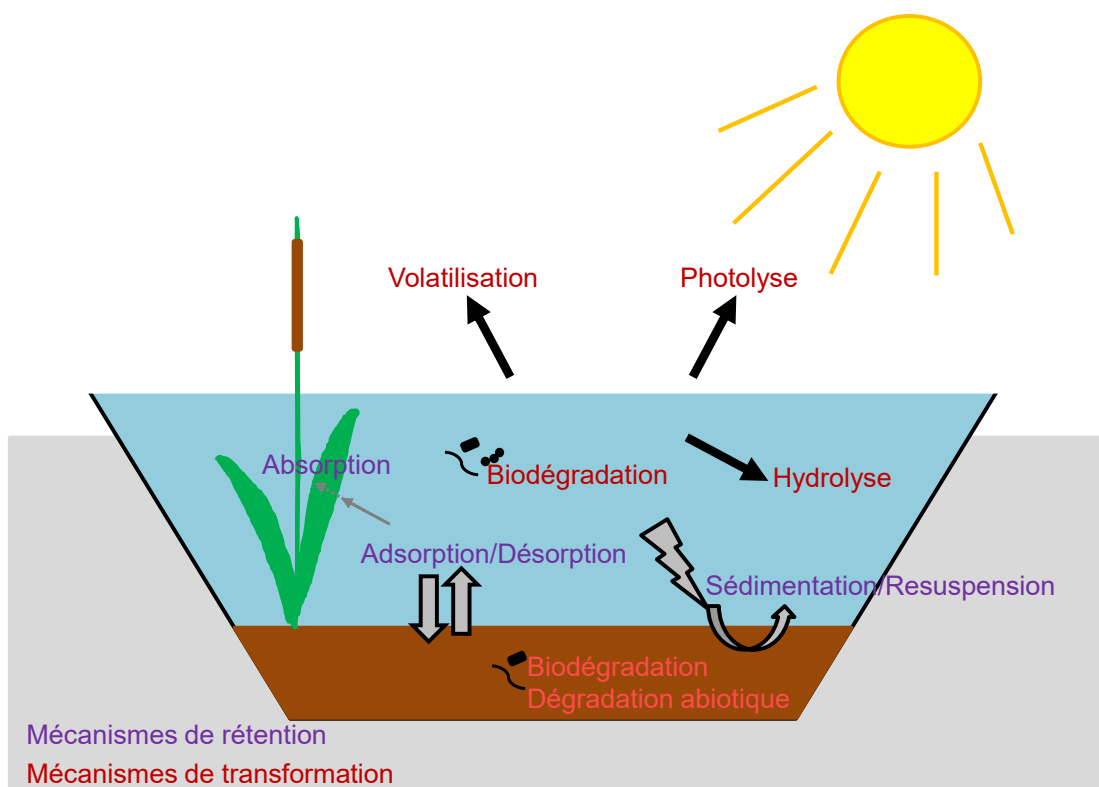


Figure A-7: Mécanismes d'épuration en jeu au sein des zones tampons végétalisées.

A - III. 1. 1 Processus de rétention

Les processus de rétention sont des phénomènes dont la cinétique de mise en place est relativement rapide (de quelques minutes à quelques jours). Ils vont permettre l'immobilisation des pesticides de façon plus ou moins réversible. Les phénomènes d'absorption par les végétaux et d'adsorption sur les matrices solides s'inscrivent dans les processus de rétention des pesticides sous forme dissoute. Le processus de sédimentation est quant à lui le processus majoritaire de rétention des pesticides sous forme particulaire (adsorbés aux MES). Ces processus seront expliqués de façon non exhaustive par la suite, notamment les processus d'adsorption et de sédimentation qui seront détaillés dans les chapitres C et E, respectivement.

Absorption par les végétaux

L'absorption est l'action qui permet à une espèce chimique bio-disponible de pénétrer à travers les membranes des végétaux via les racines ou les feuilles. De nombreux auteurs ont montré l'importance des végétaux dans la rétention des pesticides au sein des zones tampons, sans pour autant pouvoir faire la distinction entre les processus d'absorption et d'adsorption (Moore *et al.* 2006, 2009; Elsaesser *et al.* 2011; Lv *et al.* 2016). Dans ces études, la rétention des pesticides par les végétaux varie en moyenne de 2,8 % à 24,5 %. Moore *et al.* (2009) ont rapporté que 83 % de la perméthrine pourrait être retenue par l'espèce *Sparganium americanum*, concluant que cette espèce était plus efficace que *Leersia oryzoides*, *Typha latifolia* et *Thalia dealbata* (de 5 à 23 % pour ces 3 espèces). Excepté cette étude, les autres auteurs précédemment cités n'ont pas mis en évidence de différence de rétention des pesticides selon l'espèce végétale étudiée : *Juncus effusus*, *Leersia oryzoides*, *Phalaris arundinacea L.*, *Typha latifolia L.*, *Thalia dealbata*, *Phragmites australis* et *Iris pseudacorus*. Enfin, en plus d'accumuler les pesticides dans leurs tissus, les végétaux sont aussi capables de les métaboliser conduisant alors à leur dégradation partielle ou totale (Lv *et al.* 2016).

Adsorption/Désorption

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de pesticides sur la surface d'un solide, généralement les sédiments et les végétaux dans les ZTVA. Ce processus est dépendant des propriétés physico-chimiques (i) des matrices solides (teneur, nature et propriétés de leurs différents constituants minéraux et organiques) (De Wilde *et al.* 2008), (ii) des molécules (hydrophobicité, polarité, nombre et nature des groupes fonctionnels) (De Wilde *et al.* 2008; Vallée *et al.* 2014) et (iii) de la solution aqueuse (pH, concentrations des différentes espèces chimiques, force ionique ou température) (Calvet *et al.* 2005; Boivin *et al.* 2005; Dollinger *et al.* 2015). De plus, l'adsorption n'est pas un processus instantané et nécessite un temps de réaction afin d'atteindre l'équilibre entre les quantités adsorbées et les quantités restantes en solution. Ce temps d'équilibre est déterminé à l'aide de cinétiques d'adsorption. Il est variable et dépend de plusieurs facteurs : des caractéristiques de l'adsorbant, de la physico-chimie de la solution (pH, température, force ionique), des propriétés du pesticide (de son coefficient d'adsorption notamment), et de la présence d'autres composés organiques.

La désorption est le processus inverse de l'adsorption par lequel les pesticides adsorbés vont se détacher de la surface du solide (i.e. sédiment). Ce phénomène peut conduire à la remobilisation de pesticides dans la phase aqueuse au sein des zones tampons, pour ensuite atteindre la rivière (Blankenberg *et al.* 2006; Maillard et Imfeld 2014). L'adsorption est donc un processus de rétention des pesticides partiellement réversible qui pourrait limiter, sur une échelle de temps plus longue, le pouvoir épurateur des ZTVA.

Sédimentation

La sédimentation est un processus majeur de rétention des pesticides sous forme particulaire (adsorbés sur les matières en suspension – MES) au sein des zones tampons. Elle correspond à un dépôt par gravité d'une partie des MES exportées de la parcelle vers la ZTVA via le drain agricole. La sédimentation est influencée par la taille des particules et leur densité, la vitesse de l'eau et les turbulences associées, la végétation et la présence de seuils/obstacles, la température et la hauteur d'eau (O'Geen *et al.* 2010; Baker *et al.* 2016). La présence d'obstacles et une végétation dense vont directement influencer la vitesse de l'eau, en la ralentissant, favorisant alors la sédimentation des MES. Différentes études de terrain ont rapporté des taux de sédimentation variant de 54 à 85 % des MES entrant dans la ZTVA par ruissellement (Fiener *et al.* 2005; Zhang et Zhang 2011). Cependant, aucune étude n'a évalué la rétention des MES (et des pesticides sous forme particulaire) dans les zones tampons dans le cas du drainage.

La sédimentation est aussi un processus réversible en raison de la resuspension possible des sédiments en MES, qui pourront alors être rejetées vers la rivière. La resuspension peut être favorisée par (i) le vent, accentuée par une faible hauteur d'eau dans la zone tampon (Jordan et Valiela 1983; Ward 1985) et (ii) une vitesse importante de l'eau (Huisman 1982). Ainsi, la sédimentation est aussi un processus de rétention des pesticides réversible qui pourrait limiter le pouvoir épurateur des ZTVA.

A - III. 1. 2 Processus de transformation

Dans le cas de la transformation, les pesticides vont être dégradés via des processus biologiques, chimiques et physiques, conduisant à la modification de la structure chimique du pesticide. Cette dégradation peut être partielle (production de métabolites) ou totale (minéralisation du pesticide). La dégradation des pesticides est caractérisée par le temps de demi-vie, correspondant au temps nécessaire à la dégradation de 50 % de la quantité initiale du pesticide, et aussi appelé DT_{50} . Les DT_{50} peuvent s'échelonner de quelques jours à plusieurs centaines de jours. Les phénomènes de biodégradation, de photolyse, d'hydrolyse et de volatilisation s'inscrivent dans les processus de transformation au sein des zones tampons. Ces trois processus sont difficilement mesurables en conditions naturelles en raison de la complexité des systèmes que sont les zones tampons. Ces phénomènes font partie intégrante de la dissipation globale des pesticides.

Biodégradation

La biodégradation correspond à la décomposition des pesticides sous l'action des êtres vivants (animaux, végétaux) et principalement des microorganismes (bactéries, algues, champignons). La biodégradation est le processus de transformation le plus important au sein des zones tampons, notamment du fait de la richesse de ces milieux en matières organiques et plus spécialement au sein des sédiments où se situe la majorité de la biomasse microbienne (près de 81 à 95 %) (Truu *et al.* 2009). La dégradation peut aussi bien s'opérer en milieu aérobie (dans la colonne d'eau) qu'en milieu anaérobie (dans les sédiments). Certains auteurs ont montré que la composition microbienne des sédiments était globalement stable dans le temps et assez peu diversifiée (Truu *et al.* 2009; Ansola *et al.* 2014).

Hydrolyse, photolyse et volatilisation

La photolyse est une réaction chimique correspondant à une rupture des liaisons chimiques du pesticide sous l'action de l'énergie lumineuse (visible ou ultra-violette). Ce processus peut être important dans le cas où la zone tampon est un milieu ouvert et peu végétalisé, en raison de l'ombre que les végétaux vont apporter. Le processus de photolyse est également influencé par la saisonnalité en raison de la fréquence et l'intensité de l'ensoleillement (Zhang *et al.* 2014).

L'hydrolyse est également une réaction chimique dans laquelle une liaison covalente est rompue par l'action d'une molécule d'eau et où un atome ou un groupe d'atomes est remplacé par un groupe hydroxyle OH. De plus, l'hydrolyse semble favorisée dans une eau à pH basique (Rose *et al.* 2008; Stehle *et al.* 2011).

La volatilisation correspond au transfert du pesticide de la phase liquide vers la phase gazeuse par évaporation ou sublimation selon qu'il se trouve sous l'état liquide ou solide. La capacité d'un pesticide à se volatiliser est caractérisée par le coefficient de Henry, plus le coefficient est grand, plus l'aptitude à se volatiliser est grande. Calvet *et al.* (2005) indique qu'une grande partie des pesticides (famille des organophosphorés, 2,6-dinitraniline) peuvent se volatiliser en raison d'un coefficient de Henry supérieur à 10^{-4} - 10^{-5} Pa.m³/mol, qui est la valeur indicatrice de la volatilisation.

L'occurrence de ces processus dans les ZTVA est très peu étudiée dans la littérature (Schulz *et al.* 2003a; Rose *et al.* 2008; Maillard et Imfeld 2014). Les résultats semblent cependant en lien avec les caractéristiques des ZTVA (densité de la végétation, pH de l'eau, etc). Ainsi pour Maillard et Imfeld (2014), les processus d'hydrolyse, photolyse et volatilisation sont considérés comme négligeables dans la dissipation de 12 pesticides et métabolites (ZTVA végétalisée à 100%, pH eau = 7), alors que pour Schulz *et al.* (2003), ces trois processus sont dominants dans la dégradation de l'azynphos-methyl (végétation clairsemée, pH eau = 7,1).

A - III. 2 Facteurs influençant l'épuration au sein des zones tampons

L'efficacité des zones tampons est influencée par un grand nombre de facteurs pouvant être rassemblés en 4 grands groupes : (i) les propriétés physico-chimiques des pesticides, (ii) la morphologie de la ZTVA et (iii) les paramètres hydrauliques (Schulz et Peall 2001; Maillard et Imfeld 2014; Vallée *et al.* 2015b), ainsi que (iv) les conditions environnementales telles que la température (en lien avec les changements de saison), les précipitations et les conditions biogéochimiques de l'eau (Maillard *et al.* 2011; Maillard et Imfeld 2014). La partie concernant les conditions environnementales ne sera pas développée par la suite puisqu'elle n'a pas été étudiée dans ce travail de recherche.

A - III. 2. 1 Propriétés physico-chimiques des molécules

Les propriétés physico-chimiques des pesticides vont conditionner la répartition des pesticides entre les différents compartiments environnementaux (liquide/solide/gazeuse), induisant que les pesticides ne seront alors pas tous soumis aux mêmes processus d'épuration. Les propriétés les plus souvent décrites comme influençant la dissipation des pesticides au sein des ZTVA sont : les coefficients d'adsorption (K_{oc} ou K_f) et de partage octanol-eau (K_{ow}), la solubilité et le temps de demi-vie dans l'eau (DT_{50-eau}) (Stehle *et al.* 2011).

Des études réalisées dans des conditions contrôlées sur le terrain ou au laboratoire ont montré que la rétention des pesticides au sein des ZTVA était d'autant plus importante que leur coefficient d'adsorption (K_{oc}) était grand, dû à leur adsorption sur les sédiments ou les plantes (Moore *et al.* 2001; Vallée *et al.* 2014). Cependant, les études réalisées en conditions de terrain n'ont pas permis de mettre clairement en évidence une relation entre le K_{oc} et l'épuration des pesticides (Maillard et Imfeld 2014; Vymazal et Březinová 2015; Vallée *et al.* 2015b) (Figure A-8). Les métabolites, très hydrophiles (K_{oc} variant de 0 L/g à 0,77 L/g (European Commission 1995)), vont circuler au sein des ZTVA sans interagir avec les matrices, limitant alors l'utilité des ZTVA. Cependant, peu d'études ont évalué l'épuration des métabolites au sein des ZTVA, bien qu'ils soient susceptibles d'avoir un comportement très différent (Maillard *et al.* 2016; Chen *et al.* 2017).

Stottmeister *et al.* (2003) ont rapporté que le processus d'absorption par les végétaux (*Juncus* spp., *Typha* spp., *Carex* spp.) pouvait être influencé par le K_{ow} : les pesticides avec un K_{ow} compris entre 0,5 et 3 seraient plus facilement absorbés par ces végétaux.

Enfin, Haarstad and Braskerud (2005) ont mis en évidence que le DT_{50-soi} était significativement anti-corrélé à la rétention des pesticides dans la ZTVA alors qu'aucune relation n'a pu être établie par Vymazal et Březinová (2015) qui ont regroupé 25 études de terrain dans leur synthèse (Figure A-8).

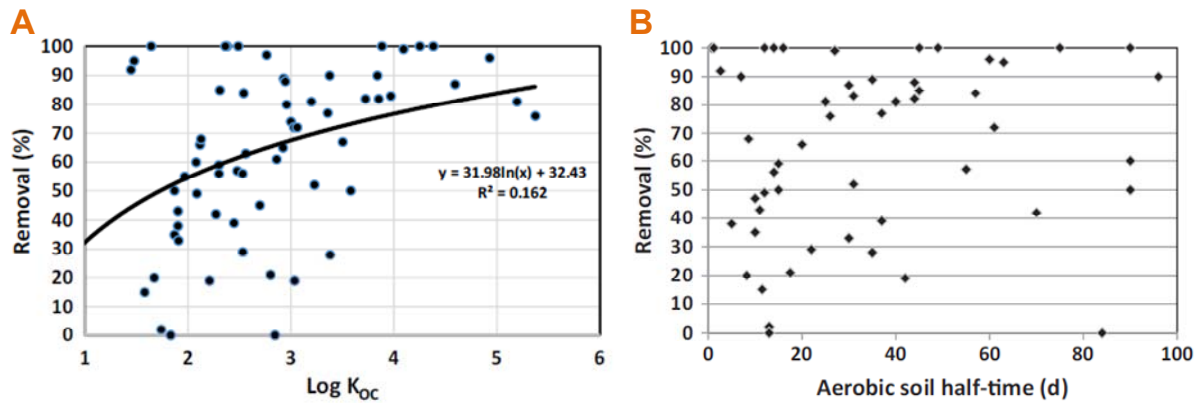


Figure A-8: Relations entre le pourcentage de pesticides épurés dans les ZTVA et leur K_{oc} (A) ou leur temps de demi-vie dans le sol (B) (d'après Vymazal et Březinová, 2015).

A - III. 2. 2 Hydrodynamique et court-circuit

Dans des conditions hydrauliques idéales, le flux devrait traverser la ZTVA avec un profil de vitesse uniforme sur l'ensemble de la ZTVA en utilisant la totalité du volume de celle-ci (Kadlec 1994). Dans des conditions hydrauliques « réelles », le volume de la ZTVA peut être divisé en 3 zones hydrauliques : (1) le chenal principal, (2), une zone temporaire de stockage interagissant avec le chenal principal au travers d'échanges, et appelée « zone de mélange », (3) une ou des zones mortes, isolées du chenal principal, et où les vitesses de circulation de l'eau et d'échange dans l'eau sont très faibles (Kadlec 1994; Werner et Kadlec 2000; Martinez et Wise 2003) (Figure A-9). Les zones 2 et 3 peuvent être considérées comme des zones isolées puisqu'elles ne sont pas directement visitées par le flux. La présence de ces zones isolées est considérée comme l'un des principaux obstacles pour une bonne efficacité des ZTVA. En effet, l'eau circulera majoritairement via le chenal principal, réduisant le temps de résidence hydraulique (TRH) et le volume effectif de la ZTVA (Thackston *et al.* 1987). Ainsi, l'hydrodynamique des ZTVA, et notamment le volume effectif et le TRH, sont influencés par de nombreux paramètres tels que la morphologie des ZTVA (Wörman et Kronnäs 2005) et les paramètres hydrauliques (débit, hauteur d'eau).

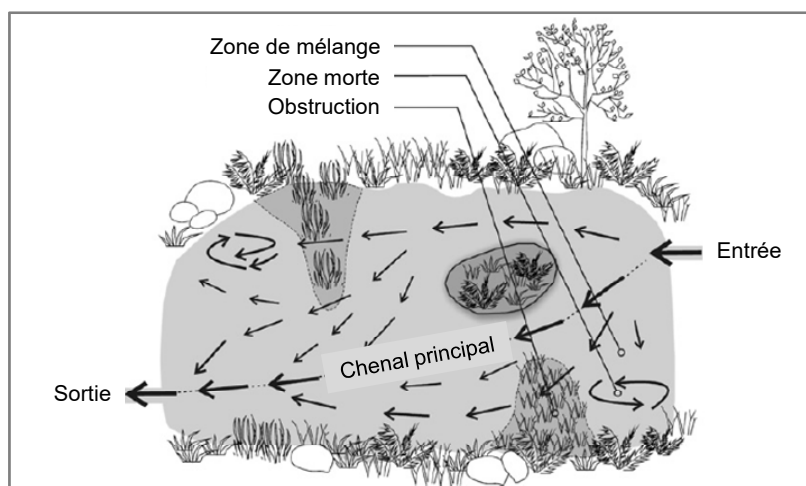


Figure A-9: Schéma du transport de l'eau dans la ZTVA et localisation des différentes zones hydrauliques (chenal principal, zone de mélange, zone morte – d'après (Su *et al.* 2009).

A - III. 2. 2. a Morphologie des zones humides

Plusieurs facteurs morphologiques sont décrits comme influençant l'uniformité du flux : (i) la présence d'obstacles (Chang *et al.* 2016; Shih *et al.* 2017), (ii) le ratio longueur/largeur de la ZTVA (ratio L/l) (Thackston *et al.* 1987; Su *et al.* 2009) et (iii) la configuration des emplacements d'entrée et sortie d'eau (Wang *et al.* 2014; Zounemat-Kermani *et al.* 2015). La plupart de ces études ont montré l'influence de ces paramètres sur la performance hydraulique de la ZTVA ; certains auteurs montrent l'influence sur l'épuration de l'azote ou les phosphates (Guo *et al.* 2017) mais peu d'études ont été réalisées en lien avec l'épuration des pesticides (Blankenberg *et al.* 2007; Vallée *et al.* 2015b).

L'étude menée par Su *et al.* (2009) a permis de modéliser (modèle à deux dimensions–TABS-2) l'influence de ces trois paramètres sur l'efficacité hydraulique. Les différentes simulations réalisées ont porté sur la comparaison de neuf ratios L/l, de 3 configurations entrée/sortie, et de 9 configurations d'obstacles (Figure A-10). Cette étude montre que les obstacles sont le premier paramètre influençant la performance hydraulique, puis le ratio L/l et enfin la configuration entrée/sortie. Il ressort que le flux d'eau est d'autant plus uniforme que le ratio L/l est grand. Cependant la performance hydraulique semble maximale pour un ratio L/l égal à 5 (cas 1F dans cette publication), et considérée comme bonne pour un ratio L/l supérieur à 1,9 (cas 1D). De plus, certains auteurs ont rapporté que la performance hydraulique restait inchangée au-delà d'un ratio L/l de 10 (Thackston *et al.* 1987), et qu'un ratio de 2 était au minimum requis (Guo *et al.* 2017). Ainsi, selon les possibilités d'aménagement des ZTVA sur le terrain, il serait préconisé de construire une ZTVA avec un ratio L/l compris entre 2 et 10.

La configuration entrée/sortie va conditionner le chemin de l'eau dans la ZTVA, et notamment la localisation des zones mortes. L'étude de Su *et al.* (2009) a montré qu'une entrée uniforme sur l'ensemble de la largeur de la ZTVA était la plus adaptée (Figure A-10), de même qu'une entrée au centre de la ZTVA. La pire configuration entrée/sortie est celle où l'entrée et la sortie sont situées dans

les coins, entraînant des zones mortes de taille importante au niveau des coins opposés à l'entrée et la sortie. Ces résultats sont en accord avec ceux d'autres auteurs (Persson *et al.* 1999; Wang *et al.* 2014; Guo *et al.* 2017). D'autre part, il est aussi préconisé de construire des ZTVA de forme ellipsoïde plutôt que rectangulaire afin de réduire les aires de zones mortes dans les coins (Zounemat-Kermani *et al.* 2015).

Enfin, la présence d'obstacles va permettre de limiter la vitesse de l'eau dans la ZTVA et permettra de réduire le pourcentage de zones isolées en forçant le passage de l'eau dans certaines zones. Il ressort que les obstacles avec une largeur importante (cas 3D, 3F, 3G, 3I, 3J sur la Figure A-10) sont les plus efficaces pour améliorer l'uniformité du flux (Su *et al.* 2009; Shih *et al.* 2017). De plus, d'autres études préconisent de mettre en place au moins 2 obstacles dans la ZTVA (Shih *et al.* 2017; Khan *et al.* 2017), et de préférence des obstacles émergés plutôt qu'immergés qui seraient moins efficaces (Shih *et al.* 2016). Dans le cas où des bottes de paille sont utilisées comme obstacles afin de ralentir la vitesse de l'eau, il ressort que l'épuration des pesticides est améliorée du fait de leur adsorption sur la paille (Blankenberg *et al.* 2007; Vallée *et al.* 2015b). Les bottes de paille permettent donc de jouer un double rôle en réduisant le flux d'une part, et en augmentant les surfaces disponibles à l'adsorption d'autre part.

Par ailleurs, le dimensionnement de la ZTVA doit aussi être conditionné par la taille de la parcelle émettrice (ratio ZTVA/parcelle). Il a été montré que les MES étaient épurées à hauteur de 43-72 % pour un ratio de 5 % contre une épuration de -7 à 5 % pour un ratio de 0,5 % (Koskiaho 2003). De plus, pour une épuration d'au minimum 50 % des pesticides dans les eaux, un ratio de 1 % est préconisé (Tournebize *et al.* 2017).

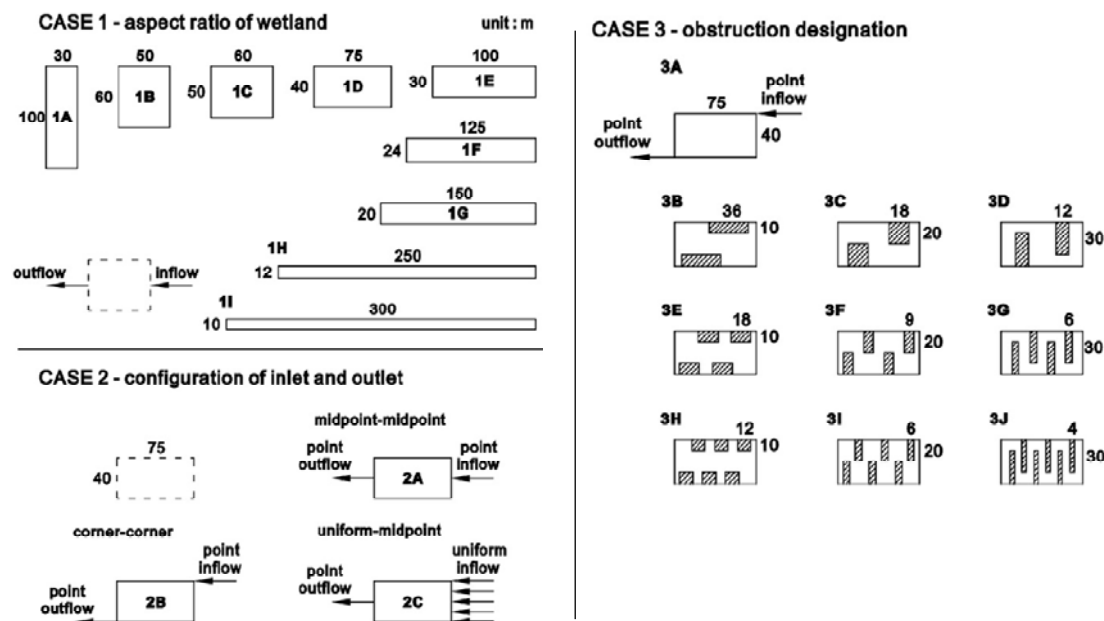


Figure A-10: Détails des différents cas étudiés par l'étude de Su *et al.* (2009) concernant : le ratio longueur/largeur de la ZTVA (case 1), la configuration entrée/sortie de l'eau dans la ZTVA (case 2) et les différentes configurations des obstacles dans la ZTVA (case 3).

A - III. 2. 2. b Paramètres hydrauliques

Dans la littérature, le TRH est considéré comme le principal paramètre influençant l'efficacité des ZTVA (Stehle *et al.* 2011). La plupart des études de terrain traitent de l'influence du TRH sur l'épuration des nitrates ou des phosphates et rarement sur les pesticides. Ainsi, il ressort que l'épuration des nitrates et phosphates est d'autant plus importante que le TRH est long (Herrera-Cárdenas *et al.* 2016; Muñoz *et al.* 2016). En effet, un long TRH permettra aux processus de rétention et transformation de se mettre en place. A l'inverse aucune relation claire n'a pu être établie entre le TRH et l'épuration des pesticides (Budd 2011; Maillard et Imfeld 2014; Vallée *et al.* 2015b), probablement du fait que le TRH est court sur le terrain, limitant les interactions pesticides/matrices. D'autres paramètres semblent donc entrer en jeu dans la capacité d'épuration des ZTVA. Le débit ainsi que la hauteur d'eau pourraient jouer un rôle dans la capacité des ZTVA à épurer les pesticides. En effet, le TRH, calculé comme étant le ratio volume/débit, va varier en fonction du débit entrant et du volume de la ZTVA, qui est lui-même fonction de la hauteur d'eau.

Les études évaluant l'influence du débit ou de la hauteur d'eau sur l'efficacité des ZTVA portent généralement sur l'impact d'un seul des deux paramètres sur l'efficacité hydraulique (λ , sans unité), paramètre défini par Persson *et al.*(1999), et plus rarement sur l'épuration des pesticides. L'efficacité hydraulique est un paramètre permettant d'évaluer la performance hydraulique de ZTVA de morphologie différente notamment et exprimée par l'équation 1 (Eq. 1) :

$$\lambda = t_{\theta}(1 - \sigma_{\theta}^2) \quad (\text{Eq. 1})$$

avec t_{θ} le TRH normalisé (TRH moyen calculé $t_{\text{mean}}/\text{TRH théorique } t_n$), tel que t_n est calculé par le ratio volume/débit,

avec σ_{θ}^2 la variance normalisée et calculée comme suit (Eq. 2) :

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{t_n^2} \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec σ^2 la variance calculée d'après l'exploitation des courbes de traçage (Eq. 3) :

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t_{\text{mean}} - t)^2 E(t) dt}{\int_0^{\infty} E(t) dt} \quad (\text{Eq. 3})$$

L'efficacité hydraulique est classée en 3 groupes : efficacité hydraulique bonne ($\lambda > 0,75$), efficacité hydraulique satisfaisante ($0,5 < \lambda < 0,75$) et efficacité hydraulique faible ($\lambda < 0,5$) (Chang *et al.* 2016).

Plusieurs auteurs ont montré que le débit n'influait pas significativement l'efficacité hydraulique des ZTVA (Holland *et al.* 2004; Bodin et Persson 2012) ou encore l'épuration de 7 pesticides (Franco et Matamoros 2016) ; d'autres en revanche ont mis en évidence que l'efficacité hydraulique était d'autant plus importante que le débit était important (Shih *et al.* 2017). Ces résultats contradictoires peuvent s'expliquer par le fait que les débits choisis variaient du simple ou double dans les 3 premières études (comparaison de 1,2 et 3,2 L/s, 40 et 100 mm/j et 1 et 2 cm/h, respectivement) alors qu'ils variaient d'un facteur 10 dans l'étude de Shih *et al.* (2017) (de 0,001 à 0,01 m³/s). Concernant l'épuration des MES, elle semble d'autant plus importante que le débit est faible (Koskiahho 2003; He et Marsalek 2013; Baker *et al.* 2016). De plus, un fort débit favorisera la remise en suspension des particules, limitant ainsi l'efficacité de la ZTVA.

Concernant l'influence de la hauteur d'eau sur l'efficacité hydraulique, toutes les études montrent que l'efficacité hydraulique est d'autant plus grande que la hauteur d'eau est petite (Holland *et al.* 2004; Liu *et al.* 2016; Shih *et al.* 2017).

Toutes ces études de terrain ont étudié l'influence de certains paramètres hydrauliques (TRH, débit, hauteur d'eau) sur l'efficacité des ZTVA en les étudiant séparément les uns des autres. En effet, lorsque les études portaient sur l'influence du débit, la hauteur d'eau était maintenue à un certain niveau et lorsque les études portaient sur l'influence de la hauteur d'eau, le débit était maintenu à un seuil donné. Or, sur le terrain et dans le cas d'une ZTVA à écoulement de surface, tous ces paramètres sont étroitement liés les uns aux autres. En effet la hauteur d'eau, ainsi que le TRH vont varier en fonction du débit entrant : par exemple pour un plus fort débit, la hauteur d'eau sera plus grande et le TRH plus court, et inversement.

A - III. 3 Efficacité des zones tampons

De nombreuses études de terrain, d'une durée variable, traitent de la capacité des ZTVA à épurer les pesticides dans la phase dissoute, et dans une moindre mesure dans la phase particulaire (Tableau A-1). Dans ces études, les efficacités d'épuration ont été calculées en faisant un bilan des flux entrants et sortants, mettant en évidence les efficacités réelles mesurées sur le terrain, sans pour autant quantifier les processus mis en jeu. Les pourcentages d'épuration des pesticides rapportés sont très variables sur l'ensemble des études répertoriées, variant de -618 % à 100 % (Tableau A-1). Cette importante variation peut s'expliquer de différentes manières : les propriétés physico-chimiques contrastées des pesticides, le TRH moyen mesuré lors de ces études, la nature de la contamination (artificielle ou naturelle) (Stehle *et al.* 2011) et la durée de l'étude ainsi que la fréquence d'échantillonnage.

Les études réalisées en conditions de contamination artificielle et de courte durée (de 5 h à 4 mois) ont rapporté de fortes efficacités d'épuration des pesticides, variant de 41 à 100 % (Tableau A-1) (Anderson *et al.* 2011, Schulz *et al.* 2003b, Budd *et al.* 2009, Pappalardo *et al.* 2016). En comparaison, les études faites en conditions de contamination naturelle et également de courtes durées indiquent des efficacités variant de 10 à 90 % pour 4 pesticides, avec une moyenne aux alentours de 50 % d'épuration (Matamoros *et al.* 2008 et Matamoros et Salvadó, 2012). Ainsi, ces études ne sont pas complètement représentatives de l'efficacité réelle des ZTVA du fait d'une part d'une contamination artificielle centrée sur 1, 2 ou 5 pesticides différents à une concentration donnée, alors que plus de 10 pesticides sont généralement mesurés in-situ et à des concentrations différentes et variables dans le temps. D'autre part la durée de l'expérience est trop courte ce qui ne permet pas de prendre en compte les variations temporelles de l'hydraulique des ZTVA. Ces études permettent donc de comprendre à court terme les mécanismes d'épuration de certains pesticides au sein des ZTVA.

A l'inverse, les études de terrain réalisées sur de longues durées (de 5 mois à 2 ans) vont permettre de prendre en compte les variations temporelles de l'hydraulique (débit et TRH), et les variations plutôt saisonnières telles que la température, les précipitations, les concentrations entrantes en pesticides en lien avec leur application (automne ou printemps en France).

En ce qui concerne les pesticides présents dans la phase dissoute, pour lesquels les efficacités d'épuration varient de -618 à 100 % selon les molécules, il s'avère que quelle que soit la molécule, l'efficacité des ZTVA est nettement supérieure dans les études de Maillard et Imfeld (2014) et de Gaillard *et al.* (2016) (efficacité moyenne de 80 %) que dans l'étude de Vallée *et al.* (2015a) (efficacité moyenne de -50 % et 14 %). Ceci peut s'expliquer par le TRH très différent, pouvant varier de 3 à 169 jours pour les deux premières études mentionnées et de 30 min à 17 jours pour l'étude de Vallée *et al.* (2015a) (Figure A-11). Bien que l'influence du TRH semble évidente en comparant ces

études entre elles, les analyses statistiques réalisées par les auteurs, pour un site donné, n'ont pas permis d'établir de lien clair entre le TRH et les efficacités mesurées. En effet, sur le terrain, les débits vont constamment fluctuer en fonction des précipitations et de la saturation en eau du sol dans le cas du drainage, impliquant des fluctuations du TRH dans la ZTVA. Cependant, dans le cas d'étude en conditions contrôlées et de courte durée, l'influence du TRH a été mise en évidence par Margoum *et al.* (2003) : pour un TRH de 7 min, l'efficacité était nulle pour le diflufenicanil, le diuron et l'isoproturon, alors que pour un TRH de 5 h, l'efficacité était de 70 %, 34 % et 39 %, respectivement pour les 3 molécules. En effet, dans les études en conditions contrôlées, le débit est maintenu et contrôlé, impliquant que le TRH soit constant sur la durée de l'étude, et facilitant les interprétations.

En ce qui concerne les pesticides véhiculés sur la phase particulaire (i.e. adsorbés sur les MES), leur épuration varie de 75 à 100 % (12 pesticides) dans le cas des 2 études présentes dans le Tableau A-2. Peu d'études ayant rapporté les teneurs en pesticides dans la phase particulaire (Schulz and Peall 2001; Maillard and Imfeld 2014), il est difficile de conclure quant à l'influence de paramètres sur l'épuration des pesticides sous forme particulaire. Mangangka *et al.*(2013) ont cependant mis en évidence que la rétention des MES était d'autant plus importante que le TRH était long. De plus, les études traitant de la rétention des MES (sans mesure de pesticides dessus) ont montré que le type de ZTVA influençait leur rétention: les MES seraient d'autant plus retenues par les ZTVA à écoulement de subsurface horizontale (30-96 %) (Braskerud et Haarstad 2003; Browning et Greenway 2003; Ávila *et al.* 2016) que par les ZTVA à écoulement de surface libre (15-92 %) (Schulz *et al.* 2001; Mangangka *et al.* 2013). En effet, les ZTVA à écoulement de surface libre seront susceptibles de remettre en suspension les MES précédemment sédimentées qui seront alors rejetées à la rivière, limitant de fait l'efficacité des ZTVA à épurer les pesticides sous forme particulaire. Ce phénomène de remobilisation est également visible pour les pesticides sous forme dissoute, préalablement adsorbés sur le sédiment, et qui pourront être remobilisés du sédiment vers la phase aqueuse des ZTVA, expliquant les efficacités négatives mesurées (Stehle *et al.* 2011; Vallée *et al.* 2015b). Cette remobilisation est due à la réversibilité des processus de rétention tels que l'adsorption et la sédimentation. Les ZTVA peuvent donc jouer un double rôle de puits (rétention) et source de pesticides (remobilisation/resuspension) (Maillard et Imfeld 2014; Tournebize *et al.* 2017).

Au-delà de la rétention des pesticides, il est donc nécessaire que ceux-ci soient aussi dégradés, ce qui limiterait leur éventuelle remobilisation. Maillard et Imfeld (2014) ont montré que le processus de dégradation était plus important en été qu'au printemps, en raison (i) des conditions anoxiques de la ZTVA en été, (ii) des hautes températures qui favorisent l'activité des micro-organismes et (iii) de la végétation importante qui favorise la dégradation via la rhizosphère.

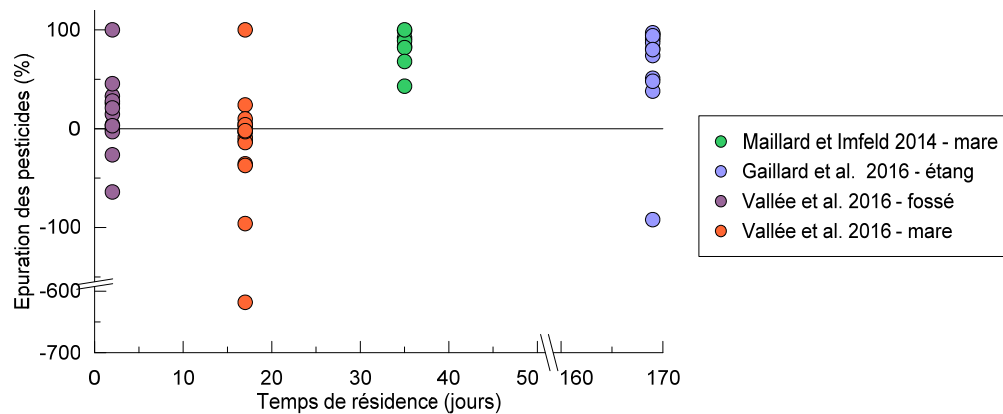


Figure A-11: Pourcentage d'épuration des pesticides mesuré dans 4 ZTVA en fonction du temps de résidence hydraulique maximale mesurée (TRH).

Chaque point correspond à un pesticide analysé au cours de ces études.

Tableau A-1: Etudes traitant de l'épuration des pesticides sous forme dissoute au sein d'une ZTVA en conditions de terrain.

Publication	Localisation	Type de ZTVA	Forme ZTVA	Transfert polluants	Type de contamination	Durée de l'étude / Fréquence échantillonnage	Phase analysée (dissoute ou dissous+particulaire)	Dimensions ZTVA	Surface ZTVA (m²)	Surface parcelle (ha)	Ratio surface ZTVA/parcelle (%)	Pesticides (épuration moyenne en %)	TRH évalué
ETUDES COURTE DUREE : influence du type de contamination													
Schulz et al. 2003	Loirens River, Afrique du Sud	Surface libre	Mare	Affluent rivière	Artificielle	10 jours : prelevement ponctuel	non précisé	36 x 134 m	4400	43	0,01	azinphos-methyl (41 à 77)	27 h
Budd et al. 2009	Stanislaus County, California, USA	Surface libre	Bassin sédimentation + 2 mares	Ruissellement	Artificielle	4 mois : prelevement composite collecté tous les 10j	dissous+TSS (extraction)	450 m et 720 m	23000 et 25000	450	0,005 et 0,006	bifenthrin (69 et 84), λ-cyhalothrin (71 et 90), cypermethrine (52 et 64), esfenvalerate (87 et 77), permethrin (90 et 94)	18 h
Anderson et al. 2011	Salinas Valley, California, USA	Surface libre	Fossé + bassin de sédimentation	Ruissellement	Artificielle	7 jours : prelevement quotidien	non précisé	1,25 x 300 m (3,25 m large en haut)	375	48	0,0008	diazinon (100), chlorpyrifos (98)	-
Pappalardo et al. 2016	Experimental Farm of Padova University, Po Valley, Italie	Surface libre	-	Ruissellement	Artificielle	simulation pendant 5h	dissous (filtration)	200 m long	-	6	-	terbutylazine et S-metolachlore (98-99)	1-2h avant infiltration
Matamoros et al. 2008	Granollers, Espagne	Surface libre	Mare	Eaux usées (industrielles et domestiques)	Naturelle	1 semaine, 2 fois : prelevement quotidien	dissous (filtration)	-	10000	-	-	terbutylazine (<50%), macroprop et MCPA (80-90)	1 mois
Matamoros et Salvado. 2012	Empuriabrava, Espagne	Surface libre	2 mares	Rivière	Naturelle	1 semaine, 4 fois : prelevement quotidien	dissous (filtration)	-	20000 et 45000	-	-	terbutrine (52 à 73), diazinon (10 à 82)	4 j et 8,5 j
ETUDE COURTE DUREE : influence du TRH													
Margoum et al. 2003	La Jaillière, France	Surface libre	Fossé	Ruissellement/Drainage	Artificielle	3 h : prelevement 5 min		0,7-1,3 x 100 m	100	-	-	diflufenicanil, diuron, isoproturon (0)	7 min
	La Jaillière, France	Surface libre	Fossé	Ruissellement/Drainage	Artificielle	3 h : prelevement 5 min	dissous+TSS (extraction)	0,3-0,65 x 100 m	50	-	-	diflufenicanil (17), diuron (6), isoproturon (<1)	16 min
	La Jaillière, France	Surface libre	Fossé	Ruissellement/Drainage	Artificielle	3 h : prelevement 5 min		0,3-0,5 x 50 m	20	-	-	diflufenicanil (23), diuron (0), isoproturon (0)	16 min
	La Jaillière, France	Surface libre	Fossé	Ruissellement/Drainage	Artificielle	3 h : prelevement 5 min		1,3-2,6 x 300 m	600	-	-	diflufenicanil (70), diuron (39), isoproturon (34)	5 h
ETUDES LONGUE DUREE : influence du TRH													
Braskerud et Haarstad 2003	Grautholen, Norvège	Surface libre et sub-surface horizontale	Bassin sédimentation + 3 fossés + 3 mares	Ruissellement	Artificielle	1 an	dissous+TSS (extraction)	100 m	840	22	0,004	propachlore (14-67), metribuzin (19-40), linuron (3-30), metamitron (7-58), metalaxyl (-11-41), propiconazole (13-25), fenpropimorphe (10-36), macroprop (23), dicamba (3), MCPA (27), diclorprop (35), bentazone (2), fluoxypyr (-2)	-
Blankenberg et al. 2007	Lierdammen, Norvège	Surface libre et sub-surface horizontale	Bassin sédimentation + 8 fossés	Ruissellement	Artificielle	5 mois, 2 années de suite : prelevement composite bimensuel	dissous+TSS (extraction)	3 x 40 m	1200	0,018	6,7	metalaxyl (14-23), metamitron (28-42), metribuzin (11-19), propachlor (32-37), linuron (26-56), fenpropimorphe (27-50)	-
Maillard et Imfeld. 2014	Roufach, Alsace, France	Surface libre + filtre gravier	Mare	Ruissellement	Naturelle	6 mois : prelevement composite hebdomadaire	dissous et TSS distinct	-	319	42,7	0,0007	glyphosate (99), AMPA (83), tetraconazole (92), spiroxamine (89), pyrimethanil (43), cyazofamid (100), metalaxyl (82), krexoxim-methyl (68)	3 à 35 j
Vallée et al. 2015	Ollainville, Lorraine, France	Surface libre	Mare	Drainage	Naturelle	2 ans : prelevement composite hebdomadaire	dissous (centrifugation)	11 x 15,5 x 20,5 m	110	9	0,001	boscalide (-12,1-5,3), chlortoluron (-96,1-23,8), mesosulfuron-methyl (-8,6), metsulfuron-methyl (9,9), clopyralid (-35,5), cyproconazole (-2,7-1,9), 2,4-MCPA (-618,5-100), propiconazole (4), glyphosate (-37,2), AMPA (-14,1), OH-Atrazine (-3,1/-1,7)	5,6 à 415 h
	Jallaucourt, Lorraine, France	Surface libre	Fossé + botte de paille	Drainage	Naturelle	2 ans : prelevement composite hebdomadaire	dissous (centrifugation)	6,3 x 13 m	80	5	0,0016	propyzamide (100), boscalid (0,3-33,1), diflufenicanil (45,5), isoproturon (-26,4), mesosulfuron-methyl (-2,9), metsulfuron-methyl (25,6), clopyralid (3,9), cyproconazole (14,7), 2,4-MCPA (-67), propiconazole (28), epoxiconazole (2,9), OH-Atrazine (21,1)	0,25 à 55 h
Gaillard et al. 2016	Lorraine, France	Surface libre	Mare tête de bassin versant	Rivière	Naturelle	1 an : prelevement composite bimensuel	dissous (centrifugation)	-	1100 / 31600 / 4400	63,9 / 345,3 / 86,2	0,002 / 0,009 / 0,005	bentazone (81), boscalide (74), clomazone (92), dimetachlore (96), flufenacet (51), fluoxypyr (95), isoproturon (-92), MCPA (38-97), metazachlore (90), metolachlore (87), napropamide (94), prosoflocarb (48), tebuconazole (80)	37 à 169 j

Tableau A-2: Etudes traitant de l'épuration des pesticides en phase particulière et des MES au sein d'une ZTVA en conditions de terrain.

Publication	Localisation	Type de ZTVA	Forme ZTVA	Transfert polluants	Type de contamination	Durée de l'étude / Fréquence échantillonnage	Dimensions ZTVA	Surface ZTVA (m²)	Surface parcelle (ha)	Ratio surface ZTVA/parcelle (%)	Pesticides (épuration moyenne en %)	TRH évalué
Epuration des pesticides sur phase												
Maillard et Imfeld. 2014	Roufach, Alsace, France	Surface libre + filtre gravier	Mare	Ruissellement	Naturelle	6 mois : prelevement composite hebdomadaire	-	319	42,7	0,0007	dithiocarbamate (100), difenoconazole (95), cyprodinil (98), fludioxonil (88), glyphosate (98), AMPA (92), tetraconazole (98), spiroxamine (97), pyrimethanil (75)	3 à 35 j
Schulz et Peall 2001	Lourens River, Afrique du Sud	Surface libre	Mare	Affluent rivière	Naturelle	6 mois	36 x 134 m	4400	43	0,01	azinphos-methyl, chlorpyrifos et prothiofos (100)	-
Epuration des MES												
Schulz et al. 2001	Lourens River, Afrique du Sud	Surface libre	Mare	Affluent rivière	Naturelle	6 mois	36 x 134 m	4400	43	0,01	MES (15)	27 h
Browning et Greenway. 2003	Brisbane, Australie	Sub-surface horizontale	4 mares	Eaux usées	Naturelle	1 an : prelevement composite bimensuel	4 x 26 m	-	-	-	MES (76-87)	-
Braskerud et Haarstad 2003	Grautholen, Norvège	Surface libre et sub-surface horizontale	Bassin sédimentation + 3 fossés + 3 mares	Ruissellement	Artificielle	1 an	100 m	840	22	0,004	MES (40-46)	-
Mangangka et al. 2013	Coomera Waters, Gold Coast, Australie	Surface libre	Mare	Ruissellement	Naturelle	11 événements de quelques jours (pas indiqué)	-	1267	6,15	0,02	MES (de 7 à 92)	1,9 à 4,4 j
Avila et al. 2016	Universitat Politècnica de Catalunya-BarcelonaTech, Espagne	Bassin décantation (BD) + succession sub-surface horizontale (HF) et vertical (VF) et surface libre (SF)	Mare	Eaux usées	Naturelle	1 an : prelevement ponctuel 1 fois par semaine	BD (0,44 Ø x 1,7 m H), VF (1 x 1,3 m), HF (1 x 2 m), SF (1 x 2 m)	-	-	-	MES (BD-30 puis avec VF-83 puis avec HF/SF-96)	21 h

A - IV But et objectifs de la thèse

A - IV. 1 Bilan de l'état de l'art

Cette synthèse bibliographique a montré l'importance de la problématique de la contamination des eaux de surface par les pesticides issus des eaux de drainage agricole en Lorraine. Face à cette problématique, des ZTVA ont été mises en place comme outil pour limiter la contamination des eaux de surface par les eaux de drainage agricole, généralement chargées en pesticides. La plupart des études de terrain ont été réalisées en considérant la ZTVA comme une « boîte noire », c'est-à-dire que seules les efficacités d'épuration des pesticides (calculées comme étant la différence entre l'entrée et la sortie) ont été mesurées sans quantifier les différents processus mis en jeu et les facteurs responsables de la variation de l'efficacité. Ces études de terrain n'ont pas pu mettre en évidence de lien clair entre l'efficacité d'épuration des pesticides avec leurs propriétés physico-chimiques ou encore avec le temps de résidence de l'eau (TRH) dans les ZTVA. Cependant, ces liens ont été soulignés dans les études en laboratoire et en conditions contrôlées, où un seul des paramètres influençant l'efficacité était testé (TRH, débit ou hauteur d'eau en général), et pour lesquels les résultats sont parfois contradictoires selon les études. La difficulté d'établir des relations dans les études de terrain peut être due à la surimposition des facteurs susceptibles d'influencer l'efficacité des ZTVA tels que (i) les facteurs environnementaux (température, précipitations, chimie de l'eau), (ii) les variations temporelles de l'hydraulique (débit, volume d'eau entrant, TRH), (iii) les propriétés des pesticides, et (iv) l'association des processus de rétention/remobilisation et de transformation des pesticides dans la ZTVA. Ainsi, en raison des nombreux paramètres pouvant entrer en jeu dans l'efficacité des ZTVA à réduire les teneurs en pesticide dans les eaux de drainage, il semble difficile d'établir des relations sur le terrain, surtout si les paramètres à évaluer ne sont pas très contrastés (i.e. un TRH pouvant varier de 1 h à 3 h). De plus, la majorité de ces études de terrain ou au laboratoire traitent uniquement de l'efficacité d'épuration des pesticides sous forme dissoute, et peu d'études ont tenté d'établir un bilan complet en prenant en compte les pesticides arrivant sous forme dissoute et particulaire. En effet, les processus responsables du transfert et de l'épuration des pesticides sous forme dissoute ne sont pas forcément les mêmes que ceux concernant les pesticides sous forme particulaire. De plus, le transport de l'eau dans les ZTVA n'est généralement pas homogène, induisant la présence de zones isolées (telles que des zones mortes). Ainsi, cette hétérogénéité pourrait influencer aussi bien le transport et la dissipation des pesticides sous forme dissoute que sous forme particulaire dans les ZTVA. Enfin, de nombreuses études ont suivi la dissipation des pesticides dans la phase aqueuse et aussi dans les sédiments, cependant, les métabolites issus de la dégradation des pesticides ont rarement été suivis dans ces systèmes, excepté les métabolites de l'atrazine (désisopropylatrazine (DIA), diéthylatrazine (DEA), 2-hydroxy-atrazine) ou du glyphosate (AMPA). En effet, ces métabolites peuvent être issus de

la dégradation des pesticides sur la parcelle et être quantifiés en entrée et sortie de la ZTVA, et/ou être issus de la dégradation des pesticides au sein des ZTVA et être quantifiés uniquement en sortie de la ZTVA.

La synthèse bibliographique reflète d'une part certaines limites des approches couramment utilisées pour évaluer l'efficacité des ZTVA à réduire les teneurs en pesticides et comprendre leur fonctionnement, notamment :

- (i) L'évaluation de l'efficacité d'épuration des pesticides uniquement dans la phase dissoute au sein des ZTVA sur le terrain, sans tenir compte de la phase particulaire
- (ii) Le manque d'informations concernant le devenir des métabolites présents dans la phase dissoute, au sein des ZTVA (épuration, production, etc)
- (iii) L'évaluation de l'influence d'un seul paramètre hydraulique sur l'efficacité en mésocosme alors que sur le terrain tous ces paramètres varient simultanément (débit, hauteur d'eau, TRH).

D'autre part, la synthèse bibliographique reflète certaines lacunes scientifiques concernant l'influence de la variation temporelle du fonctionnement hydraulique sur l'efficacité des ZTVA, et notamment le rôle des différentes zones hydrauliques régnant au sein des ZTVA sur la dissipation des pesticides.

Ce travail de thèse a donc pour but d'évaluer l'influence des paramètres hydrauliques sur la capacité des ZTVA à épurer les pesticides et métabolites dans les phases dissoute et particulaire. L'un des pré-requis pour répondre à cette problématique est de comprendre l'hydrodynamique des ZTVA. Au-delà de la thèse, le but du projet est de pouvoir proposer des pistes d'amélioration sur le design des ZTVA afin d'optimiser l'épuration des pesticides.

A - IV. 2 Objectifs de la thèse et Méthodologie suivie

Le principal objectif de cette thèse est d'évaluer l'influence de l'hydrodynamique sur l'efficacité d'épuration des pesticides sous forme dissoute et particulaire au sein des ZTVA. Pour répondre à cette problématique, nous avons fait le choix d'une approche multi-échelle. Cela permet d'une part d'évaluer l'influence d'un paramètre hydraulique précis sur l'épuration des pesticides au laboratoire en batch et en bacs pilotes (conditions contrôlées autorisant de travailler spécifiquement sur un processus). D'autre part, et en se basant sur les données de laboratoire, on cherchera à évaluer l'influence de paramètres hydrauliques sur l'hydrodynamique et l'efficacité d'épuration sur le terrain (Figure A-12). Ainsi, les expériences de laboratoire permettront d'appréhender et d'expliquer les résultats obtenus sur le terrain.

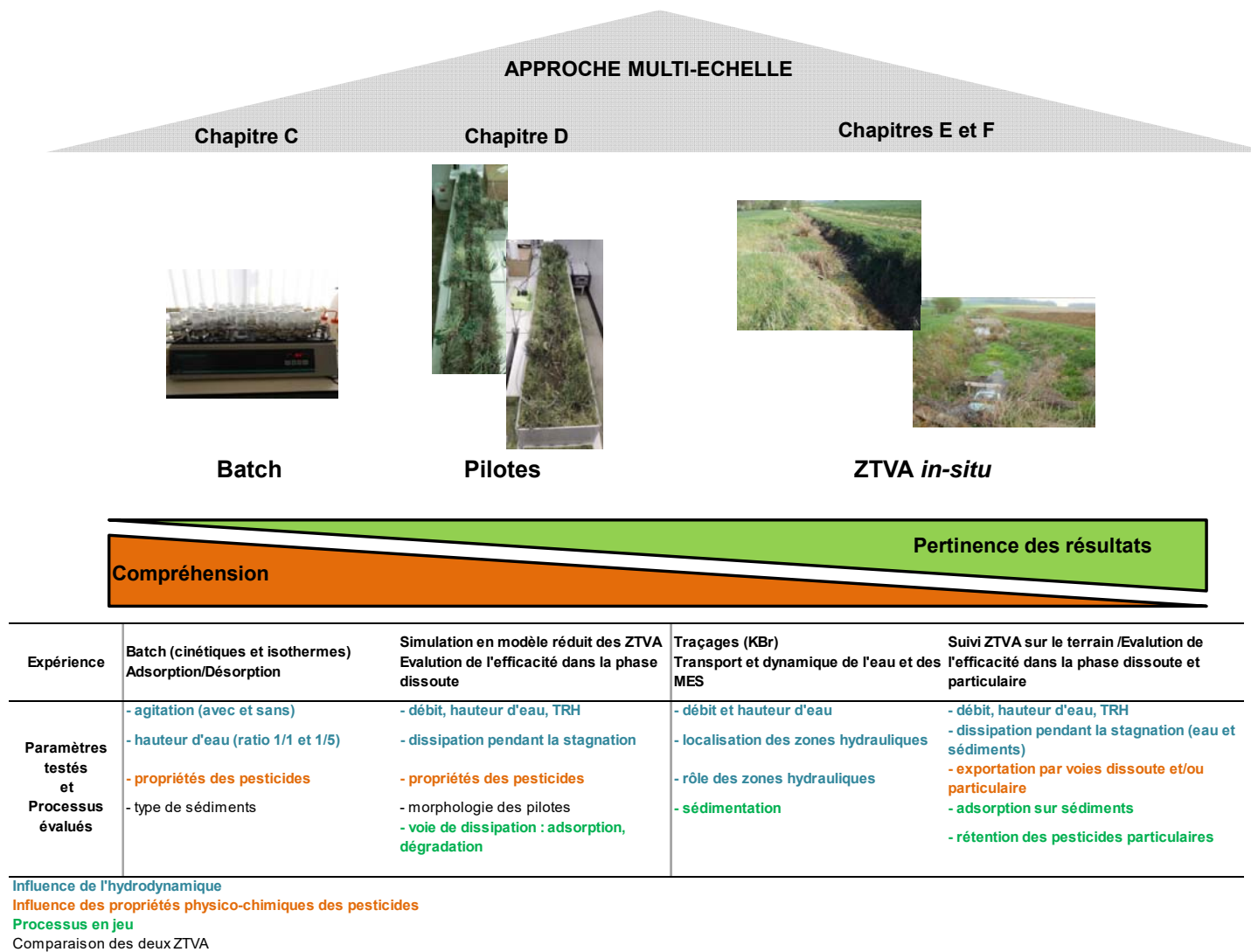


Figure A-12: Résumé graphique de l'approche expérimentale utilisée.

Le travail de thèse s'est donc naturellement axé autour de ces 3 échelles d'étude, conduisant chacune à leurs objectifs respectifs :

- Une expérience en batch au laboratoire a été menée afin de :
 - (i) Déterminer l'influence de la dynamique de l'eau et de la hauteur d'eau sur les vitesses d'adsorption de pesticides aux propriétés physico-chimiques variées et leurs quantités adsorbées.

- Une étude en bacs pilotes a été réalisée dans le but de :
 - (i) Déterminer l'influence de débits contrastés associés à une hauteur d'eau (i.e. les deux fluctuent en même temps) sur la dynamique de l'eau et sur l'épuration des pesticides aux propriétés physico-chimiques variées.

- Les ZTVA ont été suivies sur le terrain pendant 3 ans avec pour objectif d' :
 - (i) Evaluer l'influence de l'hydrodynamique sur le transport de l'eau et des pesticides au sein de 2 ZTVA à la morphologie contrastée (fossé et mare).
 - (ii) Evaluer globalement l'efficacité de ces 2 ZTVA à épurer les pesticides et métabolites sous forme dissoute et particulaire.

Les 4 chapitres de résultats sont destinés à être publiés dans des revues à comité de lecture à l'échelle internationale. Deux d'entre elles sont actuellement soumises, une est en cours de finalisation d'écriture et une est publiée dans le journal *Environmental Science and Pollution Research*. Ainsi, chaque chapitre présentera les publications telles qu'elles ont été publiées ou soumises et un résumé du contexte sera rédigé en amont afin de guider le lecteur au travers de ces chapitres.

Le **Chapitre C** présente les résultats de l'étude en batch, réalisée dans des conditions stagnantes et pseudo-dynamiques puisque les flacons étaient faiblement agités horizontalement. Des cinétiques et isothermes d'adsorption ont été réalisées sur 4 pesticides et 2 sédiments (provenant des deux ZTVA suivies sur le terrain) afin d'évaluer l'influence de la hauteur d'eau (simulée en faisant varier le ratio sol/eau) et de l'agitation sur l'adsorption, processus de rétention dominant au sein des ZTVA. Le **Chapitre D** présente les résultats de l'étude en bacs pilotes où l'exportation de 4 pesticides a été suivie sous différents débits. La production de métabolites pendant les phases de simulation du drainage et de la stagnation a aussi été évaluée. Cette étude a permis de faire le lien entre les ZTVA suivies sur le terrain, et l'expérience de laboratoire en batch puisqu'un facteur dynamique a été ajouté. Le **chapitre E** est relatif à la compréhension générale de l'hydrodynamique des ZTVA suivies sur le terrain, rendue possible à l'aide de plusieurs traçages effectués ponctuellement sur le terrain. Ces tests ont permis d'établir un schéma de l'hydrodynamique au sein des ZTVA et notamment de mettre en évidence des zones court-circuitées, qu'il s'agisse de zones mortes ou de zones de mélange. Le comportement des pesticides et métabolites au sein de ces zones spécifiques a également été évalué

ponctuellement. Cette étude réalisée en parallèle des traçages a soulevé certaines questions nécessitant un suivi des pesticides à un pas de temps plus fin (**Chapitre F**). Dans ce chapitre, la qualité des eaux en entrée et sortie des ZTVA a été suivie hebdomadairement durant les 3 années de thèse. 67 pesticides et 24 métabolites ont été analysés dans la phase dissoute et particulaire, et les concentrations en MES ont également été quantifiées. L'efficacité d'épuration pour chaque polluant quantifié a été évaluée en comparant les flux entrants et sortants des ZTVA. De plus, les teneurs en pesticides ont été suivis au sein des sédiments en fin de saison de drainage et en fin de période de stagnation estivale. Enfin, une **conclusion générale** synthétise les principaux résultats de ces travaux et permet de proposer des perspectives à ces travaux de recherche, notamment pour l'optimisation des ZTVA sur le terrain.

Chapitre B - CARACTERISTIQUES DES ZTVA ET DES MOLECULES SUIVIES

B - I Présentation des ZTVA suivies sur le terrain

B - I. 1 Choix des ZTVA et méthodologie d'évaluation

Afin de répondre aux objectifs définis, deux des neuf ZTVA installées en Lorraine ont été suivies pour ce travail de thèse (Annexe 1). Tout d'abord, après trois années de suivi sur le terrain (de 2011 à 2014), le suivi de quatre des neuf ZTVA a été arrêté pour diverses raisons telles que : le volume drainé dans la ZTVA était trop faible, le suivi des débits était difficile, la ZTVA était trop petite et se bouchait, réduisant mon choix sur cinq ZTVA (Figure B-1). Parmi ces cinq ZTVA, trois d'entre elles étaient des mares (La Bouzule, Haroué, Ville-sur-Illon) et deux des fossés (Avillers-Ste-Croix, Manoncourt-sur-Seille). Le critère majeur était de choisir deux ZTVA à la morphologie distincte (une mare et un fossé), impliquant des différences dans leur fonctionnement hydraulique et leurs conséquences potentielles sur leur capacité épuratoire. Il s'agissait donc de choisir une mare et un fossé. Les ZTVA de Ville-sur-Illon (mare) et de Manoncourt-sur-Seille (fossé) ont donc été choisies pour ce travail de thèse, selon plusieurs critères :

- Leur bon fonctionnement hydrologique (i.e. ZTVA de Avillers-Ste-Croix était parfois ennoyée par le ruisseau adjacent)
- La longueur des chroniques de suivi de terrain disponible (3 ans)
- Les rotations de cultures proches sur les 2 ZTVA (détaillées par la suite), impliquant la présence de pesticides communs dans les eaux de drainage
- Leur simplicité de mise en œuvre et leur capacité à s'intégrer dans les bandes enherbées

Ce dernier critère permettrait de faciliter leur implantation à une plus large échelle que notre étude, surtout concernant le fossé, ou fossé de drainage agricole, puisque ces derniers sont répandus à l'échelle de la France (10% sur le territoire de la SAU, Dollinger *et al.* 2015).

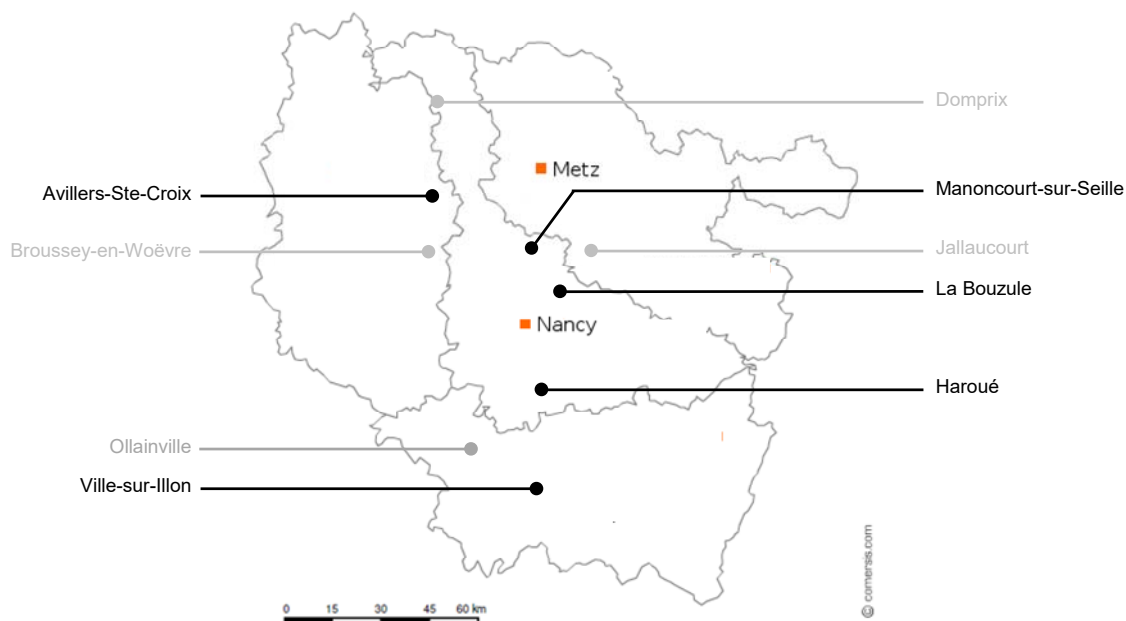


Figure B-1: Localisation des neuf ZTVA mises en place dans la région Lorraine en 2010 et 2011.

Sur le terrain, ces deux ZTVA ont été suivies avec des prélèvements hebdomadaires, bimensuels, et parfois quotidiens des eaux de drainage, associés à des prélèvements annuels des sédiments, avant et après les saisons de drainage 2015/2016 et 2016/2017. Ces échantillons ont été prélevés afin de suivre l'évolution des teneurs en pesticides.

*Les méthodologies concernant les mesures de l'hydrologie des ZTVA (débit, hauteur d'eau, temps de résidence), les prélèvements d'eau et de sédiments, les extractions des pesticides réalisées sur les sédiments et les analyses des pesticides sont décrites en détail dans le « Materials and Methods » des **Chapitres E et F**.*

B - I. 2 Une succession de 3 mares à Ville-sur-Ilon

B - I. 2. 1 Localisation et description de la mare

Localisation de la ZTVA

La succession de 3 mares a été construite dans un pré à l'automne 2011, entre la parcelle drainée, d'une surface de 8 ha, et le ruisseau de la Fosse, qui se jette dans le ruisseau de l'Ilon (Figure B-2) (N 48°19'54.18"/E 6°21'89.03"). La localisation détaillée de la ZTVA sur fond de carte IGN est disponible en Annexe 2. Les drains, d'un diamètre de 10 cm, sont espacés de 12 m chacun et rejoignent un seul collecteur de drains, situé à plus de 800 m en amont de la ZTVA. Cela induit que le collecteur de drains dont l'originalité est d'être percé comme un drain, localisé au niveau du thalweg d'une autre parcelle d'environ 10 ha, est susceptible de récupérer des eaux de ruissellement d'une parcelle d'environ 10 ha. Ce phénomène influencera d'une part (i) les teneurs en pesticides mesurées en entrée de la ZTVA, qui se retrouveront diluées par un apport supplémentaire en eau puisque les volumes d'eau entrants dans la ZTVA seront plus importants que ceux attendus (de 20 à 70 % d'après d'anciennes études portant sur le drainage en Lorraine et sur le même type de sol – Novak et al. 2001; Dousset et al. 2004; Vallée et al. 2015b) ; et d'autre part (ii) la nature des pesticides retrouvés puisque les pratiques culturales ne sont pas les mêmes sur les parcelles drainée et ruisselante. Cependant, le ruissellement ne se fait pas directement dans la ZTVA mais via le collecteur de drains, impliquant l'enregistrement et le monitoring de la totalité des volumes d'eau drainé et ruisselé, ainsi que de l'ensemble des pesticides issus de ces deux parcelles. Finalement, cela ne biaisera pas l'évaluation de l'efficacité de la ZTVA à réduire les teneurs en pesticides entre son entrée et sa sortie.

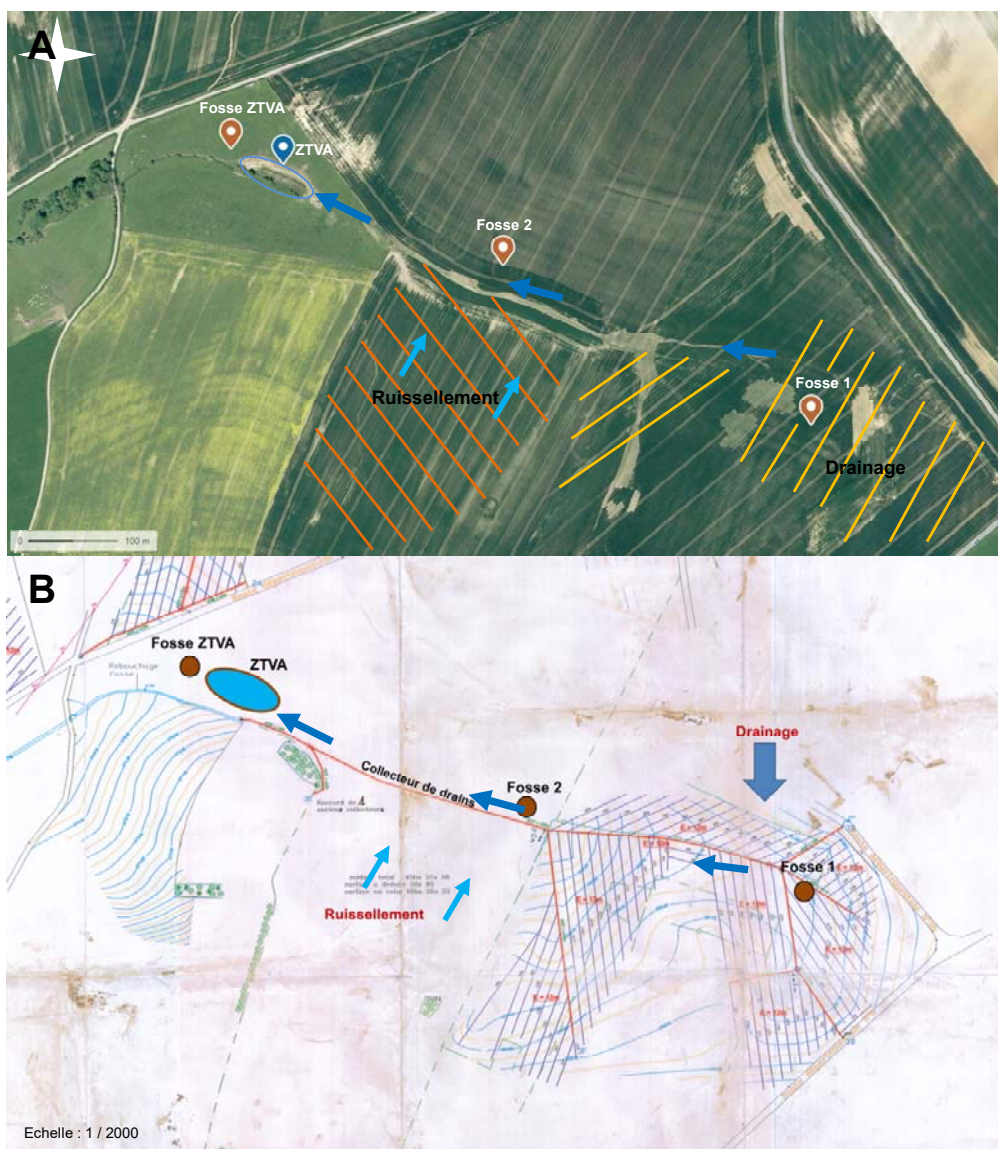


Figure B-2: Localisation de la ZTVA de Ville-sur-Illon, ainsi que des deux fosses pédologiques réalisées sur une orthophoto (A) et sur le plan de drainage de la parcelle (B)

Morphologie et évolution de la ZTVA

La ZTVA se présente comme une succession de 3 mares de 47,8 m de longueur totale pour 4 à 6,5 m de large selon la mare, soit une surface totale d'environ 215 m² (Figure B-3). Les eaux de drainage de 8 ha sont recueillies dans ce dispositif (Figure B-2) ainsi que les eaux de ruissellement d'une parcelle de 12,5 ha. Par conséquent, le ratio SF/SD (surface foncière/surface drainée) est de 26,9 m².ha⁻¹. Ainsi, le ratio ZTVA/parcelle est de 0,27 % en ne prenant en compte que la surface de la parcelle drainée alors qu'il est de 0,12 % en prenant aussi en compte la taille de la parcelle ruisselante (et considérant que la totalité des 12,5 ha de la parcelle ruissèle). Ces ratios sont ainsi nettement en-deçà des 1 % préconisés pour une épuration au sein des ZTVA d'au minimum 50 % des pesticides dans les eaux (Tournebize *et al.* 2017).



Figure B-3: Orthophoto de la ZTVA de Ville-sur-Ilionvue du dessus (Source : Geoportail).

Environ 1 an après son implantation, une végétation hygrophile s'est spontanément développée dans la ZTVA (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et Annexe 3). En 2017, les espèces dominantes étaient : *Typha latifolia*, *Typha angustifolia*, et *Veronica becabunga* présentes dans les mares ; ainsi que *Juncus inflexus*, *Juncus effusus*, *Juncus articulatus*, et *Epilobium hirsutum* pour les espèces présentes en bordure des mares. Il faut noter que l'espèce la plus présente en bordure de la 1^e mare est le saule marsault (*Salix caprea*).



Figure B-4: Evolution de la ZTVA de Ville-sur-Ilion depuis son implantation (2011) jusqu'à la fin de saison de drainage 2016/2017.

Contexte pédologique

Une fosse pédologique a été réalisée dans le pré à quelques mètres de la ZTVA (Figure B-5). Les calcaires du Muschelkalk, situé à une profondeur de 80 cm environ, (Muschelkalk supérieur, Trias moyen) constituent le substratum géologique mais le sol s’est formé à partir de matériaux d’apports tels que des colluvions. En plus de la texture très argileuse, la structure est de plus en plus anguleuse et le sol de plus en plus humide avec la profondeur. En effet, dès 30 cm des petites tâches de couleur rouille apparaissent dans le sol, pour finir sur un horizon C₂ avec l’alternance de tâches bleues et rouilles, caractéristique d’une hydromorphie temporaire. Ce sol peut être qualifié de sol brun, développé sur des colluvions. Une description détaillée du profil est disponible dans la Figure B-5 et les principales propriétés physico-chimiques des horizons sont données dans le

Tableau B-1.

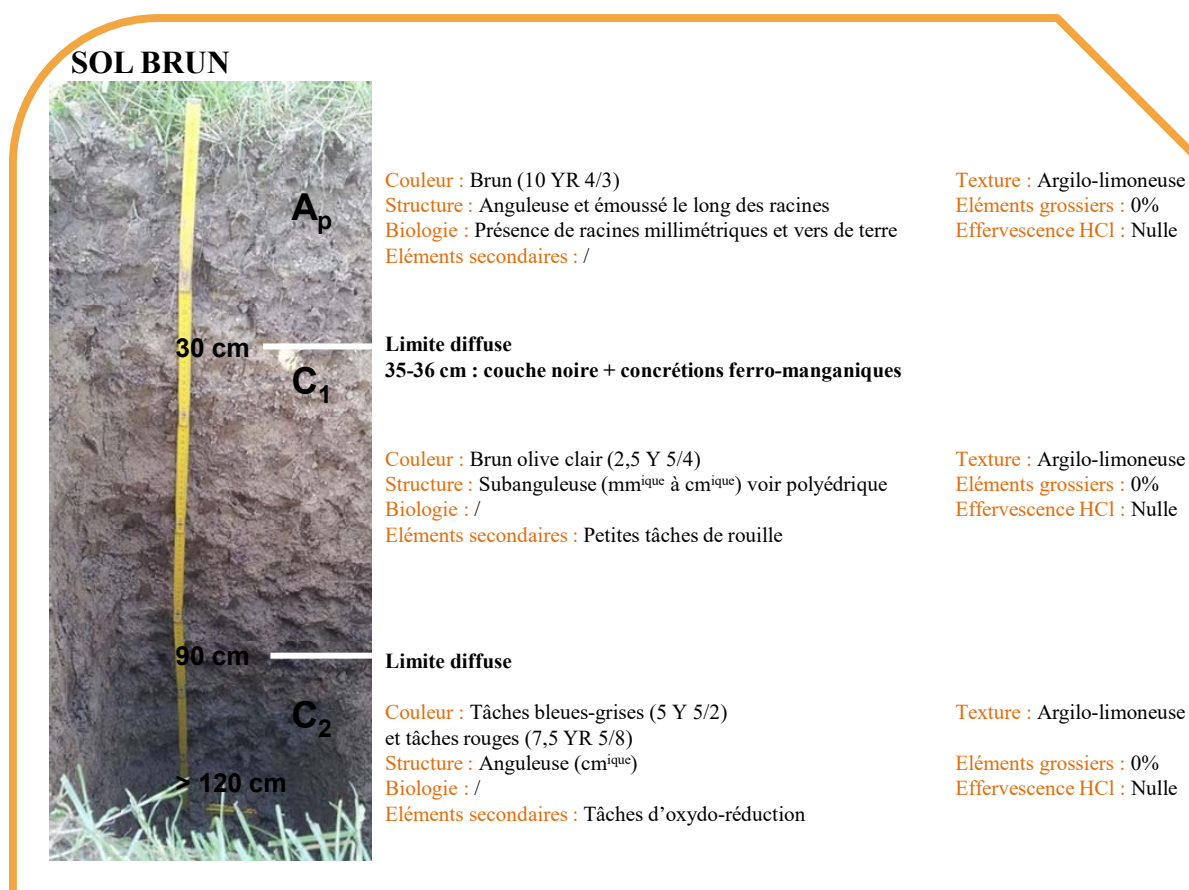


Figure B-5: Profil pédologique du sol de la ZTVA de Ville-sur-Ilion réalisée à proximité de la ZTVA (nommé fosse ZTVA sur la figure B-2).

Tableau B-1: Caractéristiques physico-chimiques des horizons du sol de la ZTVA de Ville-sur-Illon.

	Profondeur (cm)	Argiles	Limons	Sables	Carbone organique	Azote total	Matière organique	Calcaire total	pH	CEC
		g/100 g							(H ₂ O)	(cmol ⁺ .kg ⁻¹)
Horizon A	0-30	49,1	48,3	2,6	3,5	0,34	6,0	1,0	7,8	30,8
Horizon C1	30-90	26,3	68,4	5,3	0,6	0,06	1,0	4,2	8,4	14,9
Horizon C2	90- >120	33,0	61,3	5,7	0,9	0,08	1,5	<0,1	8,0	15,6

Normes utilisées pour la caractérisation physico-chimique du sol : NF X 31-107 (granulométrie), NF ISO 10390 (pH_{ca}), NF ISO 10694 (carbone organiques), NF ISO 13878 (azote total), NF ISO 22036 (fer total), NF ISO 10693 (carbonate de calcium), NF ISO 23470 (capacité d'échange cationique).

B - I. 2. 1 Contexte agro-pédo-climatique de la parcelle drainée

Contexte climatique

Les données climatologiques du site ont été obtenues pour la station de Mirecourt-INRA (localisée à 14,9 km du site) (MétéoFrance). La moyenne sur 30 ans (1970-2010) des précipitations est de 942,4 mm. Les pluies sont généralement minimales en avril (62,1 mm) et maximales en décembre (92,2 mm), et en moyenne les précipitations mensuelles sont de 78 mm (Figure B-6). Les températures moyennes mensuelles varient de 1,6°C (janvier) à 18,6°C (juillet).

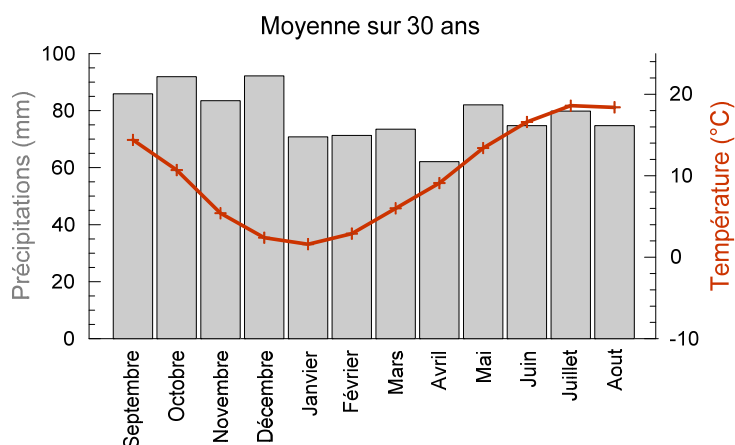


Figure B-6: Moyenne sur 30 ans des précipitations et température mesurées dans une station météorologique proche de Ville-sur-Illon.

Contexte pédologique

En juillet 2015, deux fosses pédologiques ont été creusées au tractopelle au niveau de la parcelle drainée de façon à permettre la caractérisation des sols drainés ; elles sont détaillées en Figure B-7 et Figure B-8. La première fosse, d'une profondeur de 120 cm, a été réalisée en haut de parcelle, au milieu du réseau de drains et la seconde fosse, d'une profondeur de 100 cm, a été réalisée en bas de parcelle au niveau du thalweg, où se situe le collecteur de drain (Figure B-2). Le substrat géologique de la 1^e fosse correspond à la Dolomie de Vittel (>120 cm) (Keuper, Trias supérieur) alors que le substrat géologique de la 2^e fosse correspond au Calcaire du Muschelkalk (Muschelkalk supérieur, Trias moyen). Globalement, les deux sols sont des sols bruns à texture limono-argileuse et de profondeur distincte : plus de 120 cm dans la 1^e fosse et 60 cm pour la 2^e fosse. Leur composition chimique est assez similaire excepté pour le calcium, beaucoup plus présent dans le sol de la 2^e fosse en lien avec la dégradation des calcaires du Muschelkalk, contrairement à la Dolomie.

LOCALISATION FOSSE PEDOLOGIQUE



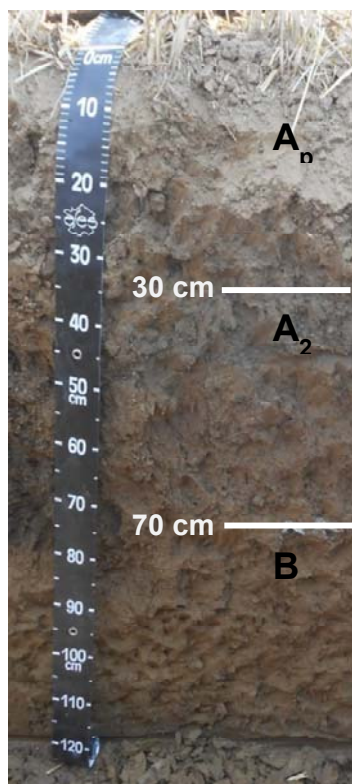
Laboratoire d'analyse : Laboratoire d'Analyse des Sols d'ARRAS
Date de prélèvement : 09/07/2015
Commune : Ville-sur-Illon – Fosse 1

Géologie : Dolomie De Vittel

Coordonnées du profil X : 939774.17 m **Y :** 6792929.53 m

Type de Sol : SOL BRUN LESSIVE

PROFIL DE SOL – Fosse 1



Couleur : Brun (10 YR 4/3) **Texture :** Argilo-limoneuse
Structure : Grumeleuse (haut) à subanguleuse (bas) **Éléments grossiers :** 1%
Biologie : / **Effervescence HCl :** Nulle
Éléments secondaires : Concrétions ferro-manganique mm^{lique}

Couleur : Brun jaunâtre foncé (10 YR 4/6) **Texture :** Limoneuse
Structure : Subanguleuse (cm^{lique}) **Éléments grossiers :** 1%
Biologie : / **Effervescence HCl :** Nulle
Éléments secondaires : Concrétions ferro-manganique plus nombreuses que dans A_p

Couleur : Brun jaunâtre foncé (10 YR 4/4) **Texture :** Argileuse
Structure : Anguleuse (cm^{lique}) **Éléments grossiers :** 0%
Biologie : / **Effervescence HCl :** Nulle
Éléments secondaires : Concrétions ferro-manganique mm^{lique}

CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES HORIZONS

	Profondeur (cm)	Argiles	Limons	Sables	g/100 g			Calcaire total	pH (H2O)	CEC (cmol ⁺ .kg ⁻¹)
					Carbone organique	Azote total	Matière organique			
Horizon A_p	0-30	34,2	61,4	4,4	1,5	0,15	2,6	<0,1	7,3	16,8
Horizon A₂	30-70	34,4	61,7	3,9	0,8	0,09	1,4	<0,1	7,6	16,1
Horizon B	70->120	42,3	54,2	3,5	0,9	0,10	1,5	<0,1	7,8	18,4

	Profondeur (cm)	CEC (cmol ⁺ .kg ⁻¹)								TOTAL (mg/kg)					Phosphore P ₂ O ₅ (g/kg)
		Ca	Mg	Na	K	Fe	Mn	Al	K/Mg	Cu	Fe	Mn	Zn	B	
Horizon A_p	0-30	13,6	2,2	0,05	0,38	<0,005	0,04	0,02	0,18	4,2	74	175	3,8	0,21	0,10
Horizon A₂	30-70	12,7	2,5	0,08	0,20	0,012	0,01	0,05	0,08	3,6	61	161	2,4	0,12	0,06
Horizon B	70->120	14,4	3,1	0,09	0,22	0,007	0,01	0,03	0,07	4,5	63	74	2,2	0,08	0,06

Figure B-7: Fiche descriptive de la pédologie de la Fosse 1 de Ville-sur-Illon.

LOCALISATION FOSSE PEDOLOGIQUE



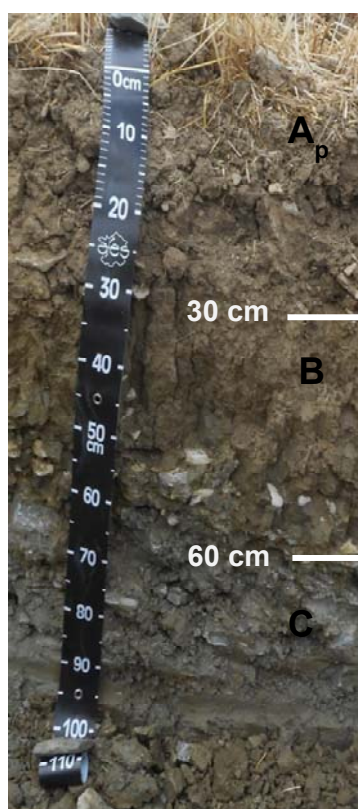
Laboratoire d'analyse : Laboratoire d'Analyse des Sols d'ARRAS
Date de prélèvement : 09/07/2015
Commune : Ville-sur-Ilion – Fosse 2

Géologie : Calcaire du Muschelkalk

Coordonnées du profil X : 939374.78 m **Y :** 6793116.07 m

Type de Sol : SOL BRUN LESSIVE

PROFIL DE SOL – Fosse 2



Couleur : Brun olive (2,5 Y 4/3)
Structure : Grumeleuse (haut) à subanguleuse(bas)
Biologie : Présence de racines jusqu'à 20 cm
Éléments secondaires : Concrétions ferro-manganique à la limite Ap/B

Texture : Argilo-limoneuse
Éléments grossiers : 30%
Effervescence HCl : Nulle

Couleur : Brun olive claire (2,5 Y 5/4)
Structure : Anguleuse (cm^{iqué}) à prismatique (pluricm^{iqué})
Biologie : /
Éléments secondaires : Tâches d'oxydo-réduction (5%). Présence de fentes de retrait et de fines racines dans ces fentes.

Texture : Argileuse
Éléments grossiers : 0%
Effervescence HCl : Nulle

Couleur : Brun olive claire (2,5 Y 5/6) et gris-vert (gley1 5/5GY)
Structure : /
Biologie : /
Éléments secondaires : /

Texture : Marneuse
Éléments grossiers : /
Effervescence HCl : Forte

CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES HORIZONS

	Profondeur (cm)	Argiles	Limons	Sables	Carbone organique	Azote total	Matière organique	Calcaire total	pH		CEC
									(H ₂ O)	(cmol ⁺ .kg ⁻¹)	
Horizon Ap	0-30	43,8	50,2	6,0	2,2	0,23	3,8	0,7	8,0	24,3	
Horizon B	30-60	55,1	43,5	1,4	0,6	0,08	1,0	<0,1	8,0	21,6	

	Profondeur (cm)	Ca	Mg	Na	K	Fe	Mn	Al	K/Mg	Cu	Fe	Mn	Zn	B	Phosphore P ₂ O ₅
Horizon A_p	0-30	21,9	2,6	0,05	0,36	<0,005	<0,005	0,02	0,14	4,4	40	43	1,3	0,13	0,27
Horizon B	30-60	18,3	2,4	0,07	0,30	0,013	<0,005	0,08	0,13	2,4	26	29	0,2	0,07	0,04

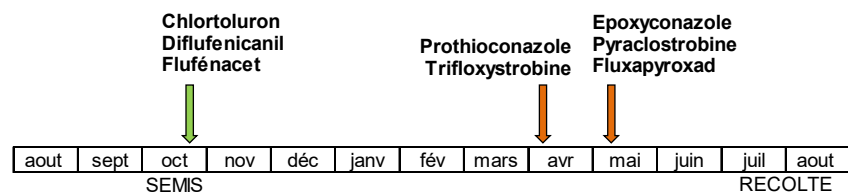
Figure B-8: Fiche descriptive de la pédologie de la Fosse 2 de Ville-sur-Ilion.

Contexte agronomique et pratiques phytosanitaires

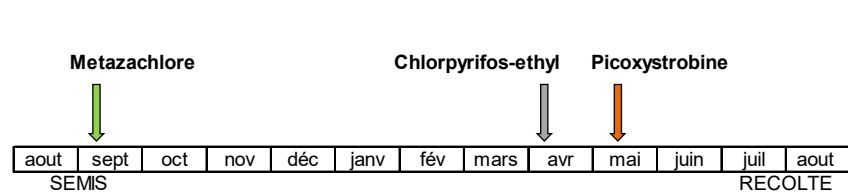
La rotation des cultures se fait sur 3 années (orge, colza, blé) que ce soit sur la parcelle drainée ou sur la parcelle ruisselante. Toutefois, sur ces 2 parcelles, la culture n'est pas identique pour une année donnée. Au cours de la thèse, la rotation sur la parcelle drainée était : orge (2014/2015), colza (2015/2016) et blé (2016/2017) ; alors que sur la parcelle ruisselante la rotation était la suivante : colza (2014/2015), blé (2015/2016), orge (2016/2017). Sur la parcelle drainée, 8 pesticides différents ont été appliqués en 2014/2015, 3 pesticides en 2015/2016 et 6 en 2016/2017 (Figure B-9). Sur la parcelle ruisselante, 6 pesticides ont été appliqués en 2014/2015, 8 pesticides en 2015/2016 et 4 en 2016/2017 (Figure B-9). Globalement les mêmes pesticides sont appliqués pour une même culture sur les deux parcelles. Ainsi, au cours des 3 années de l'étude 21 pesticides différents ont été appliqués. Les pratiques phytosanitaires passées (de 2006 à 2014) sont détaillées dans le paragraphe B.II.

PARCELLE DRAINEE

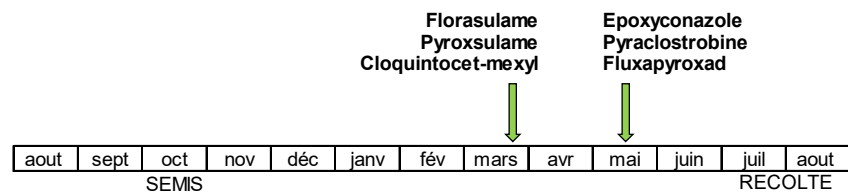
Traitement phytosanitaire sur parcelle en ORGE (2014/2015)



Traitement phytosanitaire sur parcelle en COLZA (2015/2016)

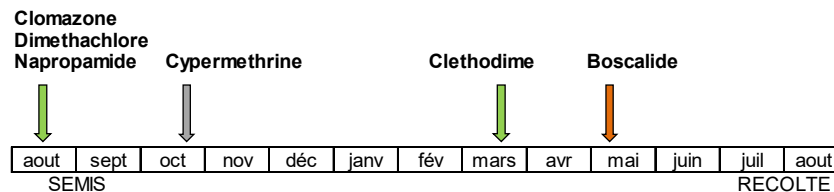


Traitement phytosanitaire sur parcelle en BLE (2016/2017)

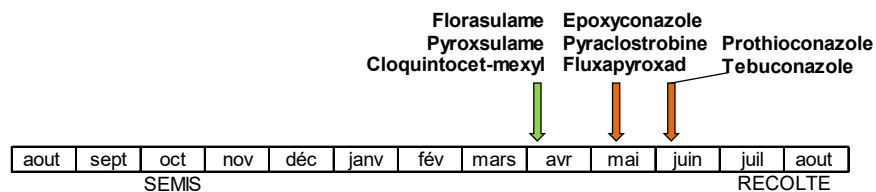


PARCELLE RUISSELANTE

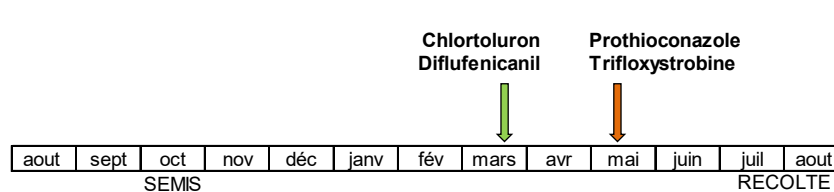
Traitement phytosanitaire sur parcelle en COLZA (2014/2015)



Traitement phytosanitaire sur parcelle en BLE (2015/2016)



Traitement phytosanitaire sur parcelle en ORGE (2016/2017)



■ Herbicide ■ Fongicide ■ Insecticide

Figure B-9: Pratiques phytosanitaires sur les parcelles drainée et ruisselante à Ville-sur-Ilon au cours de la thèse.

B - I. 3 Un fossé de drainage aménagé à Manoncourt-sur-Seille

B - I. 3. 1 Localisation et description du fossé

Localisation de la ZTVA

Le fossé de drainage était existant en sortie du collecteur de drain provenant d'une parcelle de 10 ha. Il rejoint à plusieurs kilomètres en aval le ruisseau de l'Étang, et a été aménagé à l'automne 2010 (Figure B-10) (N 48°86'83.92" /E 6°19'13.08"). La localisation détaillée de la ZTVA sur fond de carte IGN est disponible en Annexe 4.

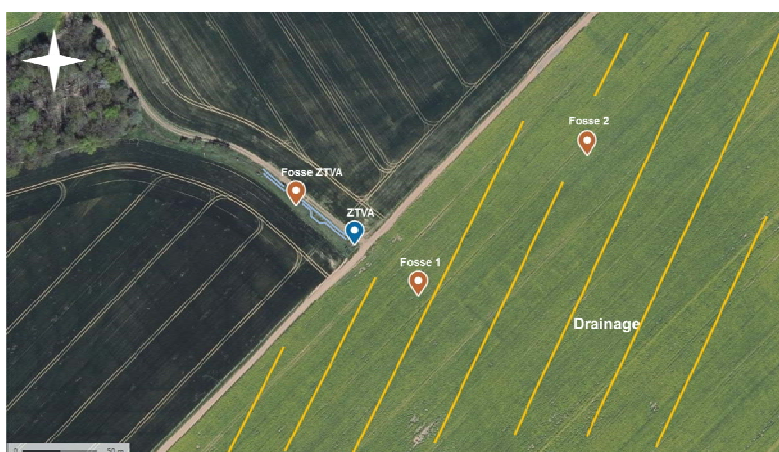


Figure B-10: Localisation des fosses pédologiques et de la ZTVA de Manoncourt-sur-Seille sur une orthophoto (Source : Geoportail).

Morphologie et évolution de la ZTVA

La ZTVA est un fossé de drainage de 75 m de long sur 0,9 m de large, et élargi au 1^{er} tiers du fossé sur une longueur de 12 m sur 4 m de large, dans le but de réduire la vitesse de l'eau et donc d'augmenter son temps de résidence dans le fossé. La surface totale du fossé est alors de 100 m² (Figure B-11). Les eaux de drainage de 10 ha sont recueillies dans ce dispositif ainsi que les eaux de ruissellement d'une parcelle de 10 ha. Par conséquent, le ratio SF/SD (surface foncière/surface drainée) est de 10 m².ha⁻¹. Ainsi, le ratio ZTVA/parcelle est de 0,1 %, également en-deçà des 1 % préconisés (Tournebize *et al.* 2017).

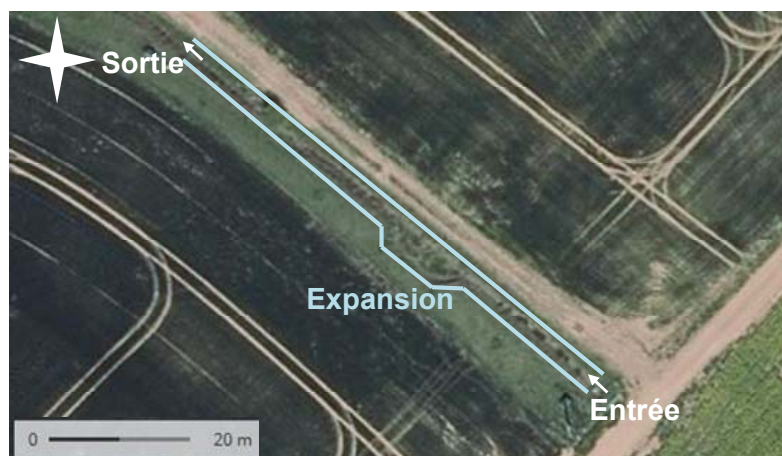


Figure B-11 : Orthophoto de la ZTVA de Manoncourt-sur-Seille vue du dessus.

Au contraire du site de Ville-sur-Illon, la végétation hygrophile a mis plus de temps pour se développer dans le fossé bien que le site soit aujourd’hui quasiment totalement recouvert (excepté dans l’expansion) (Figure B-12 et Annexe 5). En 2017, les espèces prédominantes étaient : *Juncus effusus* et *Juncus conglomeratus* localisés dans le fossé lui-même. De plus, 3 joncs se sont développés dans l’expansion, accompagnés par un grand nombre de graminées (non déterminées).



Figure B-12: Evolution de la ZTVA de Manoncourt-sur-Seille depuis son implantation (2011) jusqu'à la fin de saison de drainage 2016/2017.

Contexte pédologique

La fosse pédologique réalisée à côté du fossé a montré que le sol s'était formé à partir des Limons des plateaux sur marnes du Lotharingien à Promicroceras datant du Sinémurien (Figure B-13). La structure est de plus en plus anguleuse et le sol de plus en plus humide avec la profondeur, expliquant la présence de tâches d'oxydoréduction en profondeur (> 90 cm), caractéristique d'une hydromorphie temporaire. L'horizon A_{2g} montre une proportion plus faible en argile que l'horizon Bt_g. De plus, des argillanes (ou clay skin) ont été observées au sein de l'horizon Bt_g. Cela indique un lessivage des argiles des horizons de surface vers l'horizon Bt_g. Ce sol est un sol brun lessivé à hydromorphie temporaire, développé sur limons sur marnes. Une description détaillée du profil est disponible dans la Figure B-13 et les principales propriétés physico-chimiques des horizons sont données dans le Tableau B-2.

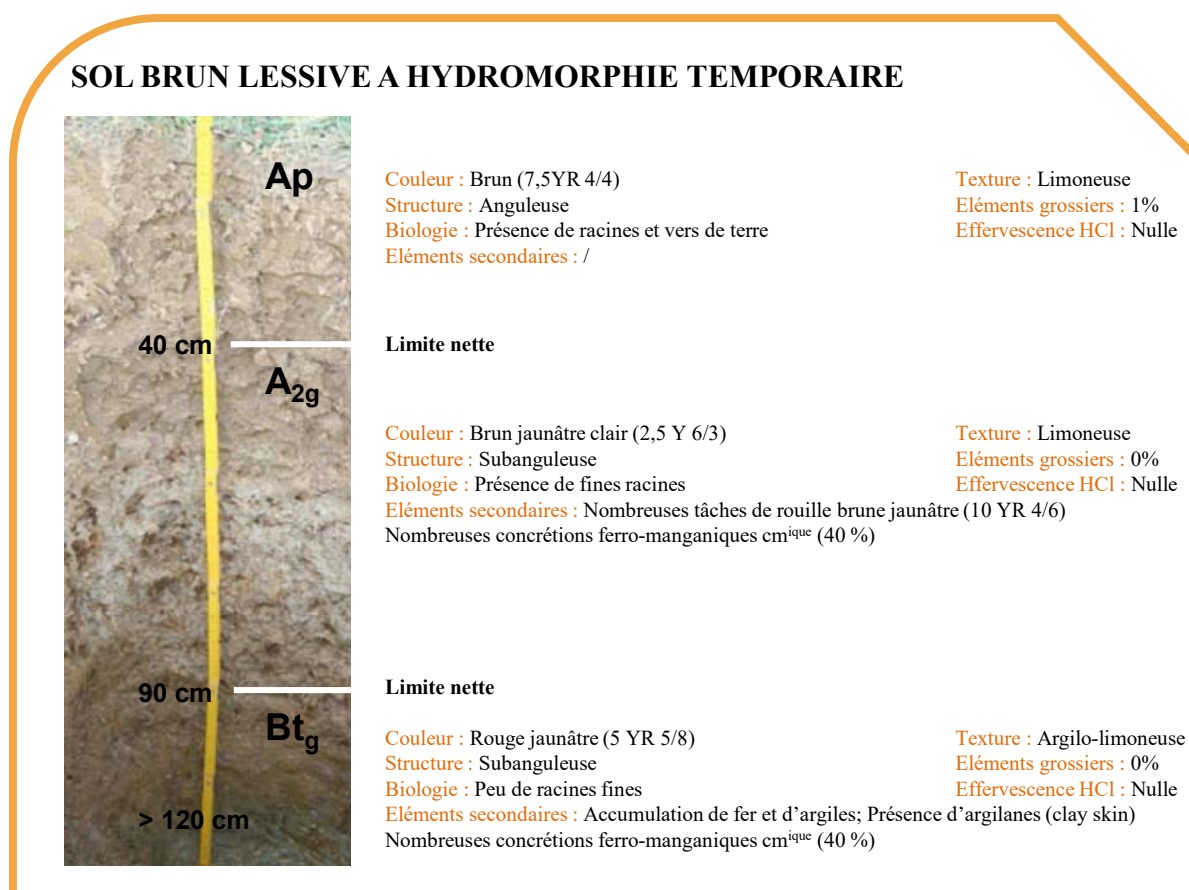


Figure B-13: Profil pédologique du sol de la ZTVA de Manoncourt-sur-Seille.

Tableau B-2: Caractéristiques physico-chimiques des horizons du sol de la ZTVA de Manoncourt-sur-Seille.

	Profondeur (cm)	Argiles	Limons	Sables	Carbone organique	Azote total	Matière organique	Calcaire total	pH	CEC
		g/100 g							(H ₂ O)	(cmol ⁺ .kg ⁻¹)
Horizon Ap	0-40	30,8	52,5	16,6	1,6	0,14	2,8	<0,1	6,1	11,9
Horizon A2g	40-90	30,4	54,5	15,0	0,4	0,04	0,7	0,1	6,3	11,6
Horizon Btg	90- >120	43,5	46,3	10,1	0,3	0,04	0,6	<0,1	5,7	18,4

Normes utilisées pour la caractérisation physico-chimique du sol : NF X 31–107 (granulométrie), NF ISO 10390 (pH_{eau}), NF ISO 10694 (carbone organiques), NF ISO 13878 (azote total), NF ISO 22036 (fer total), NF ISO 10693 (carbonate de calcium), NF ISO 23470 (capacité d'échange cationique).

B - I. 3. 1 Contexte agro-pédo-climatique de la parcelle drainée

Contexte climatique

Les données climatologiques du site ont été obtenues sur la station de Nancy-Essey (localisée à 16 km du site) (MétéoFrance). La moyenne sur 30 ans (1970-2010) des précipitations est de 775,1 mm. Les pluies sont généralement minimales en avril (49,3 mm) et maximales en décembre (79 mm), et en moyenne les précipitations mensuelles sont de 64,6 mm (Figure B-14). Les températures moyennes mensuelles varient de 1,9°C (janvier) à 19,4°C (juillet).

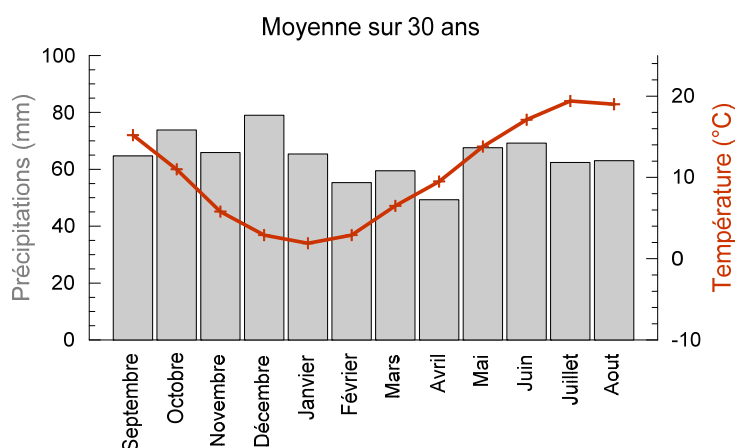


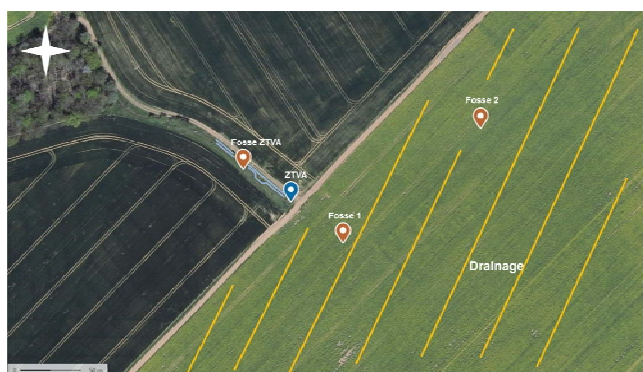
Figure B-14: Moyenne sur 30 ans des précipitations et température mesurées dans une station météorologique proche de Manoncourt-sur-Seille.

Contexte pédologique

Deux fosses pédologiques ont été creusées au tractopelle au niveau de la parcelle drainée en juillet 2015 de façon à permettre la caractérisation des sols drainés ; elles sont détaillées en Figure B-15 et Figure B-16. La première fosse, d'une profondeur de 90 cm, a été réalisée en milieu de parcelle où le sol y est qualifié de « petite terre », au milieu du réseau de drains, et la seconde fosse, d'une

profondeur de 120 cm, dans une zone où le sol y est qualifié de « grande terre ». Ces appellations ont été transmises par l'agriculteur qui nous a lui-même guidé pour l'emplacement des fosses (Figure B-10). Les sols des 2 fosses se sont formés à partir du même substrat géologique correspondant aux Limons des plateaux sur Marnes à Glyphoceras (Quaternaire). Globalement, les deux sols sont des sols bruns lessivés à texture limono-argileuse avec une texture un peu plus sableuse au niveau de la 2^e fosse, et ces sols sont de profondeur similaire : 80-100 cm. Leur composition chimique est assez similaire excepté pour le manganèse, plus présent dans l'horizon de surface de la 2^e fosse sous forme de concrétions ferro-manganiques (> 60 %).

LOCALISATION FOSSE PEDOLOGIQUE



Laboratoire d'analyse : Laboratoire d'Analyse des Sols d'ARRAS

Date de prélèvement : 31/07/2015

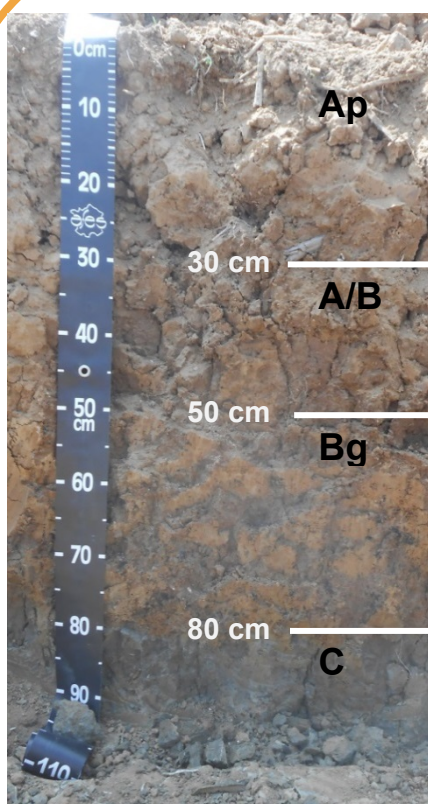
Commune : Manoncourt-sur-Seille – Fosse 1

Géologie : Limons des plateaux sur marnes à glyphoceras (drains à 90 cm)

Coordonnées du profil X : 934112.88 m **Y :** 6867841.84 m

Type de Sol : SOL BRUN LESSIVE à HYDROMORPHIE TEMPORAIRE

PROFIL DE SOL – Fosse 1



Couleur : Brun jaunâtre foncé (10 YR 4/4)
Structure : Subanguleuse à anguleuse
Biologie : Présence de racines millimétriques
Eléments secondaires : Concrétions ferro-manganique centimétriques (5 %)

Texture : Limono-argileuse
Eléments grossiers : 0%
Effervescence HCl : Nulle

Couleur : Brun jaunâtre foncé (10 YR 4/4)
Structure : Prismatique
Biologie : Présence de racines millimétriques
Eléments secondaires : Concrétions ferro-manganique centimétriques (5 %)

Texture : Argileuse
Eléments grossiers : 0%
Effervescence HCl : Nulle

Couleur : Brun jaunâtre foncé (10 YR 4/6)
Structure : Massique à prismatique
Biologie : Présence de racines millimétriques 20%
Eléments secondaires : Concrétions ferro-manganique centimétriques à pluricentimétriques, 70 %. Présence de taches d'oxydoréduction (vert/rouille).

Texture : Argileuse
Eléments grossiers : 0%
Effervescence HCl : Nulle

Couleur : Gris verdâtre clair (gley1 7-10Y).
Structure : /
Biologie : /
Eléments secondaires : /

Texture : Marneuse
Eléments grossiers : 1%
Effervescence HCl : Faible

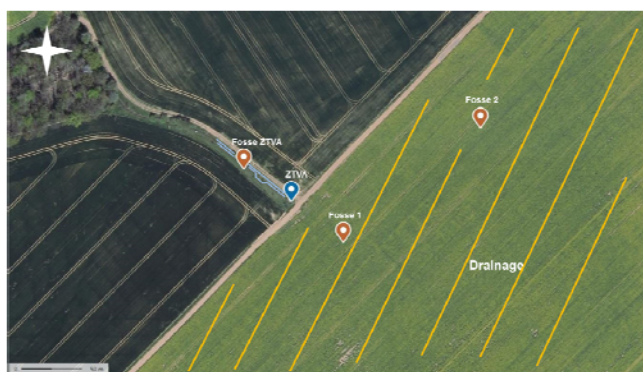
CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES HORIZONS

Profondeur (cm)	Argiles	Limons	Sables	Carbone organique				Azote total	Matière organique	Calcaire total	pH (H ₂ O)	CEC (cmol ⁺ .kg ⁻¹)
				(%)								
Horizon A _p	0-30	33,3	50,5	16,2	1,9	0,16	3,3	<0,1	5,74	12,5		
Horizon A/B	30-50	36,6	47,4	16,0	1,4	0,12	2,4	<0,1	6,2	14,3		
Horizon B _g	50-80	44,6	41,1	14,3	0,4	0,04	0,7	<0,1	6,4	21,3		

Profondeur (cm)	Ca	Mg	Na	K	Fe	Mn	Al	K/Mg	Cu	Fe	Mn	Zn	B	Phosphore P ₂ O ₅ (g/kg)	
															CEC (cmol ⁺ .kg ⁻¹)
Horizon A _p	0-30	9,6	1,24	0,04	0,94	0,008	0,15	0,13	0,76	2,4	272	98	2,6	0,28	0,10
Horizon A/B	30-50	11,5	1,75	0,04	0,46	0,009	0,07	0,08	0,26	2,3	240	84	2,3	0,10	0,07
Horizon B _g	50-80	15,0	4,41	0,09	0,35	0,006	0,03	0,06	0,08	1,6	112	56	2,2	0,06	0,04

Figure B-15: Fiche descriptive de la pédologie de la Fosse 1 de Manoncourt-sur-Seille.

LOCALISATION FOSSE PEDOLOGIQUE



Laboratoire d'analyse : Laboratoire d'Analyse des Sols d'ARRAS

Date de prélèvement : 31/07/2015

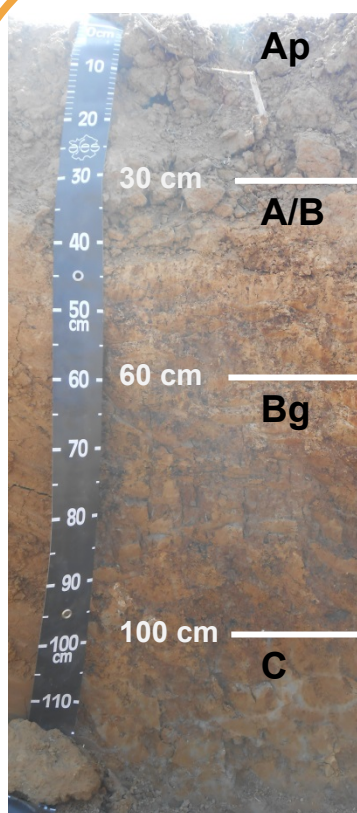
Commune : Manoncourt-sur-Seille – Fosse 2

Géologie : Limons des plateaux sur marnes à glyphoceras (drains à 90 cm)

Coordonnées du profil X : 934225.26 m **Y :** 6867926.10 m

Type de Sol : SOL BRUN LESSIVE à HYDROMORPHIE TEMPORAIRE

PROFIL DE SOL – Fosse 2



Couleur : Brun jaunâtre foncé (10 YR 4/4)
Structure : Grumelleuse à subanguleuse
Biologie : Présence de racines millimétriques
Eléments secondaires : /

Texture : Limoneuse
Eléments grossiers : 0%
Effervescence HCl : Nulle

Couleur : Brun jaunâtre (10 YR 5/6)
Structure : Prismatique à massique
Biologie : Présence de racines millimétriques
Eléments secondaires : Concrétions ferro-manganique mm^{ique} à cm^{ique} (60 %)

Texture : Argilo-limoneuse
Eléments grossiers : 0%
Effervescence HCl : Faible

Couleur : Brun jaunâtre (10 YR 5/6)
Structure : Prismatique à massique
Biologie : Présence de racines millimétriques 20%
Eléments secondaires : Concrétions ferro-manganique centimétriques à pluricentimétriques, 70 %.

Texture : Argileuse
Eléments grossiers : 0%
Effervescence HCl : Faible

Couleur : Brun jaunâtre (10 YR 5/8) et gris-verdâtre clair (gley1 7-10Y)
Structure : Prismatique à massique
Biologie : /
Eléments secondaires : /

Texture : Marneuse
Eléments grossiers : 0%
Effervescence HCl : Faible

CARACTERISTIQUES PHYSICO-CIMIQUES DES HORIZONS

	Profondeur (cm)	Argiles	Limons	Sables	Carbone organique (%)	Azote total	Matière organique	Calcaire total	pH (H ₂ O)	CEC (cmol ⁺ .kg ⁻¹)
Horizon A_p	0-30	25,6	46,7	27,7	1,5	0,13	2,6	<0,1	6,6	11,6
Horizon A/B	30-60	33,3	37,0	29,7	0,3	0,04	0,5	<0,1	7,3	14,8
Horizon B_g	60-100	37,9	26,8	35,3	0,2	0,03	0,4	<0,1	6,5	19,8

	Profondeur (cm)	CEC (cmol ⁺ .kg ⁻¹)							K/Mg	TOTAL (mg/kg)					Phosphore P ₂ O ₅ (g/kg)
		Ca	Mg	Na	K	Fe	Mn	Al		Cu	Fe	Mn	Zn	B	
Horizon A_p	0-30	9,7	0,76	0,03	0,76	0,007	0,08	0,03	1,00	2,5	200	127	3,2	0,12	0,24
Horizon A/B	30-60	11,5	1,96	0,03	0,27	0,010	0,01	0,05	0,14	0,6	160	81	1,1	0,03	0,07
Horizon B_g	60-100	14,5	3,81	0,19	0,27	0,016	0,02	0,05	0,07	1,0	158	52	2,5	0,03	0,21

Figure B-16: Fiche descriptive de la pédologie de la Fosse 2 de Manoncourt-sur-Seille.

Contexte agronomique et pratiques phytosanitaires

La rotation des cultures se fait sur 4 années (blé/colza/blé/maïs) et durant les années de thèse, la rotation était : colza (2014/2015), blé (2015/2016) et maïs (2016/2017). Durant les 3 années de suivis, 10 pesticides différents ont été appliqués en 2014/2015, 8 pesticides en 2015/2016 et 4 en 2016/2017 (Figure B-17Figure B-9), représentant 21 pesticides différents sur les 3 années. Les pratiques phytosanitaires passées (de 2006 à 2014) seront détaillées dans le paragraphe B.II.

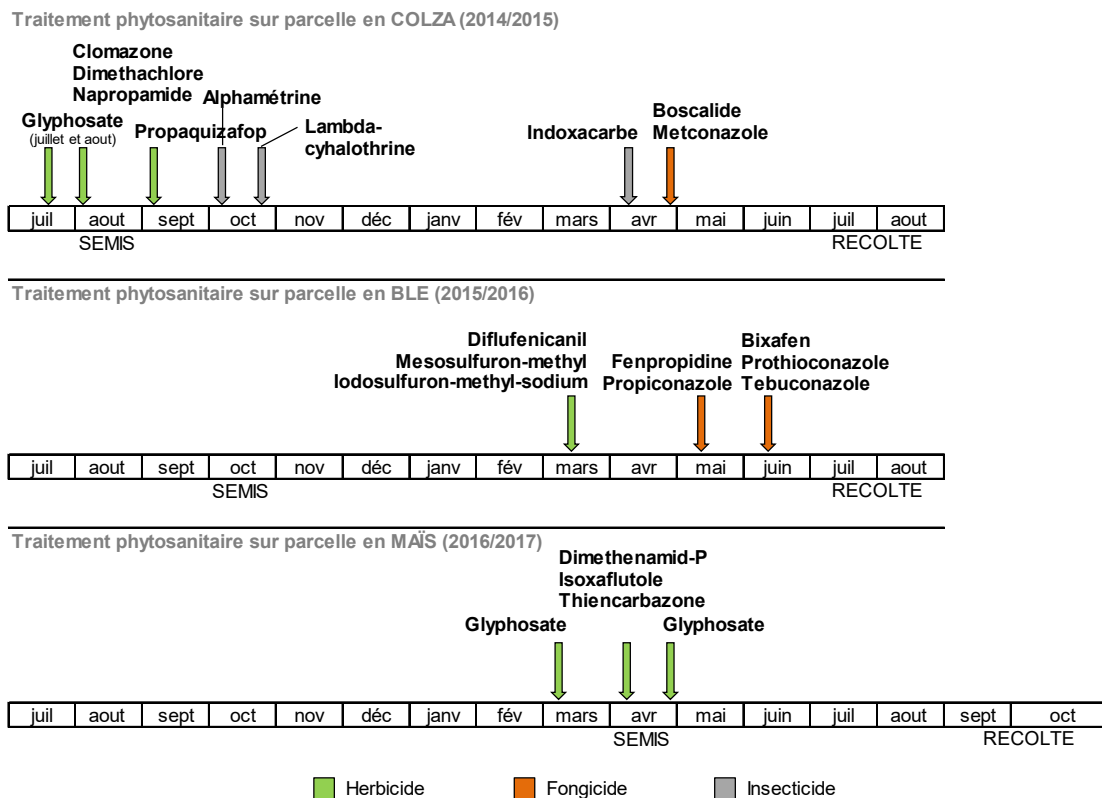
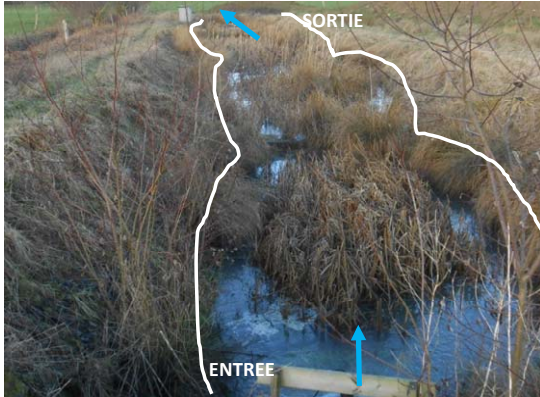


Figure B-17: Pratiques phytosanitaires sur la parcelle drainée de Manoncourt-sur-Seille au cours de la thèse.

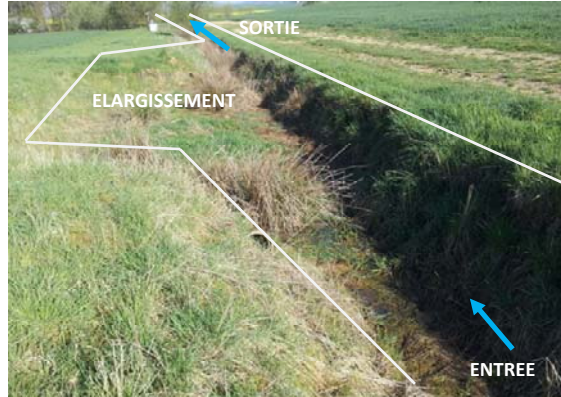
B - I. 4 Fiche récapitulative et comparative des deux ZTVA étudiées



- **Succession de 3 mares** * (Ville-sur-Ilлон)
- 47,8 m de long x 4 - 6,5 m de large → 215 m²
- Espèces végétales prédominantes :
Typha latifolia, *Typha angustifolia*, *Veronica becabunga*, *Juncus inflexus*, *J. effusus*, *J. articulatus* et *Epilobium hirsutum*
- Parcelle drainée de 8 ha → ratio ZTVA/parcelle = 0,27 %
- Moyenne des précipitations sur 30 ans : 942,4 mm
- Pesticides appliqués selon la culture :

ORGE (2015)	COLZA (2016)	BLE (2017)
Diflufenicanil	Metazachlore	Florasulame
Flufénacet	Chlorpyrifos-éthyl	Pyroxulame
Prothioconazole	Ficoxystrobine	Ooquintocet-mexyl
Trifloxystrobine		Epoxyconazole
Epoxyconazole		Pyraclostrobin
Pyraclostrobin		Fluxapyroxad
Fluopyroxad		

* La ZTVA reçoit les eaux de la parcelle drainée de 8 ha + les eaux d'une parcelle ruissellante de 12,5 ha.



- **Fossé** (Manoncourt-sur-Seille)
- 75 m de long x 0,9 m de large + élargissement → 100 m²
- Espèces végétales prédominantes :
Juncus effusus et *Juncus conglomeratus*
- Parcelle drainée de 10 ha → ratio ZTVA/parcelle = 0,10 %
- Moyenne des précipitations sur 30 ans : 775,1 mm
- Pesticides appliqués selon la culture :

COLZA (2015)	BLE (2016)	MAÏS (2017)
Glyphosate	Diflufenicanil	Glyphosate
Clomazone	Mesosulfuron-méthyl	Dimethenamid-P
Dimethachlore	Iodosulfuron-méthyl-sodium	Isoxafutole
Napropamide	Fenpropidine	Thiencarbazone
Propaquizafop	Propiconazole	
Alphamétrine	Bixafen	
Lambda-cyhalotrine	Prothioconazole	
Indoxacarbe	Tebuconazole	
Boscalide		
Metconazole		

B - II Présentation des molécules étudiées (terrain et laboratoire)

B - II. 1 Choix des molécules suivies sur le terrain

Au terrain, 67 pesticides ainsi que 24 métabolites ont été analysés par l'ANSES (LHN, Nancy) et le BRGM (Orléans) (Annexe 6). Ces 67 pesticides ont été choisis en raison des systèmes de culture dominant en Lorraine (cultures fourragères, céréalières et d'oléagineux majoritairement), qui vont alors conditionner les pratiques phytosanitaires en usage. Ainsi ont été suivis pendant ces 3 années d'étude : 44 herbicides, 20 fongicides, 2 insecticides et 1 régulateur de croissance. Concernant nos deux ZTVA, la méthode analytique a permis de détecter 26 des 36 molécules appliquées depuis 2010 à Ville-sur-Illon (parcelles drainée + ruisselante) ; et 30 des 39 molécules appliquées depuis 2010 à Manoncourt-sur-Seille.

Le choix des métabolites s'est porté sur 4 métabolites connus : la diéthyl-atrazine (DIA), la déisopropyl-atrazine (DEA) et la 2-hydroxy-atrazine issues de la dégradation de l'atrazine et l'AMPA (Acide Amino Méthyl Phosphonique) issu de la dégradation du glyphosate. En effet, malgré l'arrêt de l'application de l'atrazine en 2003, l'atrazine et ses métabolites sont toujours retrouvés dans les eaux de drainage en Lorraine (Vallée et al. 2015b). En plus de ces 4 métabolites, d'autres ont été choisis en raison des pratiques phytosanitaires passées et présentes sur les 2 ZTVA suivies. Ainsi certains métabolites de l'alachlore, acétochlore, métolachlore, métazachlore, dimétachlore, isoproturon, et du dimethenamid ont été recherchés.

*La méthodologie concernant l'analyse des pesticides est décrite en détail dans le « Materials and Methods » du **Chapitre F** ; tandis que la méthodologie concernant l'analyse des métabolites est décrite en détail dans le « Materials and Methods » des **Chapitres D, E et F**.*

B - II. 2 Choix des molécules étudiées au laboratoire

Le choix des molécules étudiées au laboratoire a été effectué au tout début de la thèse et d'après plusieurs critères. Tout d'abord, les pratiques phytosanitaires des agriculteurs sur les parcelles drainées (et ruisselante pour Ville-sur-Illon), disponibles depuis 2006 et jusqu'en 2014, ont été analysées (Figure B-18). Les pesticides appliqués régulièrement sur les cultures (blé, orge, colza ou maïs) depuis 2006 ont été privilégiés en raison de leur potentielle réutilisation sur les parcelles au cours de l'étude (correspond aux molécules surlignées en gris dans la Figure B-18). De ce premier tri ont ensuite été retenues les molécules communes appliquées sur les deux sites, au nombre de 7 : boscalide, clomazone, cyproconazole, dimétachlore, diflufenicanil, isoproturon, napropamide. Enfin, le choix final s'est porté sur les molécules régulièrement présentes dans les eaux de drainage (d'après les données 2011-2014), et présentant une diversité de propriétés physico-chimiques, notamment la solubilité, le coefficient d'adsorption (K_{oc}) et le temps de demi-vie (DT_{50}). Afin de généraliser les résultats obtenus sur une large variété de molécules, 2 fongicides : le boscalide et le cyproconazole, et 2 herbicides : l'isoproturon et le dimétachlore ont été choisis pour les expériences de laboratoire (Tableau B-3). En plus de ces molécules mères, certains métabolites de l'isoproturon (mono-desmethyl-isoproturon et di-desmethyl-isoproturon) et du dimétachlore (dimétachlore-OA, dimétachlore-ESA, CGA 39981, CGA 42443, CGA 369873, CGA 373464, SYN 530561, SYN 528702) ont été suivis lors de l'expérience réalisée en bacs pilotes au laboratoire (Tableau B-4).

Les méthodologies concernant les analyses des 4 pesticides au laboratoire et des métabolites sont décrites plus en détail dans le « Materials and Methods » du Chapitre C.

VILLE SUR ILLON								
	Colza 2006/2007	Blé d'hiver 2007/2008	Orge d'hiver 2008/2009	Colza 2009/2010	Blé d'hiver 2010/2011	Orge d'hiver 2011/2012	Colza 2012/2013	Blé d'hiver 2013/2014
	trifluraline	métaldéhyde	di flufenicanil	napropamide	di flufenicanil	glyphosate	clomazone	florasulam
	clomazone	di flufenicanil	flurtamone	clomazone	flurtamone	chlortoluron	diméthachlore	<i>epoxiconazole</i>
	diméthachlore	flurtamone	chlortoluron	diméthachlore	chlortoluron	di flufenicanil	napropamide	prothioconazole
	napropamide	isoproturon	<i>chlorothalonil</i>	métaldéhyde	iodosulfuron-méthyl-sodium	mépiquat-chlorure	métaldéhyde	pyroxsulame
	methiocarb	trinexapac-éthyl	<i>propiconazole</i>	alphaméthrine	mesosulfuron-méthyl	prohexadione-calcium	deltaméthrine	<i>pyraclostrobine</i>
	métaldéhyde	<i>chlorothalonil</i>	<i>azoxystrobine</i>	tau-fluvalinate	mépiquat-chlorure	2,4-MCPA	<i>chlorpyriphos-éthyl</i>	<i>tebuconazole</i>
	alphaméthrine	<i>propiconazole</i>	cyproconazole	boscalid	prohexadione-calcium	dichlorprop-P	prothioconazole	cloquintocet mexyl
	<i>zetacypeméthrine</i>	<i>azoxystrobine</i>			<i>azoxystrobine</i>	mécoprop-P	boscalid	<i>fluxapyroxad</i>
	<i>azoxystrobine</i>	cyproconazole			cyproconazole	<i>azoxystrobine</i>		
						cyproconazole		
						éthéphon		

MANONCOURT SUR SEILLE								
Blé d'hiver 2005/2006	Colza 2006/2007	Blé d'hiver 2007/2008	Maïs 2008/2009	Blé d'hiver 2009/2010	Colza 2010/2011	Blé d'hiver / Maïs 2011/2012	Maïs 2012/2013	Blé d'hiver 2013/2014
di flufenicanil	trifluraline	glyphosate	glyphosate	iodosulfuron-méthyl-sodium	napropamide	métaldéhyde	isoxaflutole	glyphosate
isoproturon	clomazone	thiodicarbe	bénoxacor	mesosulfuron-méthyl	clomazone	clodinafop-propargyl	thiocarbazon-méthyl	iodosulfuron-méthyl-sodium
iodosulfuron-méthyl-sodium	diméthachlore	<i>esfenvalérate</i>	mésotrione	2,4-MCPA	diméthachlore	cloquintocet-mexyl	dimethenamid-p	mesosulfuron-méthyl
mesosulfuron-méthyl	napropamide	di flufenicanil	S-métolachlore	clopyralid	deltaméthrine		dicamba	chlorméquat chlorure
amidosulfuron	métazachlore	isoproturon	aclonifen	fluroxypyr	<i>propyzamide</i>	isoproturon	tritofluron	chlorure de choline
metsulfuron méthyle	quinmérac	iodosulfuron-méthyl-sodium	isoxaflutole	<i>chlorothalonil</i>	boscalid	nicosulfuron	nicosulfuron	<i>chlorothalonil</i>
thifensulfuron-méthyle	lambda-cyhalothrine	mesosulfuron-méthyl	florasulam	cyproconazole	metconazole	bénoxacor		cyproconazole
chlorméquat chlorure	clopyralid	bromoxynil octanoate	fluroxypyr	<i>propiconazole</i>		mésotrione		prothioconazole
<i>pyraclostrobine</i>	deltaméthrine	ioxynil	nicosulfuron			S-métolachlore		<i>tebuconazole</i>
<i>époiconazole</i>	quizalofop éthyl	florasulam	dicamba			dicamba		2,4-MCPA
	<i>tebuconazole</i>	chlorméquat chlorure				prosulfuron		clopyralid
	<i>procymidone</i>	<i>prothioconazole</i>						
		<i>spiroxamine</i>						
		<i>fluoxastrobine</i>						
		2,4-MCPA						
		clopyralid						

Figure B-18: Etat des connaissances avant-thèse des pratiques phytosanitaires sur les 2 sites étudiés depuis la saison 2005/2006 jusqu'à la saison 2013/2014, avec les herbicides en police « normal », les fongicides en italique et les insecticides en caractère souligné.

Les pesticides surlignés en gris sont communs pour une même culture et sur un même site. Les pesticides en caractères gras correspondent : aux herbicides communs aux 2 sites pour une même culture; ou aux fongicides régulièrement appliqués quelle que soit la culture.

Tableau B-3: Caractéristiques physico-chimiques des 4 molécules suivies au laboratoire.

K_{oc} est corrigé de la teneur en carbone organique.

Les valeurs sont issues de la base de données sur les pesticides PPDB (Lewis, K. and Tzilivakis, J. 2017).

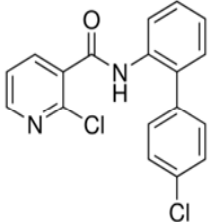
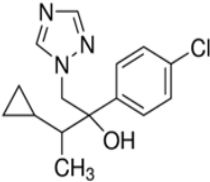
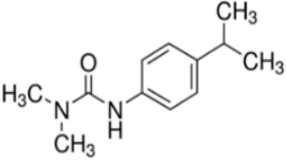
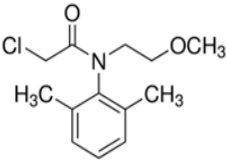
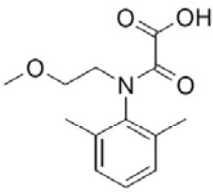
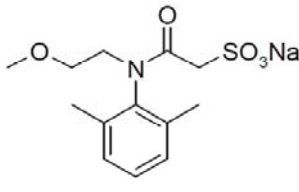
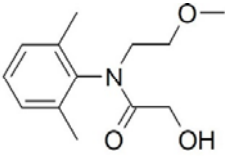
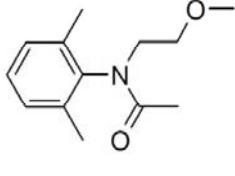
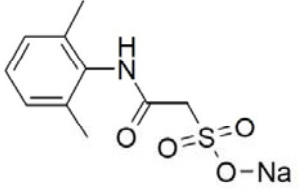
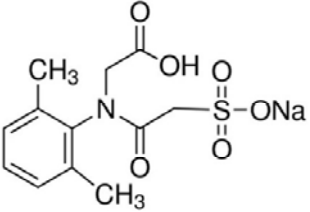
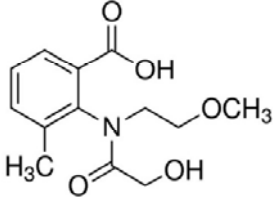
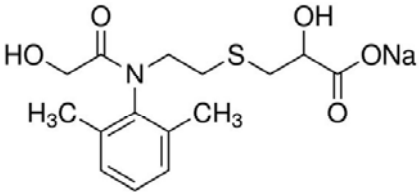
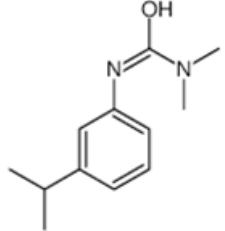
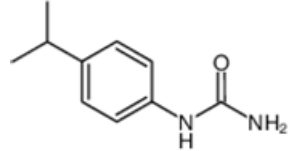
	Boscalide	Cyproconazole	Isoproturon	Dimétachlore
Solubilité dans l'eau, à 20 °C (mg/L)	4,6	93	70,2	2300
Coefficient de partage octanol-eau à pH 7, 20 °C	912	1230	316	148
Coefficient d'adsorption Koc (L/g)	772	364	122	69
Temps de demi-vie dans le sol, à 20 °C (jours)	20	142	12	7
Temps de demi-vie dans l'eau, à 20 °C (jours)	X	X	40	10
Temps de demi-vie dans les sédiments, à 20 °C (jours)	100	1000	149	14
				

Tableau B-4: Formule des métabolites suivis au laboratoire

Métabolite	DMT-OA*	DMT-ESA*	CGA 39981	CGA 42443	CGA-369873
Molécule mère	Dimethachlore	Dimethachlore	Dimethachlore	Dimethachlore	Dimethachlore
Nom chimique	<i>N</i> -(2,6-diméthylphényl)- <i>N</i> -(2-méthoxyéthyl) oxalinic acid	((2,6-diméthylphényl)-2-méthoxyéthyl)carbamoyl) ethanesulfonic acid sodium salt	<i>N</i> -(2,6-diméthylphényl)-2-hydroxy- <i>N</i> -(2-méthoxyéthyl) acetamide	<i>N</i> -(2,6-diméthylphényl)- <i>N</i> -(2-méthoxyéthyl) acetamide	(2,6-diméthylphénylcarbamoyl)-methanesulfonic acid sodium salt
					
Formule	C ₁₃ H ₁₇ NO ₄	C ₁₃ H ₁₈ NNaO ₅ S	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂	C ₁₀ H ₁₂ NNaO ₄ S
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	251,28	323,35	237,3	221,3	256,27
Métabolite	CGA 373464	SYN 530561	SYN 528702	MD-IPU*	DD-IPU*
Molécule mère	Dimethachlore	Dimethachlore	Dimethachlore	Isoproturon	Isoproturon
Nom chimique	(2,6-Diméthylphényl)(2-sulfoacetyl)amino]acetic acid sodium salt	2-[(2-Hydroxyacetyl)(2-méthoxyéthyl)amino]-3-méthylbenzoic acid	Sodium 3-{2-[(2,6-diméthylphényl)(2-hydroxyacetyl)amino]ethylsulfanyl}-2-hydroxypropionate	<i>N</i> -(4-isopropylphényl)- <i>N</i> '-méthylurea	<i>N</i> -(4-isopropylphényl) urea
					
Formule	C ₁₂ H ₁₄ NNaO ₆ S	C ₁₃ H ₁₇ NO ₅	C ₁₅ H ₂₀ NNaO ₅ S	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	323,3	267,28	349,38	192,26	178,24

* DMT-OA: dimethachlore oxalinique acide, DMT-ESA: dimethachlore ethane sulfonique acide, MD-IPU: mono-desmethyl-isoproturon, DD-IPU: di-desmethyl-isoproturon

Chapitre C - INFLUENCE DE LA HAUTEUR D'EAU ET DE L'HYDRODYNAMIQUE SUR L'ADSORPTION DES PESTICIDES SUR LES SÉDIMENTS - ÉTUDE EN BATCH

Les résultats de ce chapitre ont fait l'objet d'un article paru dans la revue « Environmental Science and Pollution Research » en 2018, Vol 25, pages 14324-14335.

Résumé synthétique

L'utilisation de ZTVA afin d'épurer les pesticides présents dans les eaux agricoles avant leur rejet à la rivière est de plus en plus répandue. L'efficacité des ZTVA à réduire les teneurs en pesticides est influencée par l'hydraulique, notamment par le temps de résidence hydraulique (TRH) (Gregoire *et al.* 2009). En effet, un long TRH augmentera le temps de contact entre les pesticides et les différentes matrices de la ZTVA (sédiments notamment), améliorant alors l'épuration des pesticides par adsorption sur les sédiments. Dans les ZTVA, le TRH est contrôlé par le débit et la hauteur d'eau, qui conditionnent le volume total d'eau dans le dispositif.

Les processus d'adsorption et de désorption sont généralement évalués au laboratoire à l'aide d'expériences en enceinte fermée (ou batch). Classiquement, ces processus sont étudiés en conditions d'agitation tête-bêche (OCDE, 2000) qui i) optimisent les surfaces de contact pesticides/sédiment conduisant ainsi à une surestimation de l'adsorption et ii) sont peu représentatifs des conditions de milieu naturel. Dans certaines études, le protocole expérimental a été modifié en utilisant une agitation horizontale afin d'être plus représentatif des conditions régnant au sein des dispositifs à savoir la présence d'une lame d'eau s'écoulant au-dessus des sédiments (Margoum *et al.* 2006). Dans la littérature se référant à ce type d'expérimentations, la variation de la vitesse d'agitation de l'eau permet de simuler différentes conditions hydrodynamiques et ainsi d'évaluer l'influence du débit sur l'adsorption. Il ressort que l'adsorption est plus faible dans un système non agité, contrairement aux agitations classiques (Kah et Brown 2007). Cependant, à notre connaissance, aucune expérience d'adsorption n'a été réalisée en comparant un système d'agitation modéré et horizontal avec un système non agité. En plus de faire varier le type d'agitation pour tester l'influence de l'hydrodynamique, la variation de la hauteur d'eau peut être simulé par la variation du ratio solide/liquide. Dans la littérature, généralement la hauteur d'eau est fixée et le ratio est modifié en jouant sur la hauteur des sédiments (Boesten 1990; Ying et Williams 2000). Toutefois cela ne paraît pas conforme à ce qui se passe sur le terrain où c'est plutôt la hauteur d'eau qui fluctue au cours de l'année pour une quantité et une épaisseur de sédiments relativement constantes. Finalement, en plus des paramètres hydrauliques, l'efficacité des ZTVA semble aussi dépendante des propriétés physico-chimiques des pesticides avec une épuration plus marquée pour les pesticides les plus hydrophobes (Langeron *et al.* 2014).

Les objectifs de cette expérimentation en batch étaient donc d'évaluer l'influence de l'hydrodynamique via la hauteur et la vitesse de l'eau sur les processus d'adsorption/désorption de quatre pesticides aux propriétés contrastées en appliquant un protocole expérimental jugé plus proche des conditions de terrain que ce qui est classiquement mis en œuvre.

Pour répondre à cette problématique, des cinétiques et des isothermes d'adsorption et de désorption ont été réalisées sous différentes conditions hydrauliques pour 2 herbicides (dimétachlore

(DMT) et isoproturon (IPU)) et 2 fongicides (boscalide (BSC) et cyproconazole (CYP)) sur des sédiments préalablement collectés dans les deux ZTVA suivis sur le terrain. Ainsi, afin de simuler les variations de hauteur d'eau au cours des saisons, deux ratios solide/liquide (sédiment/eau – 1/1 ou 1/5) ont été comparés. De même, pour tester l'influence de la dynamique de l'eau, notamment la comparaison entre les zones d'eau mobile et d'eau immobile existant au sein des ZTVA, l'adsorption et la désorption des 4 pesticides ont été comparées en conditions d'agitation de l'eau et sans agitation. Cette approche méthodologique est originale pour 2 raisons: (i) il n'existe pas d'études dans la littérature faisant varier le ratio sédiment/eau en modifiant le volume d'eau ; (ii) l'agitation horizontale retenue dans notre étude se rapproche des conditions naturelles.

Les résultats obtenus dans cette étude ont montré que les temps d'équilibre d'adsorption étaient atteints plus rapidement pour le ratio solide/liquide 1/1 (24 – 72 h) que le ratio 1/5 (96 – 120 h). Les temps d'équilibre étaient similaires avec ou sans agitation pour le ratio 1/1, alors que pour le ratio 1/5, les temps d'équilibre étaient atteints plus rapidement sans agitation (96 h) qu'avec agitation (> 120 h). En effet, l'agitation permettrait, de rendre accessible de nouveaux sites d'adsorption pour les pesticides par la mise en suspension régulière de MES. Concernant les coefficients d'adsorption (K_f) ajustés par le modèle de Freundlich, ils étaient plus élevés pour le ratio 1/1 (K_f de 1,9 à 13,5 $\text{mg}^{-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$) que pour le ratio 1/5 (K_f de 1,1 à 6,5 $\text{mg}^{-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$), toutes molécules confondues. Cela impliquerait que *in-situ*, pour une concentration donnée, les molécules seraient adsorbées en plus grande quantité sur les sédiments lorsque le volume d'eau dans la ZTVA est faible, donc en période de faible charge hydraulique comparativement à une période de forte charge hydraulique. Concernant l'influence de l'agitation sur les coefficients d'adsorption, pour le ratio 1/1, l'agitation n'influencait pas l'adsorption, ni la désorption. Au contraire, pour le ratio 1/5, l'adsorption était plus importante avec agitation que sans agitation, pour le BSC (K_f de 6,5 et de 2,8 $\text{mg}^{-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$), et pour le CYP (K_f de 4,4 et de 1,7 $\text{mg}^{-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$). Aucun effet agitation n'a été observé pour les deux autres molécules, avec des K_f allant de 1,1 à 1,9 $\text{mg}^{-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$ pour l'IPU et de 1,3 à 1,8 $\text{mg}^{-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$ pour le DMT. De même, la désorption est plus importante avec agitation, et cela pour les 4 molécules. Ainsi, le processus d'agitation de l'eau permettrait d'une part de remettre en suspension une partie des sédiments ce qui favoriserait l'adsorption des pesticides sur ces nouvelles MES. D'autre part, l'agitation permettrait d'homogénéiser la colonne d'eau par convection/dispersion tandis que seule la dispersion a lieu sans agitation. Ainsi, en condition d'eau stagnante, l'adsorption des pesticides serait limitée du fait d'une surface de contact avec le substrat plus faible qu'en condition d'eau circulante (i.e. pas de MES en stagnation). Enfin, la capacité d'adsorption des molécules est classée comme suit : BSC > CYP > IPU-DMT pour l'ensemble des conditions testées et les 2 sédiments. Leur capacité de désorption est classée inversement à celle de leur adsorption, à savoir : IPU > DMT > CYP-BSC. Ainsi, l'adsorption de l'IPU et du DMT sera plus réversible que celle du BSC et du CYP, en lien avec

leur K_f plus faible. Finalement, ces résultats étaient similaires sur les sédiments des deux ZTVA, c'est pourquoi un seul des deux sédiments est discuté en détail dans la publication (ZTVA mare).

Les processus d'adsorption semblent donc participer au pouvoir épurateur des ZTVA par une rétention au moins temporaire des pesticides, et seraient favorisés par une petite hauteur d'eau (ratio 1/1) au sein des ZTVA (forte adsorption et faible désorption). Au contraire, en période de forte charge hydraulique (grande hauteur d'eau – ratio 1/5), deux comportements peuvent être observés : l'adsorption des molécules les moins solubles (BSC et CYP) est plus importante dans les zones où l'eau est en mouvement que dans les zones où l'eau stagne ; l'adsorption des molécules les plus solubles (IPU et DMT) n'est pas influencée par l'hydrodynamique. Par ailleurs, toutes les molécules ont tendance à se désorber plus facilement lorsque l'eau stagne.

Les résultats expérimentaux obtenus ici montrent que les processus d'adsorption et de désorption sont gouvernés par différents facteurs (hauteur d'eau, agitation, propriétés physico-chimiques des molécules) (Figure C-1). Leur confrontation avec les résultats du suivi de terrain permettra de mieux évaluer leur impact respectif et leurs effets combinés.

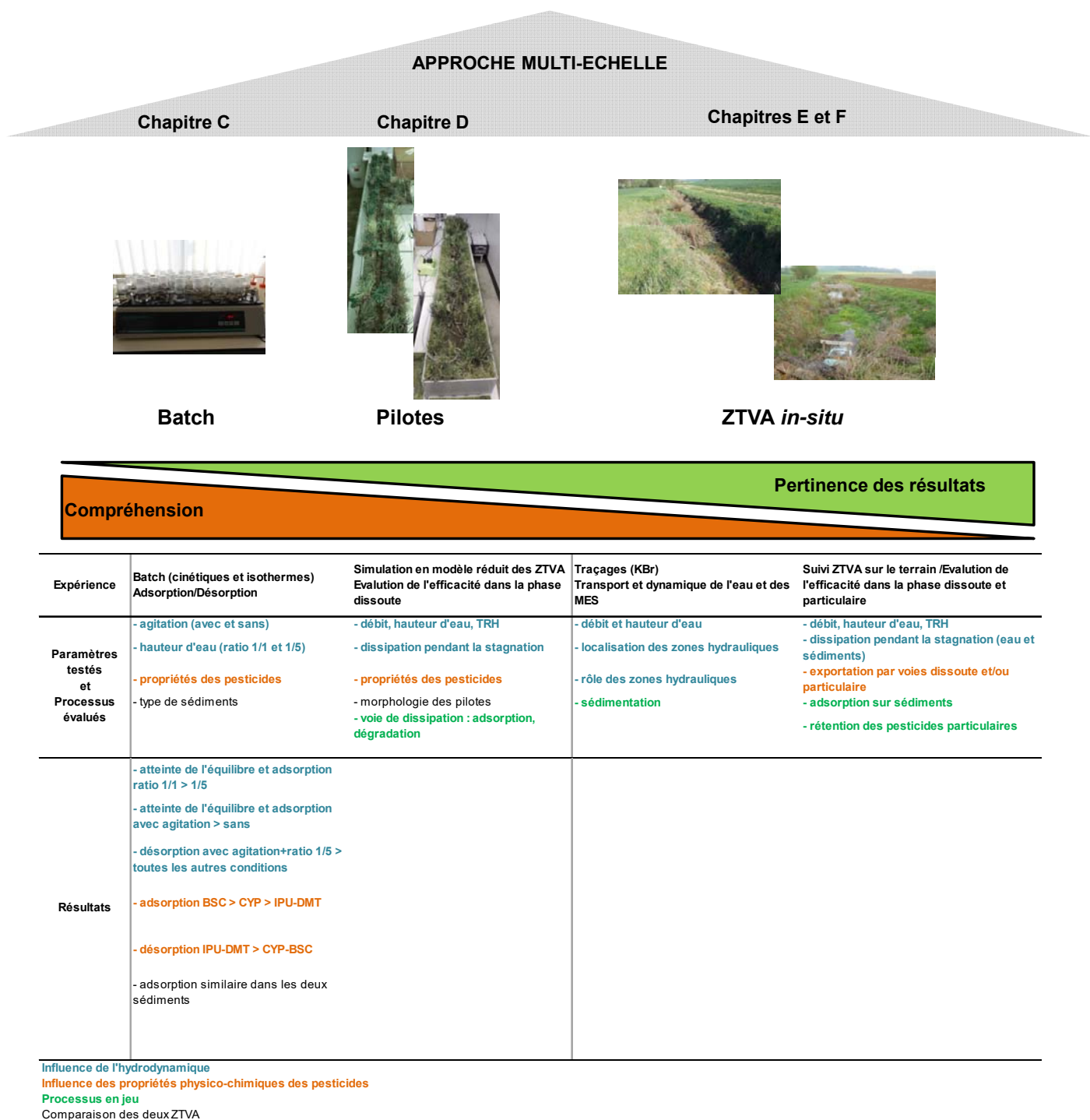


Figure C-1: Résumé de l'approche expérimentale utilisée et des résultats obtenus lors de l'expérimentation en batch.

Article: “Is pesticide sorption by constructed wetland sediments governed by water level and water dynamics?”

Céline Gaullier ^(1, 2, 3), Sylvie Dousset ^(1, 3), David Billet ^(1, 3), Nicole Baran ⁽²⁾

⁽¹⁾ Université de Lorraine – CNRS – Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux – 54506 Vandœuvre-lès-Nancy

⁽²⁾ BRGM (French Geological Survey) – 45060 Orléans CEDEX 02

⁽³⁾ LTSER France, Zone Atelier du Bassin de la Moselle – 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

C - I Abstract

Constructed wetlands (CWs) are used to reduce the pesticide inputs from tile drainage or runoff to surface water. Their effectiveness appears variable and remains to be better characterized and understood. The aim of this study was to assess the influences of two hydraulic parameters (i.e., dynamics and water level) on the sorption process occurring in CWs. Then, two solid/liquid ratios were studied (1/1 and 1/5) to mimic the water level variation in the field, and two agitation speeds were used (none and gentle agitation) to simulate different water dynamics (stagnation and flow pass, respectively). Sorption kinetics and isotherms were obtained for four pesticides with contrasting properties. The pesticide adsorption coefficients were classified as follows: boscalid (BSC) > cyproconazole (CYP) > isoproturon (IPU) ~ dimethachlor (DMT) at any ratio or agitation, corresponding to their water solubilities and K_{ow} values. The effect of the solid/liquid ratio was determined for all agitations for the 4 pesticides. Indeed, the adsorption equilibrium time was reached more quickly for the 1/1 ratio (24 – 72 h) than for the 1/5 ratio (96 – 120 h). In addition, the adsorption coefficients (K_f^{ads}) were larger for the 1/1 ratio (1.8 – 11.2 L.kg⁻¹) than for the 1/5 ratio (1.0 – 5.9 L.kg⁻¹). The agitation effect was evidenced only for the 1/5 ratio and for the more hydrophobic molecules, such as BSC and CYP, for which adsorption equilibrium time was never reached with agitation (> 120 h) while it was reached at 96 h without agitation. Moreover, the K_f^{ads} values were larger with agitation than without agitation for BSC and CYP, whereas they were similar for the two agitations for IPU and DMT. Our results demonstrated that the hydrodynamic function of CWs could influence pesticide sorption with variable effects according to the molecular properties and consequently influence the mitigation effect of CWs throughout the year.

Keywords: adsorption/desorption, isotherm, kinetic, equilibrium, solid/liquid ratio, agitation, hydrodynamic.

C - II Introduction

The pesticides used in agriculture could be transferred to surface water and ground water through point and diffuse sources, the latter being probably the most important (Vymazal and Březinová 2015). Reichenberger *et al.* (2007) described five pathways of diffuse pollution: surface runoff and erosion, spray-drift, leaching, drain flows (preferential flows) and other sources. In 2013, in France, pesticides were detected in 92 % of the 2950 surface water quality monitoring stations, and, in 60 % of cases, a suite of at least 10 pesticides was detected (SOeS, 2015). Many mitigation techniques have been implemented for several years to prevent pesticide input into surface water bodies, such as riparian buffer strips, vegetated ditches, and constructed wetlands (CWs) (Vymazal and Březinová 2015). The use of CWs for pesticide removal has expanded since the 1990s (Alvord and Kadlec 1995; Moore *et al.* 2001; Gregoire *et al.* 2009; Vymazal and Březinová 2015) with vertical subsurface flow CW, horizontal subsurface flow CW and free water surface CW (FWS CW) (Vymazal and Březinová 2015). CW's effectiveness to mitigate pesticide concentrations seems to depend on hydraulic characteristics (Boutron *et al.* 2011), especially the hydraulic residence time (HRT) (Gregoire *et al.* 2009; Vallée *et al.* 2015). A high hydraulic residence time increases the contact time between pesticides and the different solid matrices in the CWs, enhancing pesticide removal from the water by adsorption. The HRT of FWS CWs is controlled by the water level and flow. In laboratory experiments, variations of water level can be simulated with variations of the solid/liquid ratio (Boesten 1990; Cox *et al.* 1993; Bobé *et al.* 1997; Ying and Williams 2000). However, studies performed under different solid/liquid ratios have changed mass substrate and not water phase volume, unlike what is observed in the field (e.g., constant mass substrate).

Agitation, which is also an important parameter in sorption processes, is controlled by flow. In laboratory batch experiments, the variation of the speed of agitation allows mimicking different water dynamics. Walker and Jurado-Exposito (1998) and Kah and Brown (2007) showed that adsorption is lower in systems without agitation (incubation method) compared to classic batch experiments that favour a maximum agitation due to use of a head-over-head system. To our knowledge, no experiments have been performed at the same time with stagnant water and moderately/gently agitated water to estimate the agitation effect on pesticide sorption on sediments. Finally, many studies have shown that CWs effectiveness was also dependent to the physicochemical properties of molecules (Haarstad and Braskerud 2005; Tournebize *et al.* 2011; Maillard and Imfeld 2014; Vallée *et al.* 2015), such as solubility and hydrophobicity, where better removal was found for molecules with low solubility and high K_{ow} coefficients (Langeron *et al.* 2014; Vymazal and Březinová 2015).

Thus, the aim of this study was to evaluate the influence of hydraulic parameters on the effectiveness of FWS CWs to reduce pesticide transfer into surface water. As they may impact sorption processes, the parameters studied in the laboratory experiments were the water level and

dynamics. For that purpose, adsorption and desorption kinetics and isotherms were obtained for (i) two solid/liquid ratios (m/v) in order to simulate the variation in water level during a year in the FWS CWs and (ii) in gentle agitation or stagnant conditions in order to mimic water dynamics (i.e., flow pass or stagnation). To also assess the role of physicochemical properties, four pesticides with contrasted properties were studied: boscalid (BSC), cyproconazole (CYP), dimethachlor (DMT), and isoproturon (IPU). Finally, to estimate the impact of the nature of the sediment on sorption, 2 sediments with a few contrasted characteristics were tested.

C - III Material and methods

C - III. 1 Sediment characterization

The sediments were sampled from two CWs receiving agricultural drainage water at Manoncourt-sur-Seille (Meurthe et Moselle, Lorraine, France) and Ville-sur-Illon (Vosges, Lorraine, France) (Figure C-2). These CWs (and 7 others) were installed in 2010/2011 in Lorraine, France, between tile drainage outflow and rivers in order to reduce nutrient and pesticide inputs into surface water (Vallée *et al.* 2015). Samples were collected on the 2 cm top layer with a steel shovel, stocked in PVC trays and transported to the laboratory. They were air dried for one week, crushed and sieved through a 2 mm filter.

The determinations of the grain size distribution (NF X 31–107), pH_{water} (NF ISO 10390), organic carbon (NF ISO 10694), total nitrogen (NF ISO 13878), total iron (NF ISO 22036), calcium carbonate (NF ISO 10693) and cationic exchange capacity (CEC) (NF ISO 23470) were performed at INRA (Arras, France). The specific surface area was determined by adsorption/desorption of nitrogen at 77 K after degassing at 110 °C under a vacuum (10–6 mbar) (Gregg and Sing 1982).

Table C-1 shows the main physicochemical characteristics of the sediments.



Figure C-2: Localization of the two studied sites in Lorraine, France.

Table C-1: Physicochemical characteristics of the studied sediments.

	Clay g.kg ⁻¹	Silt g.kg ⁻¹	Sand g.kg ⁻¹	pH _{H2O}	Organic carbon g.kg ⁻¹	Total nitrogen g.kg ⁻¹	Total iron g.100 g ⁻¹	Total calcareous g.kg ⁻¹	CEC cmol ⁺ .kg ⁻¹	Specific surface m ² .g ⁻¹	Density g.cm ⁻³
Manoncourt-sur-Seille	405	519	76	6.7	25.5	2.15	5.0	<1	20.4	27.8	1.12
Ville-sur-Ilion	383	569	48	7.9	30.9	2.95	4.2	49	28.1	31.5	1.09

C - III. 2 Selected pesticides

Four pesticides were chosen based on their use on drained plots, their detection in drainage water entering the two FWS CWs and on the diversity of their physicochemical properties. The pesticides selected were two herbicides: isoproturon (3-(4-isopropylphenyl)-1,1-dimethylurea) and dimethachlor (2-chloro-*N*-(2-methoxyethyl)acet-2',6'-xylidide), and two fungicides: cyproconazole ((*2RS,3RS;2RS,3SR*)-2-(4-chlorophenyl)-3-cyclopropyl-1-(*1H*-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol) and boscalid (2-chloro-*N*-(4'-chlorobiphenyl-2-yl) nicotinamide). Their main characteristics are given in Table C-2. The analytical standards were purchased from Cluzeau (Sainte-Foy-La-Grande, France). All of these were analytical standard grade (> 98 %).

Table C-2: Properties of the four pesticides: dimethachlor (DMT), isoproturon (IPU), cyproconazole (CYP) and boscalid (BSC) (Lewis *et al.* 2016).

	BSC	CYP	IPU	DMT
Water solubility at 20 °C (mg.L ⁻¹)	4.6	93	70.2	2300
Octanol-water partition coefficient at pH 7, 20 °C	912	1230	316	148
Sorption coefficient K _{oc} (L.kg ⁻¹)	772	364	122	69
Half-life* at 20 °C (days)	246	142	12	6.5

*half-life determined at laboratory, in soils.

C - III. 3 Sorption studies

Measurements and observations in the field allowed us to choose two solid/liquid ratios (m/v). A 1/1 ratio was observed for low hydraulic charge (in the field, approximately 10 cm of water depth for 10 cm of sediments thickness), and a 1/5 ratio was observed for high hydraulic charge (in the field, approximately 40 – 50 cm of water depth for 10 cm of sediments thickness). The two studied solid/liquid ratios were expressed in mass of sediment dry weight for a water volume (m/v). To mimic field conditions, the mass of sediment was kept constant for both conditions while the volume of water differed. To reproduce the contact conditions of the field, we carried out laboratory experiments under horizontal gentle agitation (Innova 2300, New Brunswick) and without agitation (stagnation). With the intention of dealing with the same suspended particle (SP) concentrations for the two ratios, different speeds of agitation were used for the two ratios: 65 rotations per min (rpm) for the 1/1 ratio and 160 rpm for the 1/5 ratio. These two speeds of agitation were chosen by determining the SP concentration

after two hours of agitation by sampling water (4 mL for the 1/1 ratio and 20 mL for the 1/5 ratio) and then filtering through 0.7 µm glass fibre filters to separate the SPs from the dissolved fraction (triplicate). With these speeds of agitation, the quantification of SPs was $530 \pm 84 \text{ mg.L}^{-1}$ for the two ratios.

C - III. 4 Kinetic experiments

In each adsorption experiment, 60 mL (1/5 ratio, 35 mm thick) or 12 mL (1/1 ratio, 7 mm thick) of 4 mg.L^{-1} pesticide solution prepared in 0.01 M of CaCl_2 solution was added to a glass flask containing $12 \pm 0.1 \text{ g}$ of sediment dry weight (7 mm thick) previously humidified with 6.6 mL of pure water (55 % moisture). Flasks were covered with Parafilm® (Bemis, Neenah, USA) to avoid evaporation. The concentrations of pesticide in solution were determined after 2, 8, 24, 48, 72, 96 and 120 h of horizontal gentle agitation or not at $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. For each contact time, samples were prepared in triplicate. Likewise, triplicate samples without sediment (blank) and triplicate samples without pesticide solution (control) were submitted to the same conditions. For each time, an aliquot of 20 mL (1/5 ratio) and 8 mL (1/1 ratio) of the supernatant was placed in a polycarbonate centrifuge tube and then centrifuged at $4,600 \times g$ for 10 min in order to eliminate any suspended particles. Finally, 1 mL aliquot was transferred to an amber glass vial for pesticide analysis.

The number of SPs was determined as described above for the different contact times: 2, 8, 24, 48, 72, 96 and 120 h.

The percentage of pesticide adsorbed at any time t , P_{ads} (%), was calculated using the following mass balance equation:

$$P_{ads} = \frac{Q_{ads}}{Q_i} \times 100 \quad (\text{eq. 1})$$

where Q_{ads} (mg of pesticide per kg of sediment) is the amount of pesticide adsorbed at any time t (eq. 2) and Q_i (mg.kg^{-1}) is the initial pesticide amount; and

$$Q_{ads} = (C_i - C_{ads}) \times \frac{V}{M} \quad (\text{eq. 2})$$

where C_i and C_{ads} (mg.L^{-1}) are the initial and the liquid-phase concentrations of pesticide at any time t , respectively, V is the solution volume (L) and M is the sediment mass (kg). Controls revealed that adsorption was negligible on the glass flask.

Desorption kinetic experiments were conducted after a 96 h contact time, previously determined as the pseudo-equilibrium time for the adsorption kinetics samples. The supernatant was removed, then replaced with 60 mL (1/5 ratio) or 12 mL (1/1 ratio) of 0.01 M of CaCl_2 solution and covered. The concentrations of pesticide desorbed in solution were determined after 2, 8, 24, 48, 72, 96 and 120 h of horizontal gentle agitation or not, at $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. For each time, samples were prepared in triplicate.

Likewise, triplicate samples without sediment (blank) and triplicate samples without pesticide solution (control) were submitted to the same conditions. Controls revealed no desorption from the glass flask.

The percentage of pesticide desorbed at any time t , P_{des} (%), was calculated using the following mass balance equation (eq. 3):

$$P_{des} = \frac{Q_{des}}{Q_{ads\ eq}} \times 100 \quad (\text{eq. 3})$$

where Q_{des} is the amount of pesticide desorbed at any time t (mg of pesticide per kg of sediment) (eq. 4) and $Q_{ads\ eq}$ is the amount of pesticide (mg.kg⁻¹) adsorbed at pseudo-equilibrium (96 h);

$$Q_{des} = C_{des} \times \frac{V}{M} \quad (\text{eq. 4})$$

where C_{des} (mg.L⁻¹) is the liquid-phase concentrations of the pesticide at any time t , V is the solution volume (L) and M is the adsorbent mass (kg).

Adsorption/desorption isotherms and modelling

Adsorption isotherms were conducted by adding 60 mL (1/5 ratio, 35 mm thick) or 12 mL (1/1 ratio, 7 mm thick) of different concentrations of pesticide solution (0.04 – 0.2 – 0.5 – 1 – 4 mg.L⁻¹) prepared in 0.01 M of CaCl₂ to 12 ± 0.1 g of sediment (7 mm thick) previously humidified with 6.6 mL of pure water (55 % moisture). Flasks were covered with Parafilm® (Bemis, Neenah, USA) to avoid evaporation. The mixture was gently agitated or not at 20 ± 1 °C for the 96 h pseudo-equilibrium time determined previously with the adsorption kinetic samples. For each concentration, samples were prepared in triplicate. Blanks and controls were also prepared to quantify adsorption of pesticides on the flasks and to check the non-contamination of the sediments, respectively.

Desorption isotherms were realized from an initial concentration of 1 mg.L⁻¹. After a 96 h contact time (20 ± 1 °C), the supernatant was replaced with 60 mL (1/5 ratio) or 12 mL (1/1 ratio) of 0.01 M of CaCl₂ solution, covered and agitated or not for 24 h. Three successive desorption steps were performed.

The adsorbed pesticide concentration, Q_{ads} (mg of pesticide per kg of sediment), was calculated using eq. 2 for each initial concentration.

The adsorption data were described using the Freundlich equation (eq. 5), and the desorption data were described using the Freundlich equation (eq. 6):

$$x/m = K_f^{ads} \times C_{eq}^{1/n_{ads}} \quad (\text{eq. 5})$$

$$x/m = K_f^{des} \times C_{eq}^{1/n_{des}} \quad (\text{eq. 6})$$

where K_f^{ads} and K_f^{des} are the (empirical) adsorption and desorption coefficients (mg^{1-1/n}.L^{1/n}.kg⁻¹), respectively; $1/n_{ads}$ and $1/n_{des}$ are the (empirical) adsorption and desorption coefficients, respectively. In addition, a hysteresis coefficient (H) was calculated ($H = 1/n_{des} / 1/n_{ads}$) for desorption. In general, hysteresis is defined only for $H < 0.7$ (Barriuso *et al.* 1994). When H decreases, the hysteresis increases, indicating a more irreversible adsorption.

C - III. 5 Pesticide analysis

Chromatographic analyses were conducted using the dual RSLC UltiMate 3000 (Rapid Separation Liquid Chromatography), Dionex®. A volume of 500 μL was injected. The sample was flushed onto the online Solid Phase Extraction (SPE) with water/methanol (90/10) (v/v) at a flow rate of 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. The SPE column was the Oasis HLB 25 μm , 2.1 \times 20 mm, Waters. After 1 min of flushing, a ten-port switching valve diverted the SPE to the LC system. At 2 min, the SPE was switched back to the SPE pump and flushed with methanol to precondition the column for the next injection. After switching to the LC system in back flush mode, the analytical pump was used to separate the four analytes at 35 °C on the Kinetex C18 2.6 μm (4.6 mm x 100 mm), Phenomenex. The mobile phase at a flow rate 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ consisted of a gradient of methanol and distilled water. The gradient ramp started at 40 % methanol and finished at 80 % in 7 min. Total elution ran in 10.2 min. The four pesticides were examined using a diode array detector at 215 nm. Determination of the limits of quantification (LOQ) was based on the standard deviation (SD) of the Y intercepts of linear regressions and the slope of the calibration curve (S) according to the following formula: $\text{LOQ} = 10 (\text{SD}/\text{S})$ (Miller and Miller 1988). The calculated LOQ values were 10.4, 10.3, 5 and 4.9 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for DMT, IPU, BSC and CYP, respectively.

C - III. 6 Statistical analysis

Statistical analyses were conducted using R software. Concerning the kinetic sorption, Student's t-test was used in order to determine the adsorption equilibrium time comparing values of adsorbed percentage two by two (with a degree of significance of $\alpha = 0.05$). The equilibrium time (t_{eq}) was estimated when there was no significant difference between the values for two consecutive time points. After its determination, the percentage of pesticide adsorbed at equilibrium (P_{eq} adsorption) was calculated and corresponded to the calculated P_{ads} (see eq. 1) at the equilibrium time. The same tests were also used for determination of the desorption equilibrium time using the desorbed percentage, and for calculation of the percentage of pesticide desorbed at equilibrium (P_{eq} desorption). Then, analysis of variance (ANOVA) was conducted using Tukey's HSD post hoc test to detect significant differences (with a degree of significance of $\alpha = 0.05$) between adsorbed percentage at equilibrium time for the four conditions (two ratios and two agitations), the four pesticides and the two sediments. The same tests were also used for desorbed percentage at the equilibrium time.

To determine a sediment effect on the adsorption isotherms, we compared the adsorbed amount (considered at equilibrium and extrapolated to the isotherm) of the two sediments using an ANOVA followed by Tukey's HSD post hoc test to detect significant differences (with a degree of significance of $\alpha = 0.05$) for each concentration tested (0.04 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to 4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), for the four conditions studied and the four molecules. Finally, for results obtained with desorption isotherms, an ANOVA was also

conducted using Tukey's HSD post hoc test to detect significant differences between the total desorbed percentage (with a degree of significance of $\alpha = 0.05$) and the H values (with a degree of significance of $\alpha = 0.001$).

C - IV Results and discussion

C - IV. 1 Effect of sediment nature

Table C-1 shows the main physicochemical characteristics of the two studied sediments. The texture (silty clay, determined with the USDA soil texture triangle), organic carbon, total nitrogen and total iron contents and specific surface are similar for the two sediments. In contrast, the total calcareous content (4.9 % and < 0.1 %), CEC (28.1 and 20.4 $\text{cmol}^+.\text{kg}^{-1}$) and $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ (7.9 and 6.7) are higher for the sediment of Ville-sur-Illon than that of Manoncourt. Despite these differences, statistical tests revealed any matrices effect on the equilibrium adsorption and desorption percentage (with a degree of significance of $\alpha = 0.05$) whatever the pesticide. A few studies reported the influence of pH on IPU sorption, but none for the three others molecules studied here. Boivin *et al.* (2005) showed that pH does not have an effect on IPU, for pH values ranging from 5.3 to 8.2, whereas Moeys *et al.* (2011) demonstrated an effect for pH values ranging from 3.8 to 9.3. In our study, close enough pH values (6.7 and 7.9) might conceal any difference between the two matrices. In the same way, El Arfaoui *et al.* (2012) highlighted that adsorption of IPU is limited for soils containing more than 10 % of calcareous content. In our study, the maximum calcareous content does not exceed 4.9 %, which could explain the lack of sediment effect. No other study dealt with the impact of CEC on our four molecules (BSC, CYP, IPU and DMT), but some studies were performed for other molecules. The influence of CEC on adsorption is not clear and seems to be molecule dependent. For instance, Farenhorst *et al.* (2009) and Dollinger *et al.* (2015) showed that CEC (varying from 7 to 24 $\text{cmol}^+.\text{kg}^{-1}$ and from 1.8 to 33.6 $\text{cmol}^+.\text{kg}^{-1}$, respectively) and adsorption coefficient (K_d) were correlated for 2,4 D and glyphosate. In contrast, Fernández-Bayo *et al.* (2008) showed that CEC (from 4.5 to 28.8 $\text{cmol}^+.\text{kg}^{-1}$) and K_d are inversely correlated for imidacloprid, and no relationship was found for diuron.

Our results showed no significant difference between the two sediments for adsorption, and desorption isotherms showed the same trends for the four conditions studied and the four molecules between the two sediments. Thus, only results obtained for the Manoncourt-sur-Seille sediments were presented in details in this paper (those of Ville-sur-Illon were presented in the supplementary material – Annexe 7).

C - IV. 2 Molecule behaviour

At each tested condition (ratio and agitation) and according to the adsorbed percentage at equilibrium, the four molecules are classified in this order: BSC (31 – 83 %) > CYP (27 – 79 %) > IPU (16 – 65 %) ~ DMT (17 – 65 %) (Table C-3). The adsorption equilibrium is reached faster for BSC and CYP than for IPU and DMT for the 1/1 ratio, whereas equilibrium is reached at the same time for the four molecules for the 1/5 ratio (Table C-3). These results seem to be related with their physicochemical properties, especially with the octanol/water coefficient (K_{ow}) (Table C-2), which is higher for BSC and CYP (912 and 1230, respectively) than for IPU and DMT (316 and 148, respectively). The four molecules can be classified in two groups according to their behaviour: the hydrophobics (BSC and CYP) and the moderately hydrophobics (IPU and DMT). All isotherms are well adjusted with the Freundlich model, where the R^2 are higher than 0.97, except for two cases for CYP where adjustment is less satisfactory, probably due to greater analytical uncertainties since this molecule has the least sensitive UV response. Values for $1/n$ are generally between 0.53 and 1.16 but are less than 1 in the majority of cases, indicating saturation of adsorption sites when the supernatant's initial concentration of pesticides increases. The K_f^{ads} values obtained in this study (Table C-4) are in agreement with those reported in the literature, which were mainly determined for initial concentrations ranging from 0.6 to 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$, at sites with limited saturation. The K_f^{ads} of IPU varied from 0.9 to 2.3 L.kg^{-1} on sediments (Margoum 2003; Bromilow *et al.* 2006; Vallée *et al.* 2014) even up to 7 L.kg^{-1} (Passeport *et al.* 2011), and K_f^{ads} of BSC varied from 4.7 to 19.3 L.kg^{-1} for soils and sediments (Vallée *et al.* 2014; Mukherjee *et al.* 2016). No data is mentioned in the literature for CYP and DMT.

At each tested condition and according to the total desorbed percentage (% of amount adsorbed at equilibrium), the four molecules are classified in this order: IPU (34 – 46 %) ~ DMT (28 – 42 %) > CYP (9 – 22 %) ~ BSC (6 – 19 %) (Table C-5). All the K_f^{des} are lower than the K_f^{ads} , suggesting a partial reversibility of the adsorption. The H values obtained for BSC and CYP varied from 0.02 to 0.10, whereas they varied from 0.12 to 0.33 for DMT and IPU, suggesting a higher reversibility of the adsorption for IPU and DMT than for BSC and CYP (Table C-5). The IPU reversibility had been demonstrated by Cooke *et al.* (2004) (70 to 100 % extracted), Passeport *et al.* (2011) (H = 0.20) and Vallée *et al.* (2014) (55 % extracted, H = 0.24). On the other hand, Vallée *et al.* (2014) showed that BSC was very reversible (65 % extracted, H = 0.81). The sediment in their study was richer in clays (56 % against 40 % in this study) and poorer in organic carbon (1.7 % against 2.6 % in this study). Thus, the greater hysteresis obtained for BSC (and CYP) in this study could be explained by the establishment of irreversible bonds between these molecules and the sediment, especially with the organic matter. Thus, the bonds involved during the adsorption could be different between the hydrophobic molecules (BSC and CYP) and moderately hydrophobic molecules (IPU and DMT). BSC and CYP could be adsorbed on the high energy sites where adsorption is less reversible

than on the low energy sites that could be occupied by IPU and DMT, the least adsorbed molecules. Therefore, the adsorption of IPU and DMT is partially reversible, which reduces the amount of pesticide retained in the long term, contrary to BSC and CYP that are more strongly adsorbed.

Table C-3: Sorption kinetics characteristics for the four pesticides studied (boscalid: BSC, cyproconazole: CYP, isoproturon: IPU and dimethachlor: DMT) and the four conditions tested for Manoncourt-sur-Seille: time equilibrium (t_{eq}) and equilibrium percentage (P_{eq}).

P_{eq} adsorption (at equilibrium) is in % of the initial amount applied (4 mg.L^{-1}), and P_{eq} desorption (at equilibrium) is in % of amount adsorbed at equilibrium.

		Adsorption				Desorption			
		BSC	CYP	IPU	DMT	BSC	CYP	IPU	DMT
t_{eq} (h)	ratio 1/1 - shaking	24	24	72	72	24	2	48	24
	ratio 1/1 - no shaking	24	48	48	48	24	24	48	48
	ratio 1/5 - shaking	>120	>120	>120	>120	24	8	8	2
	ratio 1/5 - no shaking	96	96	96	96	24	24	72	48
P_{eq} (%)	ratio 1/1 - shaking	$83 \pm 0.4 \text{ a}$ (a)	$74 \pm 0.4 \text{ a}$ (b)	$65 \pm 0.3 \text{ a}$ (c)	$65 \pm 0.4 \text{ a}$ (c)	$5 \pm 0.2 \text{ a}$ (b)	$6 \pm 0.1 \text{ a}$ (b)	$22 \pm 0.8 \text{ c}$ (a)	$20 \pm 0.3 \text{ b}$ (a)
	ratio 1/1 - no shaking	$77 \pm 0.2 \text{ a}$ (a)	$79 \pm 1.0 \text{ a}$ (a)	$62 \pm 0.9 \text{ a}$ (b)	$59 \pm 1.0 \text{ a}$ (b)	$5 \pm 0.0 \text{ a}$ (b)	$7 \pm 0.3 \text{ a}$ (b)	$28 \pm 1.0 \text{ c}$ (a)	$23 \pm 0.6 \text{ b}$ (a)
	ratio 1/5 - shaking	$64 \pm 0.6 \text{ b}$ (a)	$53 \pm 1.7 \text{ b}$ (b)	$31 \pm 0.6 \text{ b}$ (c)	$29 \pm 0.7 \text{ b}$ (c)	$11 \pm 0.2 \text{ a}$ (b)	$13 \pm 0.4 \text{ a}$ (b)	$37 \pm 3.6 \text{ b}$ (a)	$37 \pm 6.2 \text{ a}$ (a)
	ratio 1/5 - no shaking	$31 \pm 1.5 \text{ c}$ (a)	$27 \pm 1.1 \text{ c}$ (a)	$16 \pm 1.3 \text{ c}$ (b)	$17 \pm 0.8 \text{ c}$ (b)	$11 \pm 1.0 \text{ a}$ (b)	$14 \pm 0.9 \text{ a}$ (b)	$52 \pm 2.0 \text{ a}$ (a)	$40 \pm 0.9 \text{ a}$ (a)

Letters in bold shown significative differences between the four conditions studied for the same molecule (comparison in column).

Letters in parenthesis shown significative differences between the four molecules for the same condition studied (comparison in line).

Statistics were performed with ANOVA following with a Tukey HSD post-hoc test with a degree of significance of $\alpha = 0,05$.

Table C-4: Adsorption coefficients (K_f^{ads} in $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$) obtained for the four pesticides studied (boscalid: BSC, cyproconazole: CYP, isoproturon: IPU and dimethachlor: DMT) and the four conditions tested.

		K_f^{ads}	$1/n^{ads}$	R^2
BSC	ratio 1/1 - shaking	13.5 ± 1.5	1.15 ± 0.09	0.98
	ratio 1/1 - no shaking	10.8 ± 1.1	1.16 ± 0.1	0.97
	ratio 1/5 - shaking	6.5 ± 0.1	0.76 ± 0.03	0.99
	ratio 1/5 - no shaking	2.8 ± 0.1	0.72 ± 0.05	0.98
CYP	ratio 1/1 - shaking	8.1 ± 1.5	1.19 ± 0.22	0.86
	ratio 1/1 - no shaking	8.3 ± 0.8	1.51 ± 0.15	0.97
	ratio 1/5 - shaking	4.4 ± 0.2	0.84 ± 0.05	0.99
	ratio 1/5 - no shaking	1.7 ± 0.2	0.53 ± 0.08	0.87
IPU	ratio 1/1 - shaking	2.7 ± 0.0	0.92 ± 0.03	1,00
	ratio 1/1 - no shaking	2.2 ± 0.1	0.95 ± 0.09	0.97
	ratio 1/5 - shaking	1.9 ± 0.1	0.8 ± 0.04	0.99
	ratio 1/5 - no shaking	1.1 ± 0.1	0.93 ± 0.07	0.98
DMT	ratio 1/1 - shaking	2.5 ± 0.1	0.70 ± 0.03	0.99
	ratio 1/1 - no shaking	1.9 ± 0.0	0.72 ± 0.03	1.00
	ratio 1/5 - shaking	1.8 ± 0.1	0.79 ± 0.05	0.98
	ratio 1/5 - no shaking	1.3 ± 0.1	0.78 ± 0.07	0.97

Letters in bold shown significative differences between the four conditions studied for the same molecule (comparison in column).

Statistics were performed with ANOVA following with a Tukey HSD post-hoc test with a degree of significance of $\alpha = 0,05$.

Table C-5: Values of the Freundlich desorption isotherm parameters K_f^{des} ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$) and $1/n_{des}$ for the four pesticides studied (boscalid: BSC, cyproconazole: CYP, isoproturon: IPU and dimethachlor: DMT) and the four conditions tested at a $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ initial concentration.

Initial adsorbed amount was determined at equilibrium (96 h) and expressed in mg of pesticide adsorbed per kg of sediment. Total desorbed amount was determined after three successive step of desorption and expressed in mg of pesticide desorbed per kg of sediment. Total desorbed percentage was expressed in % of amount adsorbed at equilibrium (96 h) and determined after three successive steps of desorption.

		K_f^{des}	$1/n_{des}$	R^2	Initial adsorbed amount ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Total desorbed amount ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Total desorbed percentage (%)	H
BSC	ratio 1/1 - shaking	1.2 ± 0.0	0.05 ± 0.01	0.83	1.01 ± 0.008	0.08 ± 0.002	8 ± 0.2 b	0.04 b
	ratio 1/1 - no shaking	1.1 ± 0.0	0.03 ± 0.00	0.87	0.99 ± 0.002	0.07 ± 0.003	7 ± 0.3 b	0.03 b
	ratio 1/5 - shaking	3.2 ± 0.2	0.07 ± 0.02	0.51	3.03 ± 0.202	0.57 ± 0.020	19 ± 1.0 a	0.09 a
	ratio 1/5 - no shaking	2.0 ± 0.1	0.01 ± 0.00	0.11	2.01 ± 0.097	0.12 ± 0.026	6 ± 1.0 b	0.01 b
CYP	ratio 1/1 - shaking	1.1 ± 0.0	0.06 ± 0.01	0.91	1.01 ± 0.011	0.11 ± 0.000	11 ± 0.1 b	0.05 b
	ratio 1/1 - no shaking	1.0 ± 0.0	0.04 ± 0.01	0.67	0.94 ± 0.018	0.09 ± 0.006	10 ± 0.6 b	0.03 b
	ratio 1/5 - shaking	2.9 ± 0.1	0.08 ± 0.01	0.94	2.73 ± 0.083	0.61 ± 0.020	22 ± 0.0 a	0.10 a
	ratio 1/5 - no shaking	1.8 ± 0.1	0.02 ± 0.00	0.18	1.83 ± 0.172	0.16 ± 0.020	9 ± 1.0 b	0.04 b
IPU	ratio 1/1 - shaking	1.3 ± 0.0	0.28 ± 0.02	0.97	0.88 ± 0.011	0.30 ± 0.004	34 ± 0.6 b	0.30 a
	ratio 1/1 - no shaking	1.1 ± 0.0	0.24 ± 0.02	0.94	0.83 ± 0.016	0.28 ± 0.004	34 ± 0.8 b	0.25 a
	ratio 1/5 - shaking	1.7 ± 0.1	0.17 ± 0.04	0.65	1.53 ± 0.177	0.69 ± 0.015	46 ± 3.0 a	0.21 b
	ratio 1/5 - no shaking	1.0 ± 0.0	0.14 ± 0.01	0.96	0.93 ± 0.012	0.36 ± 0.002	39 ± 1.0 b	0.15 b
DMT	ratio 1/1 - shaking	1.2 ± 0.1	0.23 ± 0.03	0.89	0.87 ± 0.006	0.24 ± 0.007	28 ± 0.7 b	0.33 a
	ratio 1/1 - no shaking	1.1 ± 0.0	0.21 ± 0.02	0.94	0.80 ± 0.011	0.24 ± 0.005	31 ± 0.8 b	0.29 a
	ratio 1/5 - shaking	1.5 ± 0.2	0.14 ± 0.04	0.50	1.40 ± 0.176	0.57 ± 0.025	42 ± 4.0 a	0.18 b
	ratio 1/5 - no shaking	1.2 ± 0.0	0.09 ± 0.01	0.90	1.12 ± 0.042	0.32 ± 0.007	29 ± 1.0 b	0.12 b

Letters in bold shown significative differences between the four conditions studied for the same molecule.

Statistics were performed with ANOVA following by a Tukey HSD post-hoc test with a degree of significance of $\alpha = 0,05$ (% des) and $\alpha = 0,001$ (H).

C - IV. 3 Effects of agitation and solid/liquid ratio on adsorption

C - IV. 3. 1 Sorption kinetics

Focusing on the agitation effect, the adsorption equilibrium times are more quickly reached without agitation than with agitation, for each the ratio and molecule, except for CYP for which the equilibrium time is longer without agitation than with agitation for the 1/1 ratio (Table C-3). Sediment agitation would allow new adsorption sites to be generated by the resuspension of sediment particles (Walker and Jurado-Exposito 1998), whereas no particle was in suspension in the water column without agitation. Thus, the resuspension of particles by agitation would explain the longer equilibrium time for the two ratios. The differences in adsorption kinetics could be also explained by the fact that the amount of pesticide adsorbed at equilibrium is lower without agitation thereby the equilibrium is reached faster. This agitation effect is stronger for the 1/5 ratio, for which the adsorption equilibrium time is reached at 96 h without agitation while it is still not reached after 120 h of agitation for all the molecules. This stronger effect may be due to a greater amount of SPs in the water column for the 1/5 ratio (e.g., $530 \text{ mg.L}^{-1} \times 60 \text{ mL} = 32 \text{ mg SPs}$) than for the 1/1 ratio (e.g., $530 \text{ mg.L}^{-1} \times 12 \text{ mL} = 6 \text{ mg SPs}$). All these observations highlight the impact of SP presence on the adsorption process.

Focusing on the ratio effect at whatever agitation, the equilibrium times are more quickly reached for the 1/1 ratio (24 – 72 h) than the 1/5 ratio (96 – 120 h) for the four molecules (Figure C-3 – Table C-3). Without agitation, the pesticide transport is influenced by only molecular diffusion in the water column. The distance travelled by pesticide diffusion from water to sediment would be lower when the solid/liquid ratio is large (1/1 ratio) as previously suggested by Boutron *et al.* (2011), explaining that equilibrium is reached more quickly for the 1/1 ratio than the 1/5 ratio without agitation. Indeed, for an average value of the diffusion coefficient (D) at $4.66.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ for a molecule (Calvet *et al.* 2005), the distance travelled (d_m) in 24 h (Δt) of this molecule will be approximately 8.97 mm (according to the Einstein-Smoluchowsky equation $d_m = \sqrt{2D.\Delta t}$, Bokris and Reddy, 1977). Without agitation, the higher water level for the 1/5 ratio could explain why the equilibrium is only reached at 96 h whereas it is reached at 24 – 48 h for the 1/1 ratio (with a lower water level).

On the other hand, with agitation the pesticide transport is also influenced by the convection/dispersion processes that facilitate the access of pesticides to the sediment and SP interfaces. The higher water level for the 1/5 ratio (35 mm against 7 mm for 1/1 ratio) could explain why equilibrium was reached more slowly for the 1/5 ratio than the 1/1 ratio.

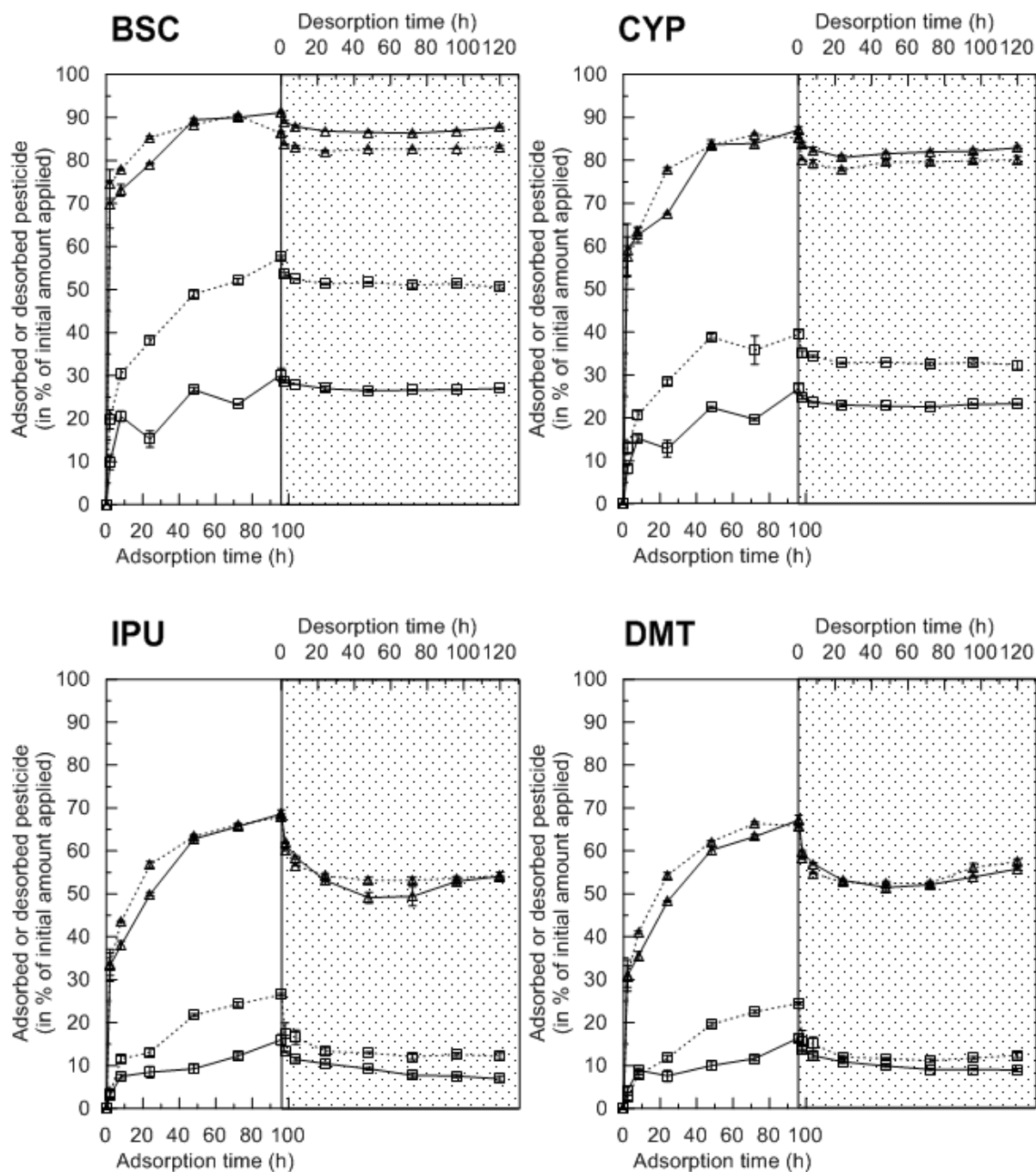


Figure C-3: Effect of the solid/liquid ratio and the agitation speed on the boscalid (BSC), cyproconazole (CYP), isoprotruron (IPU), and dimethachlor (DMT) sorbed percentage.

Data points represent means, and error bars indicate the standard errors of the triplicate samples. Triangles represent the 1/1 ratio and squares the 1/5 ratio. Dashed lines represent the gentle horizontal agitation condition and solid lines represent the no agitation condition. The desorbed percentage was determined from the amount adsorbed at 96 h (pseudo equilibrium time).

C - IV. 3. 2 Influence of agitation on the K_f^{ads}

For the two ratios tested, the K_f^{ads} obtained with agitation tend to be higher than those obtained without agitation except for CYP at the 1/1 ratio (Table C-4). As previously discussed, the greater amount of SPs for the 1/5 ratio (32 mg) than for the 1/1 ratio (6 mg) highlights the agitation effect for the 1/5 ratio (Figure C-4). For the four molecules, the K_f^{ads} varied from 1.8 to 13.5 $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$ with agitation and from 1.1 to 10.8 $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$ without agitation (Table C-4). These observations are also made on the adsorbed percentages at equilibrium (Figure C-3 – Table C-3). Indeed, for the 1/5 ratio, the adsorbed percentages are higher with agitation than without agitation, for each molecule, whereas they are similar for the 1/1 ratio. These results could be explained by (i) the resuspension of sediment particles and (ii) the homogenization of the water column by the horizontal agitation inducing transport by convection/dispersion. With agitation, each molecule of the water column was in contact with the sediment for the two ratios, whereas without agitation, the diffusion occurred on the whole water column for the 1/1 ratio and on half of the water column for the 1/5 ratio ($d_m = 17.9$ mm for 96 h). This difference on the molecule-sediment contact could explain the absence of agitation effect on K_f^{ads} in the case of the 1/1 ratio. Thereby, without agitation, the K_f^{ads} are (i) dependent on the chosen equilibrium time, which will influence the distance travelled by diffusion, and (ii) dependent on the distance to be travelled by molecular diffusion.

C - IV. 3. 3 Influence of ratio on the K_f^{ads}

The K_f^{ads} are significantly higher for the 1/1 ratio (K_f^{ads} from 1.9 to 13.5 $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$) than for the 1/5 ratio (K_f^{ads} from 1.1 to 6.5 $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$), whatever the agitation and molecule (Figure C-5 – Table C-4). These results are not in agreement with those of the literature that report that the K_f^{ads} (or K_d^{ads}) tends to decrease as the solid/liquid ratio increases (determined with horizontal agitation) (Grover and Hance 1970; Bobé *et al.* 1997; Margoum *et al.* 2006). However, these authors compared the K_f^{ads} for different solid/liquid ratios by varying the amount of introduced substrate for an equal water volume, so the pesticide-substrate contact surfaces have been increased by a substrate dispersion in water according to agitation speed (Grover and Hance 1970; Walker and Jurado-Exposito 1998), leading to an increase in K_f^{ads} . In our study, the protocol was different, on the one hand, because the amount of sediment was kept constant and the volume of supernatant was increased (as observed *in situ*), and, on the other hand, because the SP concentration was fixed identically regardless of the ratio. We could not compare our results with those of the literature because of the lack of experiments dealing with the ratio effect (i) by varied water volume and (ii) for stagnant water.

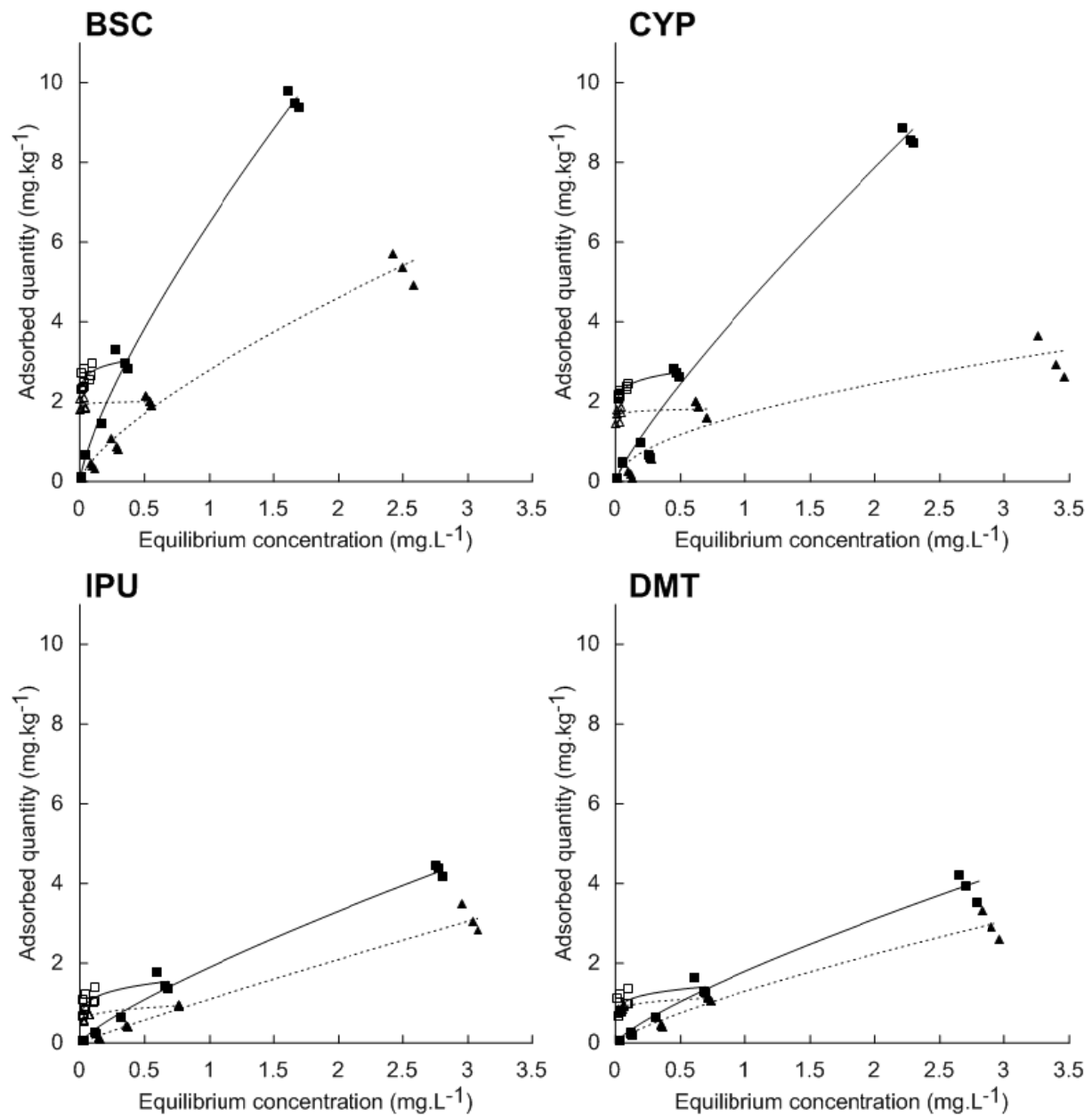


Figure C-4: Agitation effect on sorption isotherms of boscalid (BSC), cyproconazole (CYP), isotroturon (IPU), and dimethachlor (DMT) for the 1/5 ratio.

Adsorption isotherms (full symbols) fitted with the Freundlich model and desorption isotherms (empty symbols) fitted with the Freundlich model for gentle horizontal agitation (solid lines, squares) and no agitation (dashed lines, triangles). Desorption isotherms from a 1 mg.L⁻¹ initial concentration.

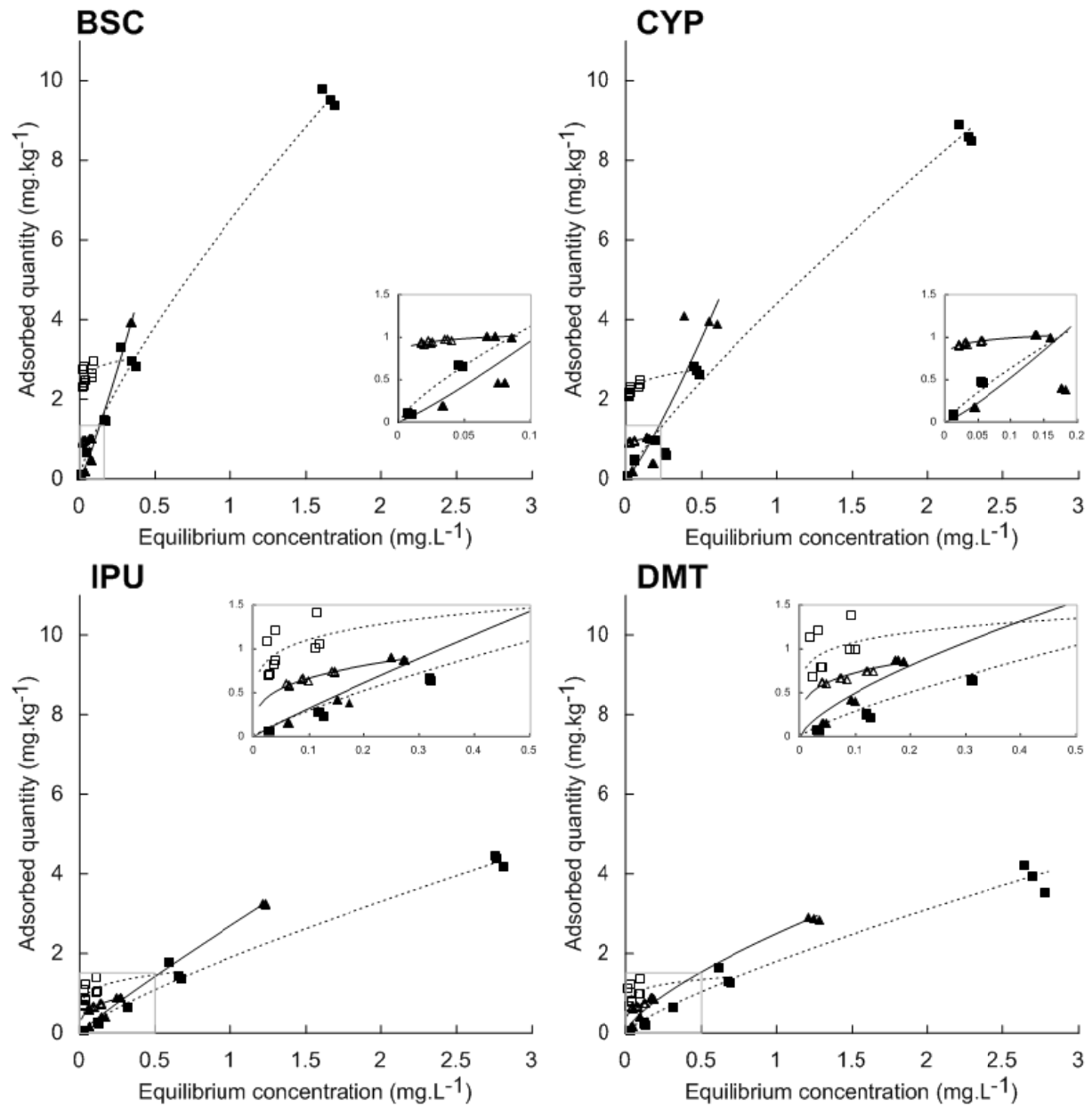


Figure C-5: Solid/liquid ratio effect on sorption isotherms of boscalid (BSC), cyproconazole (CYP), isotroturon (IPU), and dimethachlor (DMT) for the gentle horizontal agitation condition.

Adsorption isotherms (full symbols) fitted with the Freundlich model and desorption isotherms (empty symbols) fitted with the Freundlich model for the 1/1 ratio (solid lines) and the 1/5 ratio (dashed lines). Square in the upper or bottom right is a zoom on the desorption isotherm determined from a 1 mg.L⁻¹ initial concentration.

C - V Effect on desorption

Focusing on the kinetics, for all the tested conditions and the four molecules, desorption is generally faster than adsorption (Table C-3) except for one condition, the 1/1 ratio without agitation where desorption is as fast as adsorption. This exception confirms the previously stated assumptions: (i) pesticides are transferred by molecular diffusion without agitation, and the speed of transfer from water to sediment and from sediment to water is similar, and (ii) a low water level allows the solution to be in equilibrium with the sediment. Desorption equilibrium is reached more quickly with agitation (from 2 h to 48 h) than without agitation (from 24 h to 72 h) for the two studied ratios (Figure C-3 – Table C-3). The molecules previously adsorbed on the whole of the particles (sediment and SP) could release into solution faster by the resuspension of SP, which would explain why the equilibrium is more rapidly reached with agitation than without agitation. In the absence of agitation, the desorption equilibrium times are relatively similar between the two ratios (24 h to 72 h) for BSC, CYP and DMT. Equilibrium times for IPU are more disparate, as it is reached at 48 h for the 1/1 ratio at whatever agitation and from 8 to 72 h for the 1/5 ratio (Figure C-3 – Table C-3). On the other hand, with agitation, equilibrium times are different between the two ratios: equilibrium is reached faster for IPU and DMT for the 1/5 ratio (2 – 8 h for the 1/5 ratio compared to 24 – 48 h for the 1/1 ratio), whereas equilibrium times are similar between the two ratios for BSC and CYP (2 – 24 h) (Table C-3). Without agitation, the solid/liquid ratio does not have an influence on the speed of exchanges between sediment and water. This is probably due solely to the molecular diffusion process which occurs without agitation, indicating that the time equilibrium is established over the first mm of the solid/liquid interface (see the Einstein-Smoluchowsky equation). In contrast, with agitation the process of convection/dispersion would imply that the solid/liquid interface is not in equilibrium at the 1/5 ratio due to a greater dispersion within the water column, in contrast to the 1/1 ratio. This would allow the less hydrophobic molecules studied here (IPU and DMT) to quickly desorb in the presence of a small ratio (1/5).

Focusing on the desorption isotherm, for each molecule, the K_f^{des} , the total desorbed amounts (0.57 to 0.69 mg.kg⁻¹) and the total desorbed percentages (19 % to 46 % according to the molecule) are the highest for the 1/5 ratio with agitation (Figure C-4, Figure C-5 – Table C-5). The three other conditions have similar total desorbed amounts (0.07 to 0.36 mg.kg⁻¹, according to the molecule) and the total desorbed percentages (6 % to 39 %, according to the molecule). The H values are less than 0.7, indicating a great hysteresis for all the conditions studied. No study have dealt with the agitation effect or solid/liquid ratio for pesticides desorption, but one reported the solid/liquid ratio effect on phosphorus desorption (Sui et Thompson 2000). They showed that the desorption of phosphorus was all the more important when the solid / liquid ratio was small (head-over-head agitation), as we have shown in this study. Furthermore, in our study, we have shown that desorption is influenced by the

combined effects of the solid/liquid ratio and the agitation process. Indeed, without agitation, no ratio effect is visible (in terms of kinetics and isotherms).

C - VI Conclusion

This study highlighted (i) that adsorption equilibrium was reached more quickly and (ii) that the adsorbed amounts were higher for a high solid/liquid ratio (m/v, 1/1) than for a low solid/liquid ratio (m/v, 1/5) because the water level is smaller for the 1/1 ratio, reducing the distance to be travelled by the molecules to reach the substrate and therefore the time to reach it. In addition, for each ratio, agitation increases the equilibrium times by causing the resuspension of particles, which generates new adsorption sites. Agitation also promotes increases in the adsorbed and desorbed amounts when the solid/liquid ratio is small (m/v, 1/5) by the resuspension of particles and by homogenization of the water column. Finally, the agitation effect seems more marked for the most hydrophobic molecules. The experimental results obtained showed that the sorption processes are governed by factors dependent on natural conditions occurring in CWs (i.e., water level and agitation), as well as the physicochemical properties of the molecules.

Thus, *in situ*, where the water level is flow proportional, adsorption would be facilitated in the case of low flow (from 1 to 5 L.s⁻¹ at our study sites). This is the case in autumn/winter when rainfall is weak or in spring when crops take water from the soil reserve. These two conditions lead to reduced drained water entering the CWs. Periods of low hydraulic load account for more than 50 % of incoming flows during the drainage period (from November to June) at the two study sites. In the case of high flow (> 10 L.s⁻¹), pesticides could also be adsorbed on suspended particles in addition to sediment in the through flow pathway, where desorption would also be favoured, while in the stagnant or by-passed zones, the adsorption on sediment would be lower but almost irreversible. However, a high hydraulic load in the field will induce a low residence time of water (from 30 min to 12 h for our two sites), often less than the time required to achieve sorption equilibrium, which would limit the adsorbed amounts. Otherwise, this high hydraulic load can favour the resuspension of sediment loaded with pesticides and their transfer to the river. Moreover, according to their properties, the molecules will be found in different compartments of the buffer zones: water, suspended particles or sediments.

This study shows that CW's hydrodynamics are an essential parameter to be taken into account in order to evaluate their effectiveness. It will also be necessary to confirm these results using a dynamic lab-scale experiment in which hydrodynamic parameters can be controlled (flow, water level, dead zones, etc.).

Acknowledgements

This research received financial support from the Agence de l'Eau Rhin Meuse, the BRGM, the University of Lorraine, the FEDER (Fonds Européens de Développement Régional) and the Zone Atelier du Bassin de la Moselle. The authors thank the Agence de l'Eau Rhin Meuse and the BRGM for the fellowship. The authors also thank A. Razafitianamaharavo (LIEC, Nancy) for her helpful laboratory work and the farmers and R. Cherrier and F.X. Schott (Chambre Régional d'Agriculture du Grand-Est) for field access.

Chapitre D - INFLUENCE DE L'HYDRODYNAMIQUE SUR LA RÉDUCTION DES FLUX DE PESTICIDES AU SEIN DES ZTVA - ÉTUDE EN BACS PILOTES

Les résultats de ce chapitre ont fait l'objet d'un article soumis dans la revue « Ecological Engineering » en 2019.

Résumé synthétique

Dans notre étude, la première approche expérimentale mise en œuvre au laboratoire a mis en évidence l'importance de la hauteur d'eau et de l'agitation ainsi que des propriétés des pesticides sur leur adsorption et leur désorption sur les sédiments des deux ZTVA étudiées. Cependant, cette approche n'a pas permis de prendre en compte la morphologie des ZTVA ni la variation temporelle de l'hydrodynamique, et notamment celle des débits, de la hauteur d'eau et de la vitesse de l'eau au cours de l'année de drainage. Or, ces paramètres sont connus pour influencer l'hydraulique des ZTVA, mais ont rarement été étudiés pour leur influence sur l'épuration des pesticides (Boutron *et al.* 2011; Elsaesser *et al.* 2011; Vallée *et al.* 2015a). Le temps de résidence hydraulique (TRH) est considéré comme un facteur important dans l'épuration des pesticides (Stehle *et al.* 2011). Cependant, la relation entre le TRH et l'efficacité n'est pas évidente à souligner lors d'études de terrain, alors que les études réalisées en conditions contrôlées au laboratoire rapportent que l'efficacité est d'autant plus grande que le TRH est grand. Ces études de laboratoire ont été réalisées à des débits variant de 0,05 L/s à 3,2 L/s, ce qui correspond à des TRH de 7,4 jours à 4 h (Holland *et al.* 2004; Maillard *et al.* 2016). Ces conditions de débit sont plutôt associés à des débits considérés comme faibles sur nos deux ZTVA sachant que l'on peut mesurer régulièrement des débits allant jusqu'à 20 L/s, réduisant considérablement le TRH au sein de la ZTVA (de quelques minutes à quelques heures). Or, les temps d'équilibre mesurés dans l'étude en batch variaient de 24 h à plus de 120 h pour la modalité « agitation ». On peut donc supposer que sur le terrain le processus d'adsorption n'ait pas le temps d'atteindre l'équilibre pour un TRH très court, limitant l'efficacité des ZTVA à réduire les teneurs en pesticides. De plus, notre étude en batch a aussi montré que la désorption semblait être favorisée lors de long TRH (modalité sans agitation), contrebalançant alors avec la rétention des pesticides.

L'objectif de ce travail était d'évaluer l'influence de débits contrastés (fort et faible) sur le transport de l'eau et des pesticides au sein des deux ZTVA suivies sur le terrain (un fossé et une mare) et l'impact des variations de débit sur l'épuration des teneurs en pesticides présents dans les eaux de drainage agricole atteignant ces ZTVA. Pour cela, une expérimentation en conditions contrôlées, en bacs pilotes, a été réalisée. Cette approche méthodologique par l'utilisation de modèles réduits des ZTVA est pertinente puisqu'elle permet d'être plus représentatif des conditions de terrain (morphologie, hydrodynamique, temporalité) qu'une étude en batch tout en permettant d'étudier un ou plusieurs mécanismes ciblés.

Cette expérience a été réalisée en chambre phytotronique, à l'aide de modèles réduits à l'échelle 1/40^e et 1/20^e pour le fossé et la mare, respectivement. Deux temps de résidence hydraulique théorique (TRH) ont été simulés pour chaque mésocosme, en faisant varier le débit et la hauteur d'eau. Les

paramètres hydrauliques ont été choisis représentatifs de l'hydraulique de terrain, et adaptés à l'échelle des pilotes. Ainsi, le débit fort a été simulé pour un débit de 7,5 L/s sur le terrain (i.e. 10 % des débits sur l'année sont compris entre 5 et 10 L/s sur les deux ZTVA) et pour un débit faible de 2 et 1 L/s sur le terrain, (i.e. 70 à 90 % des débits sont compris entre 0 et 5 L/s sur l'année). L'expérience s'est déroulée en 3 temps, en commençant par une phase de « charge » (injection d'une solution comprenant les 4 pesticides à 200 µg/L chacun, ainsi qu'un traceur, l'ion chlorure Cl⁻ à fort débit, suivie d'une phase de « décharge » (concentration en pesticides de 0 µg/L et sans traceur) à fort débit (55 et 8 mL/min pour la mare et le fossé, respectivement) d'une durée de 12 h chacune. Ensuite, la même succession de phases « charge/décharge » a été réalisée à faible débit (7 et 1.8 mL/min pour la mare et le fossé, respectivement) cette fois pendant 36 h pour chaque phase (injection pesticides à 200 µg/L + traceur, l'ion bromure Br⁻ pendant la charge). Ces deux étapes correspondaient pour chacun des 2 dispositifs, à un TRH d'environ 4 h et 12 h, respectivement pour le fort et le faible débit, soit du même ordre de grandeur que ceux observés sur le terrain (de 30 min à 6 h, et de 8 h à 60 h, à fort et faible débit respectivement). Enfin, une dernière étape de stagnation a été simulée pendant 50 jours simulant un arrêt du drainage avec maintien d'eau dans le dispositif. En plus de suivre la dissipation des 4 pesticides pour lesquels les processus de sorption ont été étudiés en laboratoire (boscalide (BSC), cyproconazole (CYP), isoproturon (IPU) et diméthachlore (DMT)), certains métabolites de l'IPU et du DMT ont aussi été recherchés tout au long de l'expérimentation. Il s'agissait d'évaluer l'influence du débit (fort, faible et stagnation) sur le processus de dégradation de ces pesticides.

Notre étude a mis en évidence que le processus de convection était dominant à fort débit, permettant un flux d'eau et de solutés uniforme au sein des ZTVA. Au contraire, à faible débit, le processus dominant était la dispersion (associée à de la convection), entraînant la formation de zones isolées dans la ZTVA dans lesquelles les teneurs en pesticides étaient différentes de celles mesurées en sortie. Les résultats soulignent l'importance de l'hydrodynamique (débit et TRH) sur l'efficacité d'épuration des pesticides, avec une efficacité plus importante à faible débit (variant de 18 % à 54 %) qu'à fort débit (variant de 1 % à 32 %). L'efficacité est donc d'autant plus importante que le TRH est élevé, en raison d'un temps de contact plus long entre les pesticides présents dans l'eau et les substrats (sédiments/végétaux). De même, les pourcentages en métabolites provenant du DMT et de l'IPU étaient plus importants à faible débit (de 0,4 à 1,4 %) qu'à fort débit (de 0 à 0,6 %), indiquant qu'un long TRH favorise également le processus de dégradation. L'efficacité est aussi molécule dépendante, ainsi la rétention du BSC et du CYP est plus importante que celle de l'IPU et du DMT, en lien avec leur capacité d'adsorption, comme précédemment montré lors de l'expérience en batch. Les teneurs en BSC et CYP quantifiés dans les sédiments en fin d'expérimentation plus importantes que celles en IPU et DMT confirment le rôle de l'adsorption dans la

réduction des flux de pesticides en sortie de dispositifs. Enfin, la phase de stagnation (débit nul) a mis en évidence une rapide disparition des molécules mères de la phase aqueuse (environ 2 jours), associée à une production de métabolites pour le DMT (de 17,5 et 35 % pour le fossé et la mare, respectivement) alors qu'elle était quasi nulle pour l'IPU (5 % pour les deux ZTVA). Ces résultats semblent donc indiquer que les métabolites de l'IPU seraient rapidement dégradés, ce qui expliquerait les faibles teneurs mesurées, ou que l'IPU serait sujet à d'autres processus de dissipation tel que la photolyse ou l'hydrolyse, non mesurés dans cette étude, ou se dégraderait en d'autres métabolites non recherchés. Finalement, l'efficacité d'épuration mesurée au sein du fossé était plus importante que dans la mare, pour les deux débits suivis, en lien avec la performance hydraulique, plus grande dans le fossé.

Les deux approches expérimentales au laboratoire en batch et bacs pilotes montrent que les ZTVA sont efficaces pour épurer une partie des molécules mères en les retenant dans la ZTVA via l'adsorption ou la dégradation, pouvant conduire à la production de métabolites (Figure D-1). De plus, la prise en compte de la morphologie et de l'hydrodynamique a mis en évidence que le flux n'était pas uniforme au sein de la ZTVA, pouvant limiter l'efficacité des ZTVA puisque la totalité du volume n'est pas utilisée pour l'épuration. En parallèle de ces études au laboratoire, un monitoring de terrain a été réalisé pendant trois années afin de comprendre le fonctionnement hydraulique des ZTVA et d'évaluer leur efficacité à réduire les teneurs en pesticides. Ainsi, les résultats obtenus au laboratoire nous permettront d'appréhender les résultats obtenus sur le terrain.

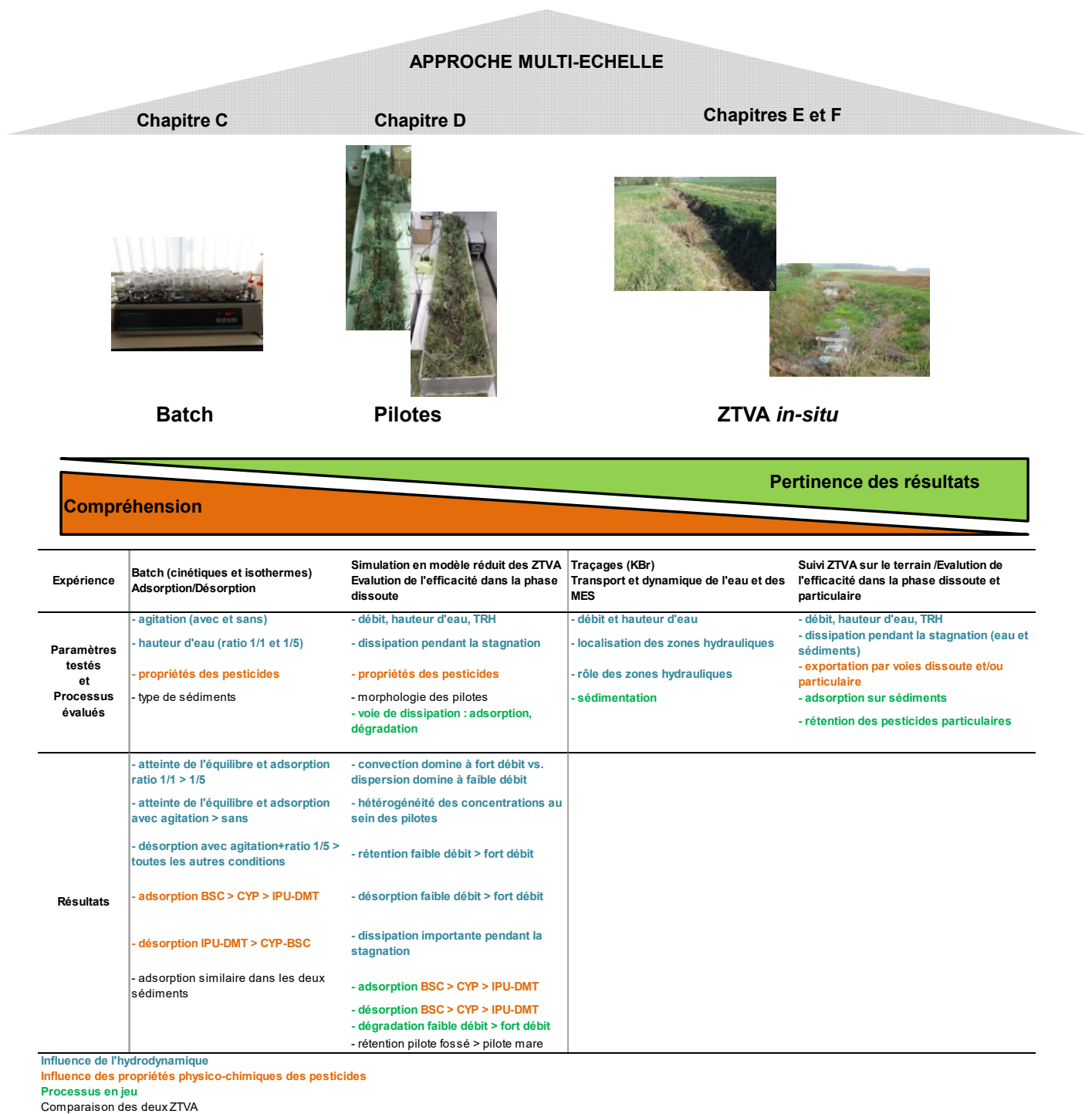


Figure D-1: Résumé de l'approche expérimentale utilisée et des résultats obtenus lors de l'expérimentation en bacs pilotes.

Article: “Wetlands hydrodynamics and pesticide mitigation at pilot-scale”

Céline Gaullier ^(1, 2, 3), Nicole Baran ⁽²⁾, Sylvie Dousset ^(1, 3), Nicolas Devau ⁽²⁾,
David Billet ^(1, 3), Géraldine Kitzinger ⁽¹⁾, Emeline Coisy ⁽²⁾

⁽¹⁾ Université de Lorraine – CNRS – Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux – 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

⁽²⁾ BRGM – 45060 Orléans CEDEX 02, France

⁽³⁾ LTSER France, Zone Atelier du Bassin de la Moselle – 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

D - I Abstract

Constructed wetlands (CWs) are useful for reducing pesticide transfer from drainage into surface water, though little was known about the influence of hydrodynamics. We thus assessed this influence on the mitigation of four pesticides with contrasted properties—boscalid (BSC), cyproconazole (CYP), isoproturon (IPU) and dimethachlor (DMT)—under controlled flow-rate conditions at the pilot-scale over 62 days. Pesticide mitigation was less effective in a pond than in a ditch, due to the lower hydraulic performance of a pond. Moreover, pesticide mitigation was more significant at low than at high flow rates for both pilots. At high flow rate, water transport is mainly governed by convection, but at low flow rates both water transport and mitigation are governed by hydrodynamic dispersion, inducing a longer contact time between pesticides and substrate due to longer hydraulic retention. Finally, BSC and CYP are better mitigated than DMT and IPU, even if they are also more strongly released during low flow rates. In addition, the mitigation of pesticides and some of their metabolites produced inside the pilots was almost complete during stagnation. Thus, the mitigation of pesticides can be optimized by increasing hydraulic residence time, whatever the type of wetlands.

Keywords: Constructed wetland, residence time, flow rate, adsorption, pesticide degradation

D - II Introduction

In order to protect and improve water quality (EU Water Framework Directive, 2000 (OJ L 327, 2000)), the use of Free Water Surface Constructed Wetlands (FWS CWs) with tile drains at about 1-m depth has emerged as a cost-effective way of reducing contaminant loading from drainage waters (Schultz *et al.*, 1995; Moore *et al.*, 2001; Tournebize *et al.*, 2012; Vallée *et al.*, 2015b). Their effectiveness in mitigating pesticide concentrations has been demonstrated in several studies (Moore *et al.*, 2001; Wilson *et al.*, 2011; Elsaesser *et al.*, 2011), but locally negative mitigation rates have been reported as well depending on molecules and hydrological year (Passeport *et al.*, 2013; Maillard and Imfeld, 2014; Vallée *et al.*, 2015b). Several parameters are known to affect the hydraulic effectiveness of CWs, such as (i) the length-to-width ratio (LWR) of the wetland, and (ii) the hydraulic residence time (HRT), flow rate and water depth, but the influence of these hydraulic parameters on pesticide mitigation has rarely been studied (Blankenberg *et al.*, 2007; Boutron *et al.*, 2011; Elsaesser *et al.*, 2011; Haarstad and Braskerud, 2005; Vallée *et al.*, 2015a).

HRT is considered as one of the main factors influencing the mitigation effectiveness of CWs (Stehle *et al.*, 2011); it is mainly controlled by the flow path through the wetland, inflow rate, and water depth. From field experiments, the influence of HRT on pesticide mitigation is not very clear (Maillard and Imfeld, 2014; Vallée *et al.*, 2015b), but some studies carried out under controlled conditions reported an increased effectiveness with a longer HRT (Elsaesser *et al.*, 2011; Vallée *et al.*, 2015a). These authors tested HRTs ranging from 4 hours to 7.4 days, corresponding to inflow rates ranging from 3.2 L.s⁻¹ to 0.05 L.s⁻¹ (Holland *et al.*, 2004; Elsaesser *et al.*, 2011; Vallée *et al.*, 2015a; Maillard *et al.*, 2016), which can be assimilated to low flow rates in the field, where flow rates can range from 0.01 to 20 L/s (Larson *et al.*, 2000; Vallée *et al.*, 2015b). However, the effectiveness of high flow rates coupled with very short HRTs (a few hours) was rarely studied under controlled conditions, even though they may represent about 50% of drainage flow over one year in the field (Tournebize *et al.*, 2013; Vallée *et al.*, 2015b). In addition, flow rate and water depth both affect wetland hydraulics (Holland *et al.*, 2004) by changing the effective volume that can be used for pollutant mitigation, and the length-to-width ratio (LWR) seems to be a major factor in determining the effectiveness of a CW by controlling flow uniformity (Thackston *et al.*, 1987; Su *et al.*, 2009); these authors showed that the mitigation effectiveness of a CW is considered as satisfactory for a LWR between 1.8 and 10.

Our study is one of the first to investigate the influence of highly contrasted flow rates on the flow patterns of hydraulic zones in CWs, and their impact on pesticide mitigation. For that purpose, laboratory experiments were carried out on two pilot-scale wetlands with different designs under variable hydrodynamic conditions, studying four pesticides—boscalid (BSC), cyproconazole (CYP),

isoproturon (IPU) and dimethachlor (DMT)—with different physico-chemical properties. Such a controlled small-scale approach, compared to an *in-situ* study, is required for understanding the parameters and processes controlling pesticide mitigation in CWs. The experiments were conducted by associating two conservative tracers (chloride and bromide) with the four pesticides during a drainage period with alternating high-, low- and zero flow.

D - III Material and Methods

D - III. 1 Pilot set-up

Two laboratory pilot installations, both reproducing field CWs, were constructed in polyvinylchloride. Soils and sediments were sampled in field CWs, dried for one week at 24 °C, crushed and sieved at 2 mm, and then homogenized. Their main characteristics are provided in Table A.1. The first pilot reproduced a ditch-shaped CW at Manoncourt-sur-Seille (France) at 1:40 scale, using 22 kg of soil from this site deposited with a thickness of 3 cm and covered with 360 g of sediment over 0.5 cm thick. It was 225 cm long and 2.5 cm wide, with an enlarged section of 25 x 6.5 cm. The vegetation, grown from seeds in the soil, was dominated by *Juncus effusus*, *J. bufonius* and grasses on the edges of the pilot that not affected flow) (Fig. 1).

The second pilot reproduced a CW formed by a succession of three ponds at Ville-sur-Illon (France) at 1:20 scale, using 55 kg of soil from the site deposited with a thickness of 5 cm and covered with 2 kg of sediment over 0.5 cm thick. It was 235 cm long and 20-30 cm wide, depending on the ponds, with an island (15 x 7 cm) at the beginning of the second pond, as in the field. The vegetation, again developed from seeds in the soil, was dominated by *Juncus effusus*, *J. inflexus* and *J. articulatus* on the pond edges (not affecting flow), and by *Typha latifolia* and *Veronica becabunga* inside the ponds (Figure D-2). The detailed dimensions of the pilots are given in Table A.2. Both ditch and pond CWs were chosen for their contrasted design and their simplicity of laboratory implementation, in order to reproduce their use for large-scale pesticide mitigation.

Before running the experiments over a 62-day period, both pilots were left during 8 months for stabilization and plant growth, and were watered by tap water. Operating conditions in the phytotronic room were 20±2 °C, with a day/night ratio of 14/10 h, a hygrometry of 70% and a brightness of 3100 to 3800 lx.

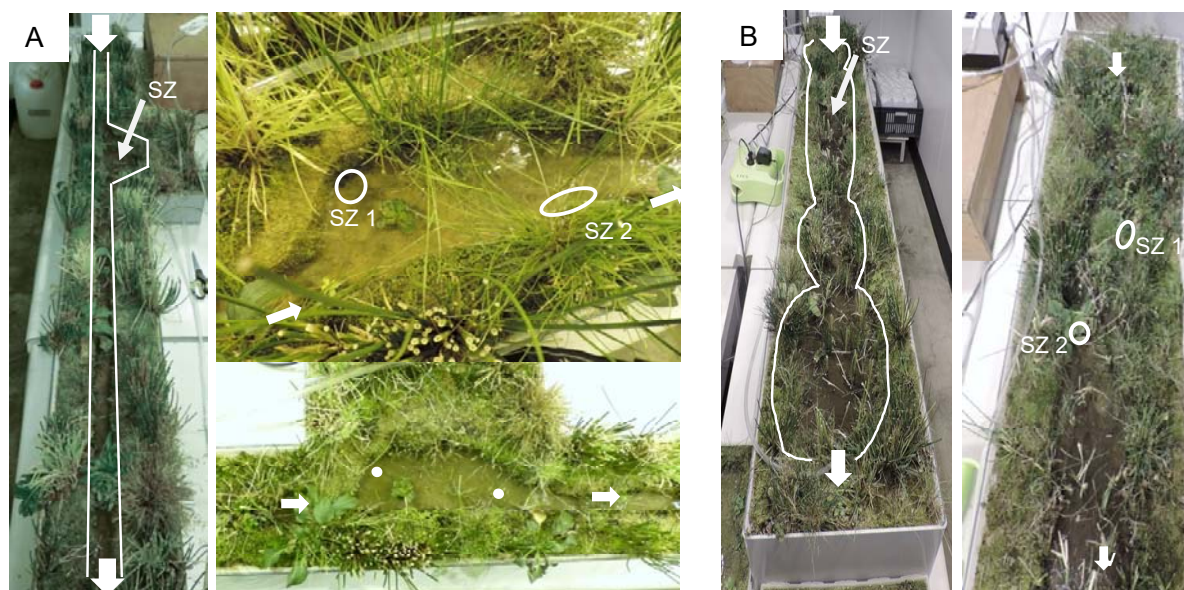


Figure D-2: Experimental ditch pilot (A) and pond pilot (B) and location of specific zones (SZ) inside the pilots.

D - III. 2 Selected pesticides

Four pesticides were selected on the basis of their field application on drained plots, their detection in the water of existing CWs, and the diversity of their physico-chemical properties. The selected pesticides were the two fungicides *boscalid* (2-chloro-N-(4'-chloro[1,1'-biphenyl]-2-yl)pyridine-3-carboxamide) and *cyproconazole* (α -(4-chlorophenyl)- α -(1-cyclopropylethyl)-1H-1,2,4-triazole-1-ethanol), and the two herbicides *isoproturon* (*N,N*-dimethyl-*N'*-(4-(1-methylethyl)phenyl)urea) and *dimethachlor* (2-chloro-*N*-(2,6-dimethylphenyl)-*N*-(2-methoxyethyl)acetamide). Their main properties are given in Table A.3 (Annexe 8). The standards of pesticides were purchased from Cluzeau (Sainte-Foy-La-Grande, France). All of these were analytical standard grade (>98%) and are used both for treatment and confirmation. The analytical standards of IPU and DMT metabolites (described in Table A.4 – Annexe 8) were purchased from Restek (Lisses, France), Sigma (Lyon, France), Neochema (Bodenheim, Germany) and Techlab (Metz, France).

D - III. 3 Simulated drainage, stagnation and tracing

In the field, flow-rate monitoring (with an ultra-sound flow meter, 950-US 50 Hz, SIGMA) over one year indicated that 90% of the flow values varied from 0 to 4 L.s⁻¹ and 10% varied from 4 to 10 L.s⁻¹ for the ditch (D) CW. For the pond (P) CW, 70% of the flow values varied from 0 to 5 L.s⁻¹, 10% varied from 5 to 10 L.s⁻¹ and 20% varied from 10 to 18 L.s⁻¹. In addition, a stagnation period (zero flow) also occurred after a drainage event.

Based on these field observations, we applied two distinct inflow rates to each pilot, calculated according to the pilot scales of 1:40 and 1:20. The high inflow rates were $7.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ for the ditch pilot (D-HF) and $55.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ for the pond pilot (P-HF), corresponding to field scales of 7.5 and $7.4 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$. These values are representative of the high and medium inflow rates defined for ditch CW and pond CW, respectively. Thus, for the high flow rate, the nominal HRTs (i.e. the wetland-volume/flow-rate ratio) were 4.0 and 2.8 h for ditch pilot and pond pilot, respectively. This agrees with the HRTs measured in the field at high flow (about 30 min to 6 h). The low inflow rates were 1.8 and $8.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ for ditch pilot (D-LF) and pond pilot (P-LF), respectively, corresponding to field values of 1.9 and $1.1 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$, respectively. The nominal HRTs were 11.0 and 9.8 h for the ditch and pond pilots, respectively; these values have the same order of magnitude as the HRTs measured in the field at low flow (about 8 to 60 h). A drainage event was simulated during 12 h for a high inflow rate and during 36 h for a low inflow one, corresponding for each flow rate condition to at least three nominal HRTs in the pilot. Subsequently, a stagnation period (no-flow) was simulated for 50 days to represent a long *in-situ* period of stagnation (i.e. almost three months in summer). During this step, to balance evapotranspiration, the water depth was maintained at 1 cm and 1.5 cm, respectively for the ditch and the pond pilots, by adding distilled water twice a day.

Drainage inflow was injected continuously through Teflon tubing (AJD00017, Saint Gobain, France) using a peristaltic pump (Ismatec IPS-16). The water inlet and outlet were located in the middle of each pilot. The simulated drainage was divided into eight consecutive charge and discharge steps (S1 to S8) (Table D-1 Table D-1: Simulated hydraulic parameters and characteristics of each step (S0 to S8)). BSC, CYP, IPU and DMT were injected with a concentration of $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ at the same time as water-tracer ions at $11.5 \pm 1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ during the S1 and S3 charge steps, and distilled water was injected during the S2, S4, S5 and S8 discharge steps. The tracers used were chloride (CaCl_2) during the S1 step (high flow) and bromide (KBr) during the S3 step (low flow), for determining the mean (real) HRT and for measuring the hydraulic efficiency. No loss of ions and pesticides was observed in the inlet solution. Moreover, the first high inflow charge (S1) was done in a half-full pilot, i.e. in the field the CW was not dry when drainage started.

In addition, a brilliant blue (BB) dye tracer at $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ was continuously injected after discharge S8. Pictures were automatically taking each minute for D-LF, and each 30 sec for D-HF, P-HF and P-LF, to monitor the water pathways.

Table D-1: Simulated hydraulic parameters and characteristics of each step (S0 to S8).

	Initial State	Charge	Discharge	Charge	Discharge	Discharge	Charge	Stagnation	Discharge
STEP	S0	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
C_{in} pesticides ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0	200	0	200	0	0	200	0	0
Duration step	-	12 h	12 h	36 h	12 h	36 h	12 h	50 d	7 d
Injected ion	-	Cl ⁻	-	Br ⁻	-	-	-	-	-
Ditch		D-HF		D-LF					
Flow rate (mL.min^{-1})	-	6.7 ± 0.2	7.0 ± 0.1	1.8 ± 0.3	6.8 ± 0.1	1.8 ± 0.1	1.8 ± 0.1	-	1.4 ± 0.4
Water level (cm)	0.8	1.5	1.5	1	1.5	1	1	1	1
Volume (L)	0.9	1.7	1.7	1.2	1.7	1.2	1.2	1.2	1.2
HRTn (h)	-	4.3	4.0	11.0	4.2	10.7	11.1	-	14.3
Pesticide/sediment surface contact ($\mu\text{g.cm}^{-2}$)	-	0.47	-	0.33	-	-	0.33	-	-
Pond		P-HF		P-LF					
Flow rate (mL.min^{-1})	-	55.5 ± 1.5	55.1 ± 4.9	8.0 ± 0.2	56.0 ± 0.4	7.9 ± 0.1	8.0 ± 0.3	-	7.4 ± 0.2
Water level (cm)	1.5	3	3	1.5	3	1.5	1.5	1.5	1.5
Volume (L)	4.7	9.4	9.4	4.7	9.4	4.7	4.7	4.7	4.7
HRTn (h)	-	2.8	2.8	9.8	2.8	10.0	9.8	-	10.6
Pesticide/sediment surface contact ($\mu\text{g.cm}^{-2}$)	-	0.44	-	0.22	-	-	0.22	-	-

D - III. 4 Sampling strategy

During the drainage periods (S1 to S5 and S8), outlet effluents were continuously collected through a Teflon tube (AJD00017, Saint Gobain, France) with a peristaltic pump (Ismatec IPS-16); they were stored in polyethylene flasks using a fraction collector (Foxy 200TM). At high flow (S1-S2-S4), automatic samples were taken every 15 min during the first 3 h and then every hour for the following 9 h. At low flow (S3-S5-S8), automatic samples were taken every 30 min during the first 6 h and then every 3 h for the following 30 h, and over the next 6 days for the S8 steps. All samples were stored less than 12 h in the polyethylene flasks (pesticide loss from 1 to 5% in the flasks, determined in triplicate at $200 \mu\text{g.L}^{-1}$) and then stored in glass tubes. Moreover, all samples were individually analysed within 24 hours.

In addition, 5 mL water samples were collected manually inside the pilots in two specific zones (SZ) (Figure D-2), every 3 h at high flow (S1-S2-S4), and every 9 h at low flow (S3-S5-S8) for the two pilots (4 samples). During the S7 stagnation period, composite (6 x 1 mL) samples representative for the pilot were taken in the same place, daily for the first 10 days, and then after 12, 14, 16, 18, 20, 26, 32, 38, 44, 50 days of stagnation.

Finally, at the end of the experiment, after emptying the pilots, soil and plants were freeze-dried, manually crushed and homogenized, before bromide and pesticide extraction and analysis.

D - III. 5 Pesticides analysis

For each water sample, 2 mL was placed in a PP 2 mL centrifuge tube and then centrifuged at 16,873 g for 5 min to eliminate any suspended particles (i.e. to investigate the mitigation on the dissolved phase only). Then, a 1 mL aliquot was transferred to an amber glass vial for pesticide analysis within 24 h after sampling (Method A). Finally, part of the centrifuged sample was frozen at

-20 °C to analyse for IPU and DMT metabolites (methods B and C) and analysis within 2 months.

Method A was performed by liquid chromatography (LC) using an Ultimate 3000 RSLC system and a Diode Array Detector (Gaulhier *et al.*, 2018), analysing BSC, CYP, IPU and DMT. Methods B and C were done in an Acquity Ultra-Performance LC system (UPLC, Waters), interfaced to a triple quadrupole mass spectrometer (Quattro Premier XE, Waters). Method B analysed for mono-desmethyl-IPU (MD-IPU), di-desmethyl IPU (DD-IPU), and the DMT metabolites CGA 39981 and CGA 42443. Method C analysed for the DMT metabolites CGA 42443 (DMT-OA), CGA 354742 (DMT-ESA), CGA 369873, CGA 373464, SYN 530561 and SYN 528702. The three analytical methods are described in further detail in the Appendices.

The pesticides were only extracted from the sediments (not from plants) by a modified QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) method described in the Appendices (Fernandes *et al.*, 2013) before analysing them with Method B, the LOQ being 0.0005 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for BSC, 0.0002 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for CYP and DMT, and 0.0001 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for IPU. The values were corrected by the extraction yield of the QuEChERS method: 88.3 \pm 0.7%, 70.2 \pm 3.8%, 74.0 \pm 4.4% and 106.8 \pm 1.9% for BSC, CYP, DMT and IPU, respectively.

D - III. 6 Ionic tracer analysis

Each water sample was filtered through a 0.22 μm cellulose acetate filter and then 1 mL aliquot was transferred to a polypropylene vial for analysis with a Dionex ICS-3000 ion-chromatographic instrument (Sunnyvale, CA, USA), using Chromeleon® software (version 6.80) to determine Cl^- and Br^- concentrations. The analytical method is described in the Annexe 8. In addition, at the end of experiment the bromide tracer was extracted from the sediment (10 g) with a CaCl_2 solution (10 mL – 10⁻⁴ M) and from plants (0.8 g) with distilled water (80 mL), by stirring for 40 min, and then analysed.

D - III. 7 Data analysis

D - III. 7. 1 Water transport parameters

The residence time distribution (RTD) function, $E(t)$, is defined mathematically such that $E(t)\times dt$ is the fraction, at the outlet, of fluid that has spent between t and $t+dt$ time in the flow system (Adeosun and Lawal, 2009). In order to compare the RTDs for our four studied conditions (D-HF, D-LF, P-HF and P-LF), each RTD must be normalized. The normalized hydraulic retention time (HRT) (t_θ), was defined as the ratio between the mean HRT (t_{mean}) and the nominal HRT (t_n) (Fan *et al.*, 2008). In order to estimate the hydraulic performance of the pilots, the normalized HRT (t_θ), the normalized variance (σ_θ), the number of cells (N) and the hydraulic efficiency (λ) were determined. The detailed calculation is given in the Appendices. The hydraulic performance is considered as good

when all these parameters are optimized, such as when the water is transported from inlet to outlet throughout the entire volume system, limiting short-circuits.

D - III. 7. 2 Restitution of tracer ion and pesticide mitigation rate

The restitution percentage of each tracer was calculated according to Equation (1):

$$restitution = \frac{Q_{out}}{Q_{in}} \times 100 \quad (1)$$

where Q_{in} is the total amount injected (mg) and Q_{out} is the total amount outlet (mg) defined by Equation (2).

$$Q_{out} = \sum_0^{\infty} C(t) V(t) \quad (2)$$

where $C(t)$ (mg.L^{-1}) is the outlet concentration at each time step and $V(t)$ (L) is the outlet volume at each time step.

The effectiveness (%) of the pilots to mitigate pesticides was also calculated with Equation (1) and (2), replacing the ion tracer by pesticides mass.

D - III. 7. 3 Dissipation and degradation of pesticide

The pesticide dissipation kinetics in water during the stagnation period were described using a second-order model before calculating the associated half-live DT_{50} was calculated (see Annexe 8).

The dissipation of pesticides can partly be due to their degradation. The rate of degradation (ratio between the molar concentrations of metabolites and parent molecule) was estimated for each metabolite during (i) the drainage period and ii) the stagnation period.

D - III. 8 Statistical analysis

First, the hydraulic variables used for defining the drainage period in the two pilot systems were converted into categorical (discrete) variables. The semi-quantitative values measured for the volume- and hydraulic-efficiency- variables were divided into four ranks, another three ranks were defined for the flow rate variable, and HRT and the LTW values were aggregated into two more ranks (Table A.5 – Annexe 8). The ranking groups were defined beforehand.

Of the variables used for describing the pesticide properties (DT_{50} water, K_d , P_{max} , discharge) except the T_{eq} variable, the quantitative values were also transformed into categorical (discrete) variables. To this end, a unimodal distribution was calculated for each variable after centring and scaling all data. After that, first and third quartiles as well as the median were defined. Based on these values, four ranks were defined for each variable. The first corresponds to values below the first quartile. The second is for values ranging between the first quartile and the median, the third rank

consists of values ranging between the median and the third quartile, and the fourth rank aggregates the values above the third quartile. For the T_{eq} variable, five ranks are considered.

Multiple correspondence analysis (MCA) then ordered the 16 observations according to the hydraulic and pesticide variables used for their definition. The Φ^2 distance-based matrix was calculated from re-organized data according to a Burt table. The results were displayed as a symmetric plot showing both variables and observations along the first two principal axes. Based on the Φ^2 distance-based matrix associated with the Ward's method for aggregating data, an agglomerative hierarchical principal-component clustering (HCPC) was calculated and the first four principal components then were used for constructing the associated dendrogram. The dendrogram tree was then cut into several groups based on the higher relative loss of inertia criteria, allowing the aggregation of observations into classes.

Finally, a partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) discriminated observations among the groups defined from the HCPC analysis. To this end, multivariate analysis computed the best discriminant functions for differentiating objects in groups while maximizing variance between treatments, though minimizing intra-variance for which the first four main axes from the MCA calculations were used. This analysis is based on a partial least squares regression algorithm that searches for latent variables with maximum covariance and represents the relevant sources of data variability with linear combinations of the original variables (Ballabio and Consonni, 2013). The results were presented as a correlation circle of variables, distributing the 16 observations along the two discriminant axes. A confusion matrix, comparing the *a priori* (real) and *a posteriori* (calculated) classification of the observations, was calculated as well with the cross-validation technique. All statistical tests were carried out using FactoMineR and ade4 R-software.

D - IV Results and discussion

D - IV. 1 Influence of pilot morphology and flow rate on hydrodynamics

Table D-2 shows the water-transport parameters derived from RTD data. For high flow (HF) or low flow (LF), both ditch and pond have quite similar t_{mean} and v_{mean} values, indicating that water residence time and water velocity were the same for both pilots. However, σ^2_{θ} was lower for ditch than pond and the N was higher, indicating that the ditch behaved more like a plug-flow, whereas the pond behaved as a mixing system (Fan *et al.* 2008). In addition, σ was greater for pond than ditch, indicating a greater dispersion of water in the pond compared to the ditch, probably toward the borders, due to its greater width. Moreover, the hydraulic efficiency (λ) was higher for the ditch than for the pond. Thus, all parameters indicated that the hydraulic performance was higher for ditch than pond, regardless of flow rate. This could be due to the morphology and dimensions of both pilots: the length-to-width ratio is 5 times higher for ditch than pond, inducing an optimal water-flow path in the ditch pilot as suggested by other authors (Haarstad and Braskerud, 2005; Su *et al.* 2009; Thackston *et al.* 1987).

For both pilots, the t_{mean} at LF (22 h) is higher than that at HF (4-5 h), indicating that the water spends a longer time in the pilot when the flow rate is lower (Table D-2). In addition, for both pilots, the hydraulic efficiency λ and the effective volume (e_v) were higher at LF than at HF. Moreover, e_v was >1 , probably indicating a storage zone in both pilots, especially at LF and probably due to greater dispersion of water. This assumption was confirmed by (i) a greater σ at LF than at HF, (ii) a more dispersed progression front of the BB dye at LF than at HF, and (iii) similar ionic-tracer concentrations at the outlets and in specific zones at HF, which are different at LF (Figure A.1 – Annexe 8). Thus, water transport parameters indicated that the hydraulic performance was higher at LF than at HF for both pilots, which might be due to distinct water-transport mechanisms inside the pilot, depending on flow rate. At HF, the transport was dominated by convection in the main channel, while at LF the transport was also governed by hydrodynamic water dispersion (including molecular diffusion and kinematic dispersion) from the main channel to the whole pilot volume, convection still occurring in the main channel (Gaullier *et al.* 2018; Holland *et al.* 2004).

Table D-2: Water transport parameters of the pilots.

Modality*	t_n (h)	t_{mean} (h)	v_{mean} (cm.h ⁻¹)	σ	$t_{\theta} = e_v$	σ^2_{θ}	N	λ
D-HF	4.3	4.7	43	2.96	1.1	0.48	2.09	0.57
D-LF	10.9	22.3	9	8.23	2.0	0.57	1.77	0.89
P-HF	2.9	3.9	49	3.63	1.3	1.56	0.64	- 0.74
P-LF	9.8	21.7	10	9.58	2.2	0.96	1.04	0.09

*D-HF, D-LF are the ditch CW with high and low inflow rates, respectively; and P-HF, P-LF are the pond CW with high and low inflow rates, respectively.

t_n : nominal residence time; t_{mean} : mean residence time; v_{mean} : mean water velocity; σ : standard deviation for the average time; t_{θ} : normalized retention time (t_{mean}/t_n); σ^2_{θ} : normalized variance; N : number of cells; λ : hydraulic efficiency.

D - IV. 2 Influence of hydrodynamics on pesticide mitigation

Tracer recoveries were over 90% at the end of experiments (Figure D-3), indicating a sufficient duration of the experiment to highlight processes linked to hydrodynamic affecting the pesticides. Regardless of the studied flow rate and pesticides, the pesticide-export rate at the outlet (charge + discharge) was lower for the ditch (49.1 to 86.9%) than for the pond (78.8 to 99.4%) (Figure D-3), proving a better mitigation through the ditch. This higher mitigation seems related to the higher hydraulic performance of the ditch for both studied flow rates. In a former study (Gaullier *et al.* 2018), we demonstrated that the adsorption coefficient of the four studied pesticides was similar on the two studied sediments (from pond and ditch), highlighting that the characteristics of sediments are therefore not considered as a key factor explaining observed differences. The higher mitigation seems related to the higher hydraulic performance of the ditch for both studied flow rates. The higher mitigation for the ditch could also be due to the lower water depth (at LF 1 cm and 1.5 cm in ditch and pond, respectively, and at HF 1.5 cm and 3 cm in the corresponding pilots), which enhances the contact with sediments (Gaullier *et al.* 2018). Regardless of the studied pilots and pesticides, the exported rates at outlet (charge + discharge) for the four pesticides were lower at LF (49.1 to 87.1%) than at HF (66.2 to 99.4%) (Figure D-3). This result agrees with those reported under controlled conditions by other authors (Boutron *et al.* 2011; Moore *et al.* 2013; Vallée *et al.* 2015a). Thus, pesticide mitigation is higher at LF than at HF, probably associated with a longer residence time and water-transport mechanisms governed by hydrodynamic dispersion and convection at LF, whereas at HF only convection is the main process of water transport.

In detail and for both flow rates, during charge phases (S1 and S3), the exported rate of pesticides was lower than that of ionic tracers in the ditch, indicating pesticide retention and/or degradation inside the pilots. According to their mitigation, pesticides can be classified as $BSC > CYP > DMT \geq IPU$, which is consistent with their adsorption coefficient and suggests that retention could be a major process (Gaullier *et al.*, 2018). In the pond, however, the exported rate of pesticides was almost similar to that of ionic tracers, indicating that pesticides travelled freely in the water with few interactions with substrates except for BSC, which may be due to the higher adsorption coefficient of this pesticide. If the discharge phases are also taken into account (S2 and S4+S5), the exported rate was similar for all pesticides and both pilots during HF conditions. During LF, however, it was higher for pond than for ditch. Moreover, BSC and CYP had higher exported rates than DMT and IPU, especially during LF discharge (S5), as previously shown in pilot-scale experiment by (Vallée *et al.*, 2015a). Thus, for HF, the pesticides not adsorbed on sediment during charge step (S1) are released during the following discharge step (S2) due to convective flux. At LF, however, the rate of exported pesticides could be due to both convective and dispersive flux and pesticide desorption from sediment and vegetation, especially for BSC and CYP. Indeed, the amount of released ionic tracer (i.e. not

adsorbed) was lower than that of released BSC and CYP, especially for the ditch pilot, indicating that desorption reactions may occur. In addition, a higher percentage of metabolites was recovered at LF (0.5-1.4% of initial IPU and 0.4-0.9% of initial DMT) than at HF (0.2-0.6% of initial IPU and 0.03-0.13% of initial DMT) (Figure A.2 – Annexe 8). A low flow rate highlights differences that are related to molecular properties, probably due to the longer retention time that also promotes slower processes, such as degradation or desorption.

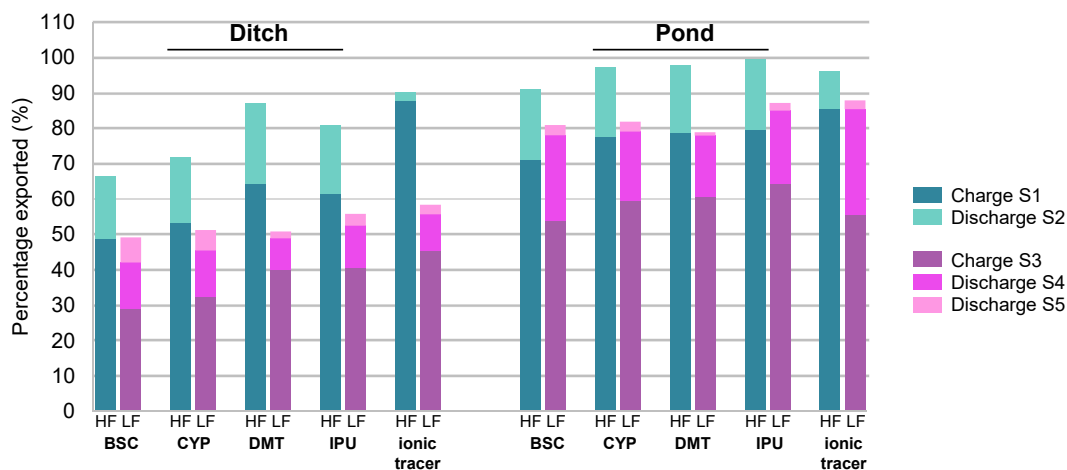


Figure D-3: Exported rate of dissolved pesticides at outlet during drainage periods, at high flow rate (HF – S1, S2, S4) and low flow rate (LF – S3, S5).

*The total bromide yield was 102 % in the ditch and 98 % in the pond, after extraction from plants at the end of the experiment; 44 % bromide was recovered from ditch plants and 9 % bromide was recovered from pond plants.

Finally, the HCPC test aggregated the 16 observations in four groups corresponding to the four studied conditions: pond-HF (obs. 1-4), pond-LF (obs. 5-8), ditch-HF (obs. 9-12) and ditch-LF (obs.13-16) (Figure D-4 and Figure A.4 – Annexe 8). The PLS-DA statistical test highlights the important factor in pesticide mitigation. The first ($F1 = 57.27\%$) and second discriminant axes ($F2 = 35.18\%$) describe correctly with a high degree of confidence ($F1 + F2$ represent 90% of the variance), the distribution of the four classes determined from the 16 observations (Figure D-4). The four groups determined from HCPC analysis are all separated by discriminant axis 1, which was mainly based on the first principal axis calculated from the MCA that is itself based on the four hydraulic parameters of flow rate, water depth, pilot volume and hydraulic efficiency (see MCA on Figure A.4 – Annexe 8). In addition, the groups are separated by the second discriminant axis, calculated based on the third principal MCA-derived axes. This third principal component is mainly related to pilot volume and hydraulic efficiency. Observations 1-4 and 13-16 are located in the upper part of the scatter plot and are discriminated from observations 5-12 according to the second discriminant (Figure D-4). These results show that the observations with higher pilot volume and hydraulic efficiency (observations 1-4

and 13-16) are clearly discriminated from the others. The MCA results show that hydraulic variables contributed more strongly to the principal axes than the pesticide-related variables, indicating that the classes calculated from HCPC are strongly dependent upon the hydraulic variables. The high variance associated with the PLS-DA confirms that hydraulic variables (flow rate, water depth, volume and hydraulic efficiency) are suitable for group observations. The group showing higher pesticide mitigation is associated with lower flow rate, water depth and volume. These results agree with observations by others authors (Boutron *et al.* 2011; Holland *et al.* 2004; Moore *et al.* 2013), even if the results were contradictory concerning flow rate (Holland *et al.* 2004; Moore *et al.* 2013). Flow rate and volume conditions were different for a similar HRT (due to pilot morphology), indicating that hydraulic parameters have a stronger influence on pesticide mitigation than the HRT. Combining MCA and PLS-DA analyses shows that pesticide-related variables (K_d , $DT_{50\text{-water}}$) contribute mainly to intragroup variance. In addition, the limited size of the data set implies that one observation is associated with only one pesticide. Therefore, the difference of pesticide mitigation according to their physico-chemical properties could not be correctly determined from the actual dataset. One way to overcome this limit would be to repeat part of the experiments—especially the LF experiments where mitigation is higher—several times to obtain several observations associated with each tested pesticides.

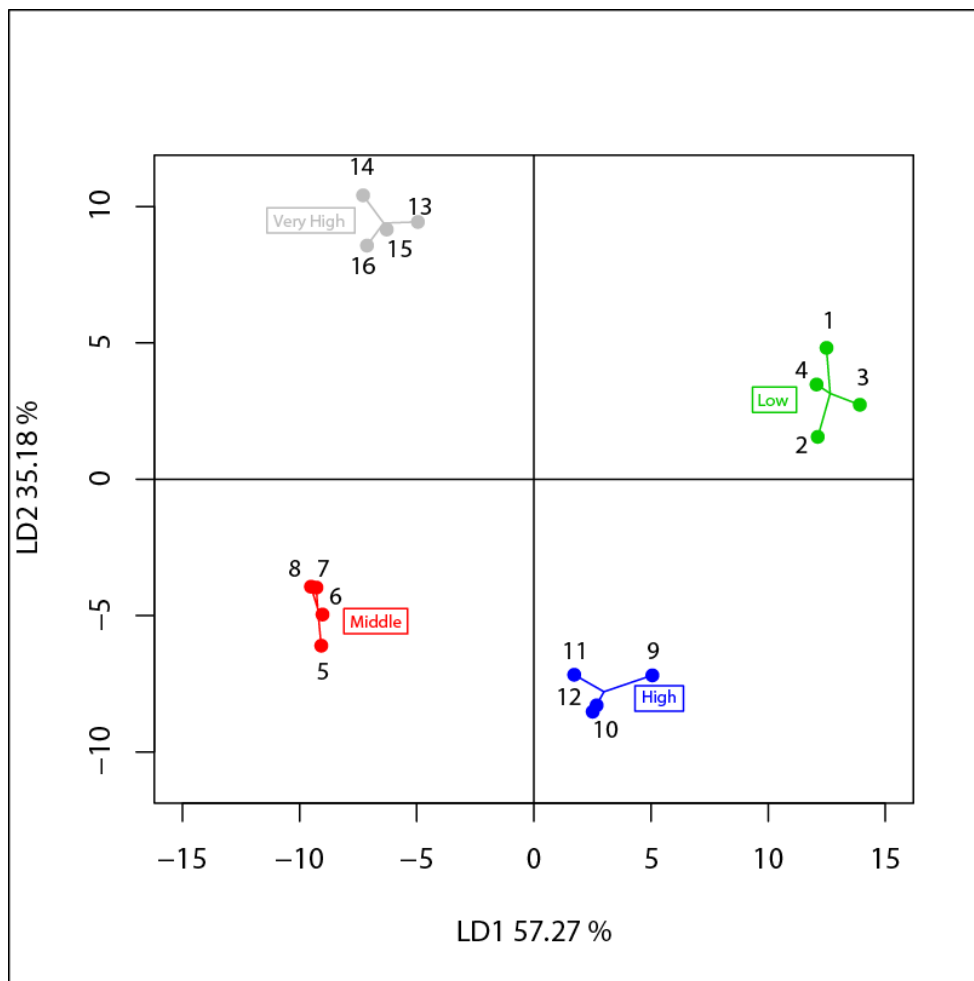


Figure D-4 : Score plots of PLS-DA model.

The low, middle, high and very high plots correspond to the intensity mitigation rate: low (0.6–9%), middle (12.6–20.8%), high (13–33.7%), very high (43.3–50.8%).

The plots correspond to the four studied conditions: the low plot (1-4) corresponds to pond-HF; the middle plot (5-8) corresponds to pond-LF; the high plot (9-12) corresponds to ditch-HF; and the very high plot (13-16) corresponds to ditch-LF.

D - IV. 3 Mitigation of pesticides during a no-drainage period followed by discharge

Regardless of pilot and molecules, the water DT_{50} values, ranging from 0.5 to 1.2 days (Table A.6 – Annexe 8), showed fast dissipation of pesticides from the aqueous phase, as earlier shown for IPU and BSC (Vallée *et al.* 2015a). Consequently, after 50 days of stagnation, less than 1% and 0.5% of the four pesticides remained in the ditch and pond waters, respectively. The decrease in IPU and DMT concentrations was accompanied by a simultaneous increase in metabolite concentrations (Figure A.5 – Annexe 8), during the first ten days of stagnation, testifying to a degradation of these molecules during the experiment.

After 50 days of stagnation, the IPU-metabolite concentrations in water were less than LOQ, whereas a small amount of DMT metabolites remained in water (about 0.2 and 0.025% of injected DMT, respectively for ditch and pond). For the two pilots, at least 5% of the IPU was degraded into metabolites after 50 days, in accordance with IPU degradation rates determined elsewhere in water: 1.6-2.2% (160-200 days) (Rönnefahrt *et al.*, 1997) and 3.5-35% (50 days) (Vandermeeren *et al.*, 2016). The concentration peak of the metabolite MD-IPU was 9 and 4.5 times higher than that of DD-IPU (for ditch and pond, respectively), indicating that IPU is preferentially degraded into MD-IPU as earlier shown (Rönnefahrt *et al.*, 1997). Regarding the degradation of DMT in the ditch, about 17.5% was degraded into DMT-OA, CGA 42443, DMT-ESA, CGA 9981 or CGA 373464, and in the pond about 35% was degraded into DMT-OA, CGA 39981 (higher amount), CGA 42443, DMT-ESA or SYN 528702 (Figure A.6 – Annexe 8). As our study is the first to provide information on DMT metabolites, we could not compare our results to previous data.

During the last 7-day step with low-flow discharge (S8) following the stagnation period, the four pesticides were quantified at higher concentrations than at the end of stagnation step (S7), indicating that they may have been desorbed from sediment and/or plants. As observed during drainage and in both pilots, BSC and CYP are more released into water (0.9–1.8% of the initial injected amount in S6) than IPU and DMT (0.2–0.3% of the initial injected amount in S6) due to their higher desorption. Compared to the previous steps, the pesticide-exportation rate measured during the S8 step may be considered as negligible, even though the four pesticides are present in exported water. This could indicate that renewed flow after a long period of stagnation (i.e. between two drainage seasons in the field) causes a small release of these four pesticides.

D - IV. 4 Global pesticide mitigation

In the field, a drainage season is composed of successive periods of high-, low- and zero flow. In order to determine the global pesticide mitigation during a complete drainage season, a mass balance considered the amounts of pesticides injected during the charge steps (S1, S3 and S6), and the amount

of pesticides and metabolites exported in water during drainage periods (from S1 to S5 and S8) and adsorbed onto sediment (Figure D-5). Over the 62 days of the experiment, the mitigation ranged from 35.2 to 45.3% for the ditch, and from 7.9 to 14.8% for the pond, with earlier reported mitigation values of 24% for IPU and of 38-67% for BSC (Vallée *et al.*, 2015a). The pesticides from the aqueous phase were exported at outlet mainly during the first steps of HF and LF (S1 to S5, vs. 1.8% for S8). In addition, less than 1% of IPU and DMT metabolites were exported in water at the outlets of both pilots from S1 to S8 (BSC and CYP metabolites were not analysed). From 0.01 to 4.6% of pesticide residues were extracted from sediments; in terms of concentrations, the most recovered was BSC, IPU and DMT were least recovered, and CYP had an intermediate recovery, agreeing with their adsorption coefficients (Gaullier *et al.*, 2018; Vallée *et al.*, 2015a, 2014). We can thus conclude that pesticide mitigation may result from: (i) Adsorption onto sediment as previously shown by other authors for BSC (Papaevangelou *et al.*, 2017) and IPU (Durst *et al.*, 2013) (no data for CYP and DMT); (ii) Degradation as previously shown for IPU and DMT, (Durst *et al.*, 2013); and (iii) Other processes such as plant or biofilm absorption, hydrolysis, photolysis or volatilization, not evaluated in this study but mentioned by (Rönnefahrt *et al.*, 1997; Rose *et al.*, 2008).

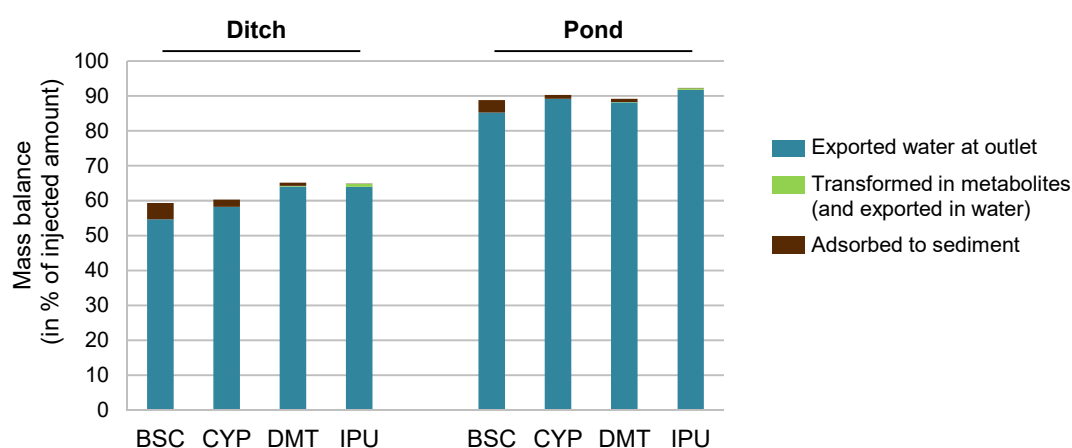


Figure D-5: Mass balance during a complete drainage period (alternating phases of high-, low- and no-flow) for the ditch and the pond over 62 days.

D - V Conclusions

Our mesocosm experiments demonstrated that pesticide mitigation in CWs is linked to: i) hydrodynamics and in particular flow rates; ii) CW morphology, in this case a ditch and a succession of ponds; and iii) the physico-chemical properties of the pesticide. For the studied flow rates involving similar hydraulic residence times in the two pilots, i.e. high flow and low flow of about 5 h and 24 h, respectively, the ditch seems more effective for mitigating pesticides than the ponds. This is probably due to a lower water depth in the ditch. For both pilots, the mitigation was higher at low flow than at

high flow, regardless of the pesticides. In addition to the kinetic aspects of adsorption, the difference in water depth in each pilot—depending on the flow regime—can be another factor affecting mitigation. At low flow, a higher production of metabolites indicates enhanced degradation, leading to even better mitigation. Finally, no-flow periods led to (almost) total mitigation of both pesticides and their metabolites produced in the water phase.

Several processes are thus involved in pesticide mitigation within the pilots. This means that some of the molecules remaining in the water and/or the sediment of the pilot can be released during the next flow period. This point is all the more important as, in the field, hydrodynamic conditions can strongly and drastically vary throughout the year. In addition, based on the length of the observation time—covering a relatively short period or a whole season—mitigation can seem to be more or less important.

Our results allow deciphering the parameters that generate a potentially high temporal variability of pesticide mitigation, for a given pesticide or suite of pesticides. This is a first step to gain understanding of what happens in the field, this knowledge being indispensable for good water management and optimal CW design.

Acknowledgements

This research received financial support from the Rhin Meuse Water Agency, BRGM (French Geological Survey), University of Lorraine, the FEDER-FSE Lorraine et Massif des Vosges (Fonds Européens de Développement Regional – Fond Social Européen) and the Zone Atelier du Bassin de la Moselle. The authors thank the Rhin Meuse Water Agency and the BRGM for the fellowship. The authors also thank C. Coureau (BRGM, Orléans) for her helpful laboratory work and the farmers R. Cherrier and F.X. Schott (Chambre Régionale d'Agriculture du Grand-Est) for field access. Dr. H.M. Kluijver edited the final English version of the MS.

Chapitre E - INFLUENCE DE L'HYDRODYNAMIQUE SUR LE TRANSPORT ET LE DEVENIR DES PESTICIDES SOUS FORME DISSOUE ET PARTICULAIRE - SUIVI SUR LE TERRAIN

*Les résultats de ce chapitre ont fait l'objet d'un article qui sera soumis dans la revue « STOTEN »
en 2019.*

Résumé synthétique

De précédentes études dans la littérature ont montré que les conditions hydrauliques au sein des ZTVA étaient, d'un point de vue hydraulique, rarement idéales c'est-à-dire avec un flux uniforme au sein de la ZTVA et en utilisant la totalité du volume de celle-ci (Kadlec 1994). Au contraire, dans la majorité des études le volume de la ZTVA peut être divisé en 3 zones hydrauliques distinctes : (1) le chenal principal, (2), une zone temporaire de stockage, (3) une ou des zones mortes (Kadlec 1994; Werner and Kadlec 2000; Martinez and Wise 2003). Les zones 2 et 3 sont considérées comme des zones isolées du chenal principal. L'hétérogénéité du flux est considéré comme l'un des principaux freins pour l'épuration des pesticides au sein des ZTVA du fait que l'eau est transportée de l'entrée vers la sortie en empruntant des chemins préférentiels, réduisant le TRH et le volume effectif (i.e. le volume de la ZTVA utilisable pour l'épuration des pesticide) (Thackston *et al.* 1987). Cependant, le TRH au sein des zones isolées peut être plus long que celui dans le chenal principal, pouvant améliorer les processus d'épuration tels que l'adsorption sur les sédiments, l'absorption sur les plantes et la dégradation. La distribution de ces zones hydrauliques dans la ZTVA peut être influencée spatialement et temporellement par (i) la morphologie de la ZTVA englobant le ratio longueur/largeur, la configuration de l'entrée et la sortie ainsi que la présence d'obstacles (Su *et al.* 2009); et aussi par (ii) les paramètres hydrauliques tels que le temps de résidence hydraulique (TRH), le débit ou la hauteur d'eau (Liu *et al.* 2016; Shih *et al.* 2017). De plus, certains auteurs ont étudié l'influence de l'hydraulique sur l'épuration des pesticides (Elsaesser *et al.* 2011; Maillard and Imfeld 2014; Vallée *et al.* 2015b). Maillard and Imfeld (2014) ont montré que le régime hydraulique n'influçait pas l'épuration des pesticides dans les eaux, alors que Elsaesser *et al.* (2011) et Vallée *et al.* (2015b) ont mis en évidence l'épuration des pesticides était plus importante pour une faible hauteur d'eau et un long TRH, respectivement. Cependant, aucune étude ne traite directement de l'influence des différentes zones hydrauliques, chenal principal et zones isolées, sur l'épuration des pesticides bien que l'hydrodynamique puisse être différente au sein de ces deux zones.

L'objectif de ce travail de terrain était donc d'évaluer l'influence des débits sur les chemins empruntés par l'eau au sein des deux ZTVA (un fossé et une mare) afin de comprendre l'importance surfacique relative de ces différentes zones hydrauliques (zones isolées, chenal principal) et leur rôle sur l'épuration des pesticides véhiculés sous forme dissoute et particulaire.

Ce travail a été réalisé en deux temps. Premièrement, des expériences de traçage ont été conduites sur le terrain à l'aide d'un traceur non réactif (l'ion bromure), injecté de manière instantanée comparativement à la durée de la restitution, dans les deux ZTVA et à des débits distincts (4-7 L/s contre

0,5 L/s) afin de connaître la distribution et l'importance relative des zones hydrauliques selon le débit. Comme pour l'expérience en bacs pilotes, ces débits ont été choisis d'après leur fréquence sur le terrain (10 % des débits sont compris entre 5 et 10 L/s et 50 % sont compris entre 0 et 1 L/s). L'échantillonnage a eu lieu en sortie et au sein de la ZTVA en différentes localisations (16 prélèvements dans la mare et 15 dans le fossé en tout). Deuxièmement, un suivi bimensuel des pesticides au sein de la phase dissoute et un suivi annuel des sédiments a été réalisé au sein du chenal principal et d'une zone isolée de chacune des ZTVA afin d'évaluer l'importance de ces zones hydrauliques sur l'épuration des pesticides. Ces deux zones hydrauliques avaient été préalablement mises en évidence par le suivi des concentrations en bromures au sein de la ZTVA.

Les traçages ont permis de mettre en évidence l'existence d'un chenal principal dans lequel le transport de l'eau se fait par convection, et de zones isolées, visitées par dispersion de l'eau du chenal principal vers ces zones, comme précédemment suggéré par les résultats obtenus en bacs pilotes. Indépendamment de la forme de la ZTVA, la proportion de zones isolées est plus importante à faible débit (0,5 L/s – 38 % et 89 % pour la mare et le fossé, respectivement) qu'à fort débit (4-7 L/s – 11 % et 68 % pour la mare et le fossé, respectivement). Une zone isolée à fort débit l'est toujours à faible débit, tandis que de nouvelles zones isolées apparaissent à faible débit. L'hétérogénéité des teneurs en pesticides mesurées dans le chenal principal et dans les zones isolées a confirmé que le flux d'eau et de pesticides n'était pas uniforme au sein de la ZTVA. En revanche, après 1 mois de stagnation dans la mare (non mesurable pour le fossé où l'eau ne reste que quelques jours après l'arrêt du drainage), les teneurs en pesticides étaient identiques sur l'ensemble de la ZTVA, en lien avec la dispersion de l'eau et des pesticides. L'uniformisation des concentrations n'est atteinte qu'après 1 mois de stagnation en raison du processus de dispersion qui est un processus lent, comme démontré précédemment lors de l'étude en batch. Le temps d'équilibre d'adsorption était atteint en 96 h en stagnation (modalité sans agitation), pour une hauteur d'eau de 35 mm (ratio 1/5). Par ailleurs, la sédimentation est plus importante dans les zones isolées que dans le chenal principal, et l'adsorption des pesticides sur les sédiments semble également plus importante dans les zones isolées. Ces résultats s'expliqueraient par les conditions hydrodynamiques régnant dans les zones isolées, à savoir une vitesse de l'eau plus lente augmentant le TRH et favorisant les processus d'adsorption et de sédimentation, seuls processus quantifiés dans cette étude. Les zones isolées semblent donc jouer un rôle non négligeable dans l'efficacité des ZTVA à épurer les pesticides.

Pour conclure, les expériences de traçage sur le terrain ont démontré que le chemin de l'eau au sein de la ZTVA était influencé par le débit et les caractéristiques de la ZTVA (morphologie, aménagement intérieur tels que des îlots de terre), comme précédemment montré par les résultats obtenus en bacs pilotes. De plus, cette étude a mis en évidence que les zones isolées pouvaient jouer un rôle dans la

rétenion des pesticides. A faible débit, le TRH est plus long et la proportion de zones isolées est plus importante qu'à fort débit, ce qui pourrait améliorer l'épuration des pesticides sur l'ensemble de la ZTVA. Cette meilleure compréhension de l'hydrodynamique des deux ZTVA va nous permettre d'expliquer les résultats obtenus sur le terrain concernant l'efficacité d'épuration des pesticides et métabolites.

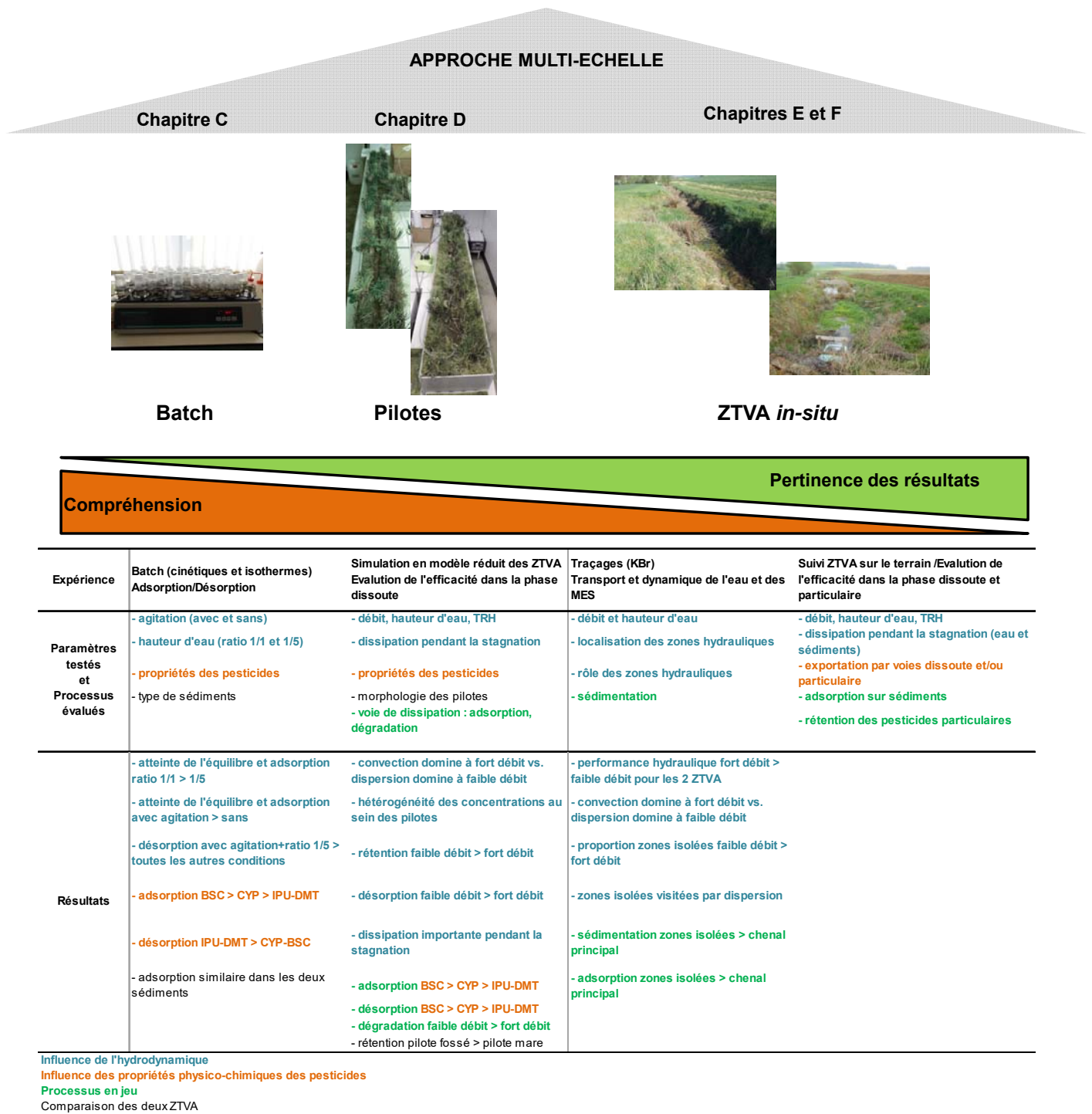


Figure E-1: Résumé de l'approche expérimentale utilisée et des résultats obtenus lors des expériences de traçage réalisées sur le terrain.

Article: “**Influence of hydrodynamic on water pathway and spatial distribution of pesticides and metabolites concentration in Constructed Wetlands**”

Céline Gaullier ^(1, 2, 3), Sylvie Dousset ^(1, 3), Nicole Baran ⁽²⁾, Géraldine Kitzinger ⁽¹⁾, Charlotte Coureau ⁽²⁾

⁽¹⁾ Université de Lorraine – CNRS – Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux – 54506 Vandœuvre-lès-Nancy

⁽²⁾ BRGM, F-45060 Orléans, France

⁽³⁾ LTSER France, Zone Atelier du Bassin de la Moselle – 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

E - I Abstract

Constructed wetlands (CWs) are prone to reduce pesticide transfer from tile-drainage into surface water. Hydrodynamic, generally not uniform inside the CW, sharing the flow path between a main channel and isolated areas, could influence pesticides mitigation. Tracer experiments were performed at low and high flow rates (0.5 L/s and 4-7 L/s) in a pond and ditch CWs to determine these hydraulic zones and understand their implication on pesticide mitigation. For both flow rates, the hydraulic performance was higher for the pond than the ditch, in relation with the ditch's linear shape. In addition, this hydraulic performance was higher at high flow than at low flow due to a lower proportion of isolated areas at high flow rate (11 % - 68 %) than at low flow rate (38 % - 89 %). Dispersion governed the water transport inside the isolated areas, and convection inside the main channel. Consequently, dissolved pesticides concentrations in main channel and isolated area are heterogeneously distributed in the CWs for both flow rates. However, after one month of no-flow, this heterogeneity disappears and pesticides concentrations become similar on the whole CW, due to dispersion of water and pesticides. Furthermore, sedimentation and adsorption were greater in isolated area than in main channel: where a lower speed flow and a higher hydraulic residence time (HRT) than in the main channel enhanced these processes. Thus, isolated areas could be more effective than commonly expected to mitigate pesticide from dissolved and particulate phase inside the CW.

Keywords: pond wetland, ditch wetland, residence time, flow rate, isolated area, main channel.

E - II Introduction

In order to protect and improve water quality (EU Water Framework Directive, 2000 (OJ L 327 2000)), the use of Free Water Surface Constructed Wetlands (FWS CWs) has emerged as a cost effective practice to reduce contaminant loading from drainage (Schultz *et al.* 1995; Moore *et al.* 2001; Tournebize *et al.* 2012; Vallée *et al.* 2015b). Constructed wetlands (CWs) are used for mitigation of wastewaters since the 50's (Vymazal 2011) and of agricultural waters since the 90's (Alvord and Kadlec 1995; Moore *et al.* 2001; Gregoire *et al.* 2009; Vymazal and Březinová 2015). The main processes of dissolved pesticide mitigation from CW water are adsorption on sediments (Matamoros *et al.* 2008; Stehle *et al.* 2011), absorption by plants (Moore *et al.* 2013) and degradation (Elsayed *et al.* 2014). The main process of particulate pesticide removing would be the sedimentation of TSS on which pesticides are adsorbed (Koskiaho 2003).

Numerous studies have highlighted the influence of the hydraulic parameters on the hydraulic performance of CW i.e. the water is transported from inlet to outlet throughout the entire volume system, limiting short-circuits. Some authors have shown that flow rate does not significantly influence the hydraulic performance of CWs (Holland *et al.* 2004) whereas others have shown that performance increased with the increasing of flow rate (Shih *et al.* 2017). These apparent contradictory results could be due to the narrow range of tested flow rates in the first study (1.2 and 3.2 L/s), while the flow rates of the last study ranged from 0.001 to 0.01 m³/s (i.e. 1 to 10 L/s). The hydraulic residence time (HRT), which indicates how long the inflow is retained in the wetland, is considered as one of the main factor influencing the pesticides mitigation effectiveness of CWs (Stehle *et al.* 2011). Generally, the mean HRT, determined with tracing data, is shorter than the nominal HRT (corresponding to the ratio of wetland volume and flow rate) due to the presence of short-circuit, inducing that the total CW volume is not visited by water (Martinez and Wise 2003). When short-circuit occurred, CW is not considered as a plug-flow system. Short-circuit has been reported as one of the main drawback to effectiveness of CWs because water is transported from inlet to outlet by preferential flow, decreasing the mean HRT and the effective volume i.e. CW's volume used for pesticide mitigation (Thackston *et al.* 1987). Schematically, the volume of CW can be divided in three hydraulic zones (Kadlec 1994; Werner and Kadlec 2000; Martinez and Wise 2003): (1) a main channel with preferential flow; (2) a temporary storage zone (mixing zone) showing exchanges with the main channel; and (3) a dead zone, more isolated from the main channel than the mixing zone. The mixing and dead zones are considered as isolated areas (Martinez and Wise 2003), and are differentiated between them by exchange rate with the main channel, such as a lower water speed and solute diffusion in case of dead zones than mixing zones. The distribution of these three hydraulic zones

could be spatially and temporally influenced by (i) CW morphology: the length-to-width ratio, the inlet/outlet configurations and the presence of obstructions (Su *et al.* 2009); and also by (ii) hydraulic parameters such as HRT, flow rate and water depth (Liu *et al.* 2016; Shih *et al.* 2017). Considering that at a local scale inside the CW, the HRT occurring in the isolated areas could be longer than in the main channel, we can hypothesis that pesticides mitigation processes such as adsorption, absorption, degradation would be improved in these areas. Some field studies focused on the pesticide mitigation in the CW, but few of them have studied the influence of hydraulic on the mitigation (Elsaesser *et al.* 2011; Maillard and Imfeld 2014; Vallée *et al.* 2015b). Maillard and Imfeld (2014) reported that the hydrological regime did not influence the pesticide mitigation whereas Elsaesser *et al.* (2011) have shown that a lower water depth could improve the pesticide adsorption and Vallée *et al.* (2015b) highlighted that a longer HRT could also improve the pesticide adsorption. Thus, to date no clear relationship has been highlighted between the HRT and the pesticide mitigation.

Thus, we investigated the influence of the flow rate on the distribution of water pathways in the CW (main channel, mixing and dead zones) and subsequently on the mitigation of pesticides and metabolites in dissolved and particulate phases. Bromide tracing experiments was carried out in two CWs with contrasted geometry (pond and ditch) in order to decipher the water pathways for two flow rates. In addition, the spatial distribution of pesticide and metabolites concentrations in aqueous and sediment phases was evaluated in order to know the contribution of the main channel and isolated areas to the pesticide and metabolite mitigation.

E - III Material and methods

E - III. 1 Studied sites description

The two studied CWs were built in autumn 2010 in regulatory grass strip, and spontaneous vegetation recovered the entire CW in two years. The vegetation was present throughout the year and so, its influence on the hydrodynamic dispersion as reported by Jenkins and Greenway (2005) could be considered similar under seasons. The first one located at Ville sur Illon (Vosges, France), consisted of a succession of 3 ponds of 47.8 m long and 4 to 6.5 m width whose surface is 215 m², and with an island at the beginning of the 2nd pond. The CW was entirely vegetated and dominated by *Juncus effusus*, *Juncus inflexus*, *Juncus articulatus* on the edge of the CW, *Typha latifolia* and *Typha angustifolia*, *Epilobium hirsutum* and *Veronica becabunga* inside the CW. The second CW located at Manoncourt-sur-Seille (Meurthe et Moselle, France), consisted of a ditch of a 75 m long and 0.9 m width, expanded over 12 m long by 4 m width, whose surface total is 100 m². The CW was entirely vegetated and dominated by *Juncus effusus*, *Juncus conglomerates* and graminaceous. Substrates of both CW were clayed allowing their imperviousness. Thereafter, the two CWs will be named “pond CW” and “ditch CW”, respectively.

E - III. 2 Deciphering main flow pathway and the isolated areas

E - III. 2. 1 Tracer injection, water sampling and bromide analysis

The inlet and outlet flow rates were measured continuously using a pollubac (1515 DA, POLLUBAC®) and an ultra-sound flow meter (950-US 50 Hz, SIGMA); a mean flow rate was given every 30 min of measure. Three experiments were conducted in the pond CW, and two in the ditch CW (Table E-1). All the tracer tests were conducted in dry weather conditions so no precipitation has to be considered. However, despite no rainfall, flow rates varied between the beginning and the end of tracer experiments. Of the 5 tracer experiments, flow rates varied from 3 % (pond-HF) to 30 % (pond-LF) (flow rates detailed in Table E-1).

For each experiment, a liken to instantaneous pulse of 5 to 15 L of 200 g.L⁻¹ bromide (in form of KBr) was injected inside the pollubac at the inlet of the CW at a flow rate of 4 L.min⁻¹ using a pump of an automatic sampler (SD-900 SIGMA) (Table E-1).

Water was collected at the outlet of both wetlands in two steps: (i) manually sampling every 5 min approximately (from 4 to 9 h, chosen according to the nominal HRT –Table E-1 and Table A1 – Annexe 9) and (ii) automatic sampling every 2 h during the following 2 to 5 days, until bromide concentration was supposed under limit of quantification (LOQ). These two steps constitute the total sampling period (Table E-1). Additionally, a spatial water sampling was manually performed (except

for the experiment pond-HF) in order to determine water pathways (Figure E-2), with variable frequencies between 2 min and 30 min (during 4 to 9 h) according to the localization. All samples were collected in 20 mL clean PE bottle, which were transported under refrigeration (almost 10°C) to the laboratory where they were stored at 4°C prior analysis.

Samples were filtered through a 0.22 µm cellulose acetate filter and then 1 mL aliquot was transferred to PP vial for analysis with a Dionex ICS-3000 ion chromatographic instrument (Sunnyvale, CA, USA), using Chromeleon® software (version 6.80). Concentrations of Br⁻ were analyzed using AS20 guard column (4 x 50 mm), following by polymeric AS20 analytical column (4 mm x 250 mm). The LOQ was 50 µg.L⁻¹. Certified standard solutions from Inorganic Ventures (Washington, USA) were used for calibration.

Table E-1: Hydraulic and physico-chemical characteristics of the tracer application.

Tracer test name	Pond			Ditch	
	Pond-HF	Pond-MF	Pond-LF	Ditch-MF	Ditch-LF
Injection date	15/02/2016	13/06/2016	15/03/2017	01/04/2016	08/03/2017
Injected volume (L)	15	10	10	5	5
Sampling time* (step 1)	7 h	5 h	9 h	4 h	6 h
Total sampling period** (step 1 + step 2)	2 days	2 days	4 days	2 days	5 days
Restitution after sampling time (%)	77	111	23	47	30
Restitution after total sampling period (%)	77	111	104	97	72
Mean flow rate (L/s)	13.0 ± 0.4	8.0 ± 0.3	0.6 ± 0.2	4.0 ± 0.9	0.34 ± 0.02
Water depth (m)	0.34	0.25	0.20	0.35	0.21
Volume of wetland (m ³)	83	63	55	38	23
Water temperature (°C)	8	12	9	8	6
Electrical conductivity (µS/cm)	530	625	700	210	295
pH(µS/cm)	6.2	7.0	7.7	6.0	7.0

* Sampling interval was approximately each 5 min

** The outlet water was sampled each 2 hours with an automatic sampler, to recover the retained bromide until bromide was lower than quantification limit (50 µg/L)

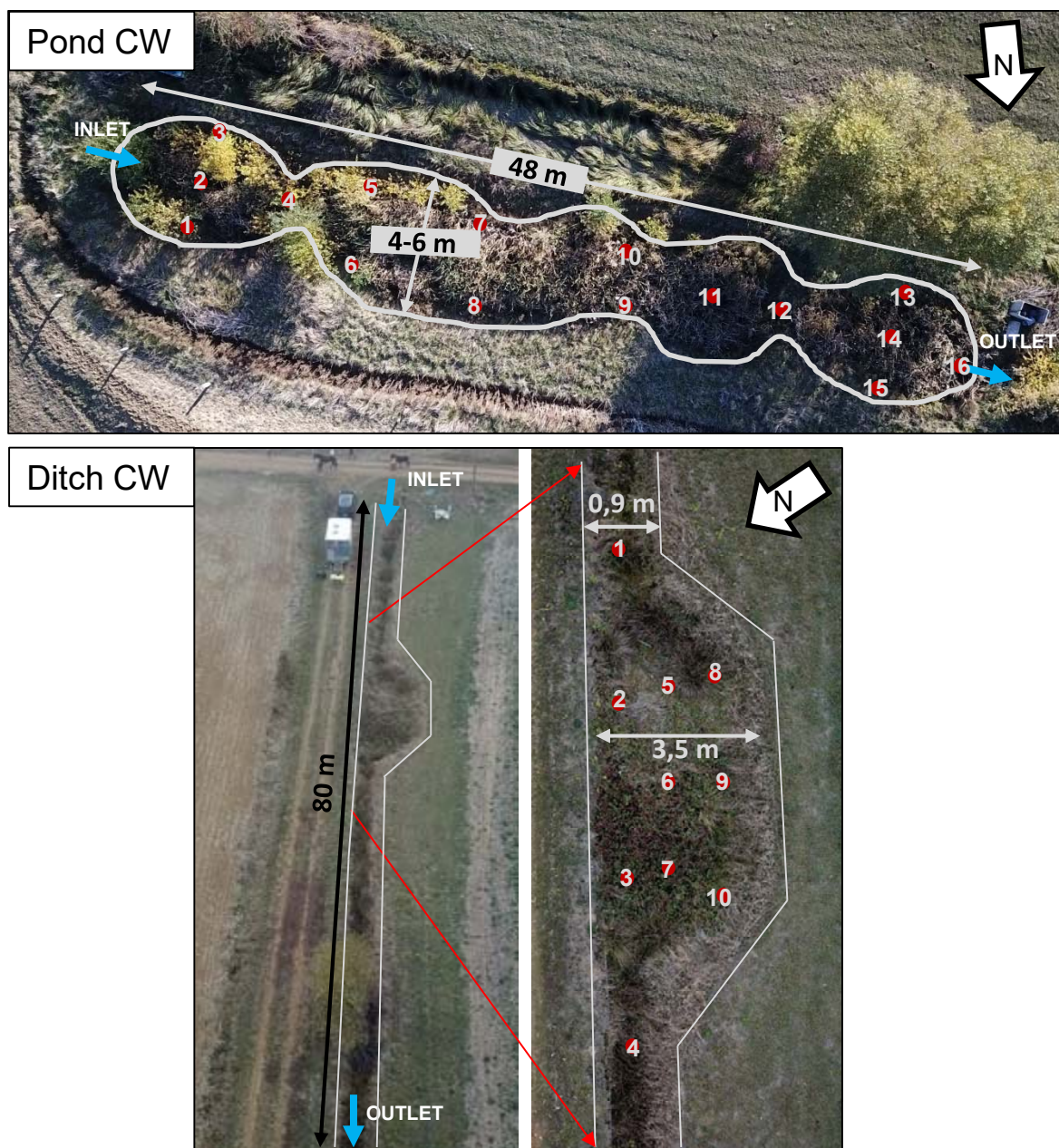


Figure E-2: Location map and designs of the pond wetland (A) and the ditch wetland (B).

E - III. 2. 2 Water transport parameters

To estimate the hydraulic performance of the CWs, water transport parameters were derived from Residence Time Distribution (RTD – corresponding to the bromide restitution curves): the normalized retention time (t_{Θ}), the effective volume (e_v), the number of cells (N), and the hydraulic efficiency (λ), the short-circuiting index (t_{10}) and the mixing index (t_{90}/t_{10}), were determined. The hydraulic performance is considered as good when all of these parameters are optimized, such as the water is transported from inlet to outlet circulating in the whole of volume system, limiting short-circuit.

The normalized hydraulic retention time t_{Θ} , i.e. ratio between the mean HRT (t_{mean}) and the nominal HRT (t_n), allows the comparison of RTDs of our 5 tracer experiments. It corresponds to the effective volume used by water (e_v) (dimensionless) (Fan *et al.* 2008). The nominal HRT (t_n) (h) was calculated as the ratio between the CW volume (m^3) and the flow rate through the CW ($m^3 \cdot h^{-1}$); t_{mean} , the mean HRT (h), depicted the average time that the water spend in the system (Eq. 1):

$$t_{mean} = \frac{\int_0^{\infty} t E(t) dt}{\int_0^{\infty} E(t) dt} \quad (1)$$

where $E(t)$ was the RTD function and defined by Eq. (2) in the case of pulse injection:

$$E(t) = \frac{C(t) \times Q}{\int C(t) \times Q \times dt} \quad (2)$$

where $C(t)$ was the bromide concentration ($mg \cdot L^{-1}$) at time t , Q the flow rate ($L \cdot s^{-1}$) at time t and dt the interval between two consecutive measurements.

The plug flow conditions could be evaluated with the number of cells (N) used in a tank-in-series model (Eq. 3). Generally, in CW the plug flow never occurs inducing a deviation of the mean HRT compared to the nominal HRT (t_n). The higher the N, the more the flow is a plug-flow.

$$N = \frac{t_n^2}{\sigma^2} \quad (3)$$

where σ^2 is a measure of the spread of the RTD and was defined by Eq. (4):

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t_{mean} - t)^2 E(t) dt}{\int_0^{\infty} E(t) dt} \quad (4)$$

The hydraulic efficiency (λ) can be classified as follow: good hydraulic efficiency ($\lambda > 0.75$), satisfactory hydraulic efficiency ($0.5 < \lambda < 0.75$) and poor hydraulic efficiency ($\lambda < 0.5$) (Chang *et al.* 2016).

$$\lambda = t_{\theta} \left(1 - \frac{1}{N}\right) = t_{\theta} (1 - \sigma_{\theta}^2) \quad (5)$$

The t_{10}/t_n and t_{90}/t_n were defined as the required time to recover 10 % and 90 % of bromide at outlet, respectively, normalized to the nominal HRT t_n . The t_{10}/t_n is considered as the value of short-circuit, the lower is this value, the higher the short-circuit (Guo *et al.* 2017). Moreover, the t_{90}/t_{10} ratio is considered as the value of mixing index, the larger is the value, the more mixing flow (Guo *et al.* 2017).

Finally, the Peclet number (Pe) allows distinguishing different mixing regimes: convective or dispersive flow, such as the lower the Pe value, the higher the water dispersion (Eq. 6) (Nameche and Vassel 1998).

$$Pe = \frac{Q \times L}{W \times Z \times D} \quad (6)$$

where Q is the flow rate ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), L the length of CW (m), W the width of CW (m), Z the height of water (m) and D the dispersion coefficient ($\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$).

E - III. 3 Dissolved and particulate pesticide behavior in the different hydraulic zones (main channel, isolated areas)

E - III. 3. 1 Water sampling, TSS measurements and pesticides analysis throughout the year

Raw water (water + TSS) was manually sampled during the 2016/2017 hydrological season. For the pond CW, the samples were collected every two weeks (i) from the 21/11/16 to the 22/05/17 (i.e. 12 samples: 7 under drainage and 5 under stagnation periods); and for the ditch CW, from the 13/02/17 to the 13/03/17, due to short drainage season (i.e. 3 samples: 2 under drainage and 1 under stagnation).

Water samples were collected at inlet, outlet, in the main channel inside the CW (point MC) and in an isolated area (point IA). Points MC and IA were identified by the bromide analysis (MC and IA corresponding to the point 10 and 9 for the pond CW, and 6 and 3 for the ditch CW, respectively) (Figure E-2). Under stagnation, the inlet and outlet sampling was realized in stagnant water close to the inlet and outlet, respectively. All samples were collected in 250 mL PE bottle, which were transported under refrigeration to the laboratory where they were homogenized and centrifuged at $7000 \times g$, and then stored at -20°C until analysis. The electrical conductivity was *in-situ* measured for all samples with an electrical probe (HQ40D, HACH-LANGE, France). Analysis of pesticides was

performed on an Acquity Ultra-Performance Liquid Chromatography system (UPLC, Waters) interfaced to a triple quadrupole mass spectrometer (Quattro Premier XE, Waters), and according to 2 methods: (i) method A was done to analyze 14 pesticides and 4 metabolites and (ii) method B was done to analyze 14 metabolites, detailed in Table A2 (Annexe 9). Briefly, for the method A, the sample was flushed onto the online SPE cartouche (Oasis HLB 25 μm , 2.1 x 20 mm, Waters) with water (neutral pH). Elution was realized using a gradient of acidified water and acidified acetonitrile (0.05 % Acid Formic - AF) in the Kinetex 1.7 μm C18 100A (100 x 2.1 mm), Phenomenex. For the method B, the sample was flushed onto the online SPE cartouche (Oasis HLB 25 μm , 2.1 x 20 mm, Waters) with acidified water (pH of 3.4). Elution was realized using a gradient of acidified water and acidified acetonitrile (0.007 % AF) in the Kinetex PFP 1.7 μm (100 x 2.1 mm), Phenomenex. The analytical standards were purchased from Cluzeau (Sainte-Foy-La-Grande, France), Restek (Lisses, France), Sigma (Lyon, France), Neochema (Bodenheim, Germany) and Techlab (Metz, France). The limit of quantification ranged from 0.01 to 0.05 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ according to the molecules.

To quantify the total suspended solids (TSS), 2 L of water samples were also manually collected in 2 L PE bottle. The sampling was performed exclusively at inlet and outlet, due to difficulties to sample in MC and IA zones without resuspending TSS. Then, 250 to 1000 mL of water (depending of particle-laden) were filtered through 0.7 μm glass fiber filters to separate the biggest TSS from the aqueous phase. Before their using, glass fiber filters were cleaned up with distilled water, dried at 70°C for 24 h, weighted, and then stored in a glass container. After filtration, filters with TSS were dried at 70°C during 24 h and then weighted.

E - III. 3. 2 Sediment: deposition measurement and pesticide concentrations

Sediment deposition was spatially estimated in pond CW and ditch CW (Fig. 1 – S points) using PVC cylindrical sediment traps (25 cm high x 5 cm width, H/W ratio of 5) for the 2015/2016 and 2016/2017 hydrological seasons. The sediment traps used in this study allowed trapping the sum of the primary flux of new particles (allochthonously and autochthonously produced) and particles resuspended from the wetland's bottom which form the secondary flux (Evans and Håkanson, 1992). Some traps locations were switched from one studied season to another due to identification of interesting areas with tracer experiments during the first season (i.e. 2015/2016). Sediment traps were placed in the two CW before the initiation of drainage in autumn and removed after the drainage season. In the pond CW, sediments were collected during 227 days in 2015/2016 (from 20/11/15 to 03/07/2016) and 143 days in 2016/2017 (from 05/11/16 to 27/03/17). In the ditch CW, sediments were collected during 156 days in 2015/2016 (from 04/01/16 to 07/06/16) and 117 days in 2016/2017 (from 18/11/16 to 14/03/17).

At laboratory, sediments were recovered from the trap and stored in pre-weighted 250 mL PE bottle. An aliquot of 10 mL was taken, after homogenization of the sediment, for each sample for

particle sizes estimating. Then, bottles were stored at -20°C for freeze-drying and then, bottles were weighted. The quantification of sediment in each trap corresponded to the weight difference between empty and full bottles. The sedimentation rate, i.e. the mass of sediment collected per square centimetre of trap opening per unit of time, was then calculated for each trap (Gardner 1980). The particle sizes were measured within 48 h following the sampling using a laser diffraction technique (Helos, Sympatec GmbH), which can measure particle sizes from 0.2 to 90 µm or from 2.4 to 875 µm, according to the chosen lens. In this study, a range from 0.2 to 90 µm was selected due to the fine particle size distribution determined previously. Aliquot of suspended particles of sediment were introduced in the bath-type integrated to the granulometer and were sonicated for 1 min before a measurement. Two consecutive measurements of 10 s each spaced by 5 s were executed to avoid extremes measurements (i.e. a plant debris one time measured in the length biasing the results).

Finally, to evaluate the spatial variability of pesticide quantity adsorbed to sediment, a composite sample of sediment was obtained by mixing of 4 sub-samples collecting manually after the drainage season: in July 2016 for the 2015/2016 season, and in April 2017 for the 2016/2017 season. In 2017, a total of four composite samples were collected per CW: 3 samples in MC zone and 1 in IA zone (point 9 for the pond CW, and point 3 for the ditch CW, Figure E-2), whereas only 3 samples in MC were collected in 2016. Indeed, none IA zone had been identified at the beginning of the study in 2016. Sediment's samples were collected in the first upper centimeter of sediment. Taking into account the sedimentation rate and its variability, the first centimeter collected can representing one or two years of sedimentation depending on its location in the CW and on the CW. After sampling, sediments were freeze-dried and then extracted by a modified QuECHERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) method detailed in Appendix. Then, they were analyzed using one multi-method based on liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry (LCeESI-MS/MS) with multiple reaction monitoring described in (Vallée *et al.* 2015b). This method allowed analyzing 66 pesticides and 3 metabolites (detailed in Table A3 – Annexe 9).

E - IV Results and Discussion

E - IV. 1 Hydrodynamic of the CWs

After the intense sampling time (step 1), the bromide recovery was 77 %, 111 % and 23 %, respectively for HF, MF and LF in the pond CW; and was 47 % and 30 %, respectively for MF and LF in the ditch CW (Table E-1). In addition, the total sampling period (from 2 to 5 days, step 1 + step 2) allowed reaching a tracer recovery of 104 % for pond-LF, 97 % and 72 % for ditch-MF and LF respectively. Only 72 % was recovered for the ditch-LF, probably due to a too short total sampling period (i.e. bromide was measured up to 0.2 $\mu\text{g/L}$ in the last sample, 5 days after the beginning of tracer experiment). Finally, the tracer recoveries were always higher than 70 % after total sampling period (Table E-1), so tracer tests data can be processed (Lin *et al.* 2003).

Tracer concentrations as a function of time are shown in Figure E-3 and water transport parameters calculated from RTD data are detailed in Table E-2. The nominal HRT (t_n) was longer than the mean HRT (t_m) whatever the flow rates for the ditch CW and at LF for the pond CW, suggesting short-circuiting for these conditions (Wahl *et al.* 2010). This is confirmed by the values of short-circuiting (t_{10}) and mixing indexes (t_{90}/t_{10}) (Table 2). For both CWs, at LF, t_{10}/t_n is lower than at MF and HF, indicating more short-circuiting; and t_{90}/t_{10} is higher, indicating more water mixing, due to higher water dispersion promoted by low flow rates (Guo *et al.* 2017). These results were consistent with the analysis of effective volume ratio (e_v) and the number of serial mixing tanks (N), lower at LF, indicating that a lower volume of wetland is visited at LF and the hydraulic regime is considered as a mixing flow. In addition, the hydraulic efficiency value (λ) was satisfactory at HF and MF in the pond CW (Table E-2), whereas it was poor at LF in the pond CW as well as in the ditch CW whatever the flow rate (Chang *et al.* 2016). Furthermore, taking all these hydraulic parameters (e_v , N , λ , t_{10}) into account, during the total sampling period the hydraulic performance is (i) higher at HF and MF than at LF in the pond CW, and (ii) weak, whatever the flow rate in the ditch CW. Inversely results were obtained in our pilot-scale CW study (Gauillier *et al.* 2018), where the hydraulic performance was higher at LF than at HF. This difference could be explained by several factors : i) the dimensions of the field CWs (1-6 m width, 50-80 m length) vs. pilot-scale CWs (0.02-0.3 m width, 2 m length), ii) the duration of the tracer injection (pulse and step injection) and iii) the duration of monitoring of the restitution curve. Indeed, due to a lower surface area and a long-term restitution, the homogenization of the entire volume of CW is faster at pilot-scale than at field-scale, limiting the non-uniformity of the flow pathway at pilot-scale than field-scale. Moreover, in the field-scale, the flow velocity is higher for the ditch CW (v_{mean} values from 0.87 to 1.55 m/min) than the pond CW (v_{mean} values from 0.03 to 0.53 m/min) (Table E-2), which could promote the short-circuiting in the ditch CW decreasing its hydraulic performance. Furthermore, the higher short-circuiting in the ditch CW could also be due to

the shape and dimensions of this CW, as previously reported by Su *et al.* (2009). Indeed, the length-to-width ratio for pond CW (7) is lower than for ditch CW (80), involving that a linear CW such as our ditch CW, despite the added expansion, is not adapted for retaining water enough time.

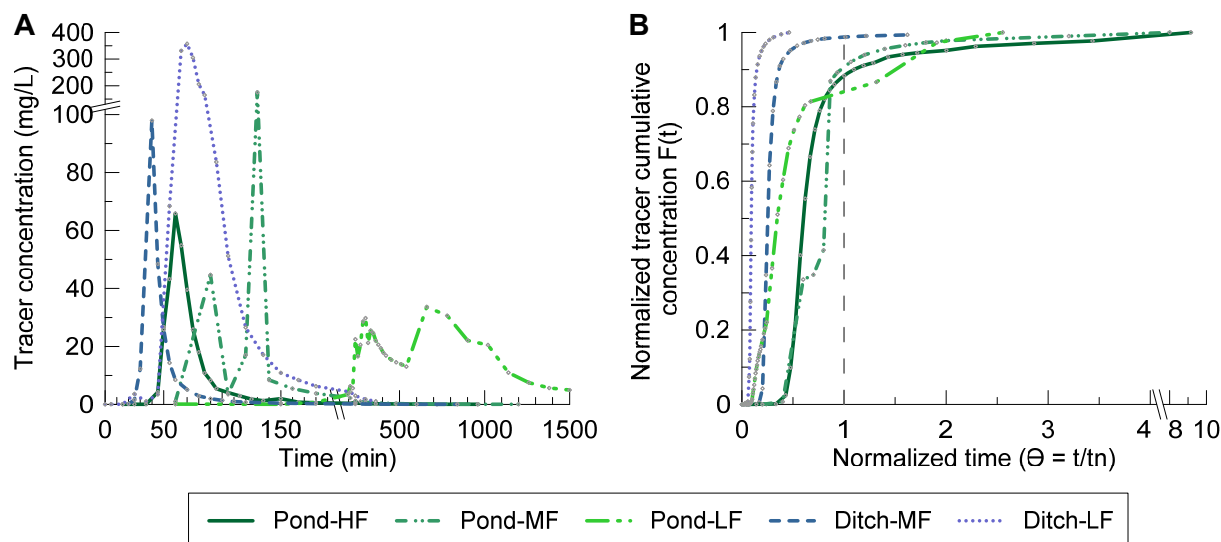


Figure E-3: Comparisons of tracer transport results at the outlet of the pond and ditch under various flow rate: (A) raw tracer curves and (B) cumulative normalized tracer concentration.

Table E-2: Transport parameters derived from RTD analysis.

	t_n (h)	t_m (h)	e_v	N	λ	t_{10}	t_{90}/t_{10}	Pe	v_{mean} (m/min)
Pond-HF	1.7	1.5	0.87	2.3	0.50	0.48	2.3	558	0.53
Pond-MF	2.5	2.2	0.89	2.5	0.53	0.46	2.1	15269	0.36
Pond-LF	37.2	23.0	0.62	1.4	0.18	0.14	10.7	95	0.03
Ditch-MF	2.5	0.8	0.32	1.3	0.07	0.20	1.7	705	1.55
Ditch-LF	13.0	1.4	0.11	1.1	0.01	0.07	2.1	403	0.87

Concerning the bromide concentrations time-series (Figure E-3), for the pond CW, two outlet peaks are identified at LF and MF, indicating two flow paths while only one is visible at HF. This seems due to the circulation in the pond 3 since only one outlet peak was identified at the outlet of the pond 2 (Figure E-4). Indeed, the greatest depth of the pond 3 (1.2 m compared to 0.5 m in pond 2) could promote depth water recirculation, inducing two distinct outlet peaks due to a part of water retained and recirculating in this pond. For the ditch CW, only one outlet peak is visible for both flow rates (LF and MF) suggesting only one major flow path occurred. For both CWs, the outlet peaks came slower at LF than at MF or HF (Figure E-3-A), in agreement with a higher mean HRT at LF (Table 2). In addition, the outlet peaks at LF for ditch CW and pond CW are wider than at MF suggesting more dispersion. The presence of isolated areas might contribute to postponed bromide

arrival at outlet (Figure E-3-A). The cumulative normalized concentration curves (Figure E-3-B) give complementary indications on the water transport processes: the steep slope at the first part of curve corresponds to convection transport and the flat part of the curve corresponds to dispersion transport. For the pond CW, the flat part begun more rapidly at LF ($t_{\theta} = 0.7$) than at HF and MF ($t_{\theta} = 1$) indicating more water dispersion at LF, in agreement with the t_{90}/t_{10} values (Table 2) and lower values of Peclet number (Pe). The lower the Pe value, the higher the dispersion of water, due to low velocity and internal recirculation (Nuel *et al.* 2017). For the ditch CW, whatever the flow rate, the flat part begun before $t_{\theta} = 0.5$, indicating more dispersion than in the pond, whatever the flow rates. Moreover, for both CW, the equilibrium was reached faster at LF than at MF and HF. Thus, for the two CWs, the water transport was dominated by convection at HF and MF and by dispersion at LF (Nuel *et al.* 2017, Chapitre D). Thus, the bromide analysis showed that flow rate influences the flow pathways, with a higher proportion of isolated areas at LF (38 % and 89 % for the pond CW and the ditch CW, respectively), than at HF or MF (11 % and 68 % for the pond CW and the ditch CW, respectively). This corresponds to a volume of isolated areas of 20 m³ at LF and 26 m³ at MF in the ditch and of 21 m³ at LF and of 7-11 m³ at MF and HF in the pond. Thus, the volume of isolated areas inside the ditch CW is quite similar whatever the flow rates, and it is 2 times higher at LF than at MF/HF in the pond.

E - IV. 2 Influence of hydrodynamic on water pathways inside the CWs

In order to locate the isolated areas, spatial distribution of bromide content inside both CWs was monitored along time (Fig. 3). In order to keep the readability of the Fig. 3, only 8 sampling points in the pond 2, and 8 sampling points in the expansion of the ditch CW were presented. The other sampling points are given in Annexe 9 (Fig. A1 and A2).

Focusing on the pond 2, at MF, peak concentration at outlet (point 12) is lower and more spread than at inlet (point 5) indicating that bromide circulated from points 5 to 12 by convection and dispersion, corresponding to the main channel. The lower peak concentrations for points 6 to 11 compared to the outlet (point 12) may be explained by water and tracer transferred less by convection and more by dispersion from point 5 (Figure E-4). This could be due to the presence of island inside the first part of pond 2, splitting and slowing down the flow pathway. At LF, concentration peak of bromide was gradually reduced from inlet (point 5), passing by points 6, 7, 8 and 10, to outlet (point 12), by convection and dispersion. In addition, all the peaks are wider and smaller at LF than at MF, highlighting the more important dispersion transport at LF, due to a slower water velocity at LF (v_{mean} – Table E-2). Moreover, the point 9 may be considered as an isolated area for both flow rates. At MF, it was considered as a mixing zone due to (i) a more delayed peak time than at outlet (240 min against 60 min) and (ii) a larger peak than at outlet. At LF, it was considered as a dead zone due to absence of bromide detection during the tracer experiment. These observations were confirmed by the electrical

conductivity distribution measured under 7 flow rates inside the pond CW (Figure E-5). Indeed whatever the flow rates, the electrical conductivity measured in isolated area (point 9 – IA zone) is lower than that measured in inlet, main channel (point 10 – MC zone) and outlet, especially at LF (B, F, G, H, 0.2 to 1.7 L/s) (i.e. almost 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$ of difference). In the same way, the electrical conductivity measured in the main channel (MC zone) was almost equal to those measured in inlet and outlet under drainage. In addition, under stagnation phase, the electrical conductivity measured in isolated area (point 9 – IA zone) is also clearly different to the main channel (point 10 – MC zone) during the first month of stagnation (I, J); however, beyond this month (K, L) the electrical conductivity measured in MC and IA zones became similar. This could be explained by a very slow dispersion of chemical elements through the whole pond CW during stagnation, reducing the proportion of isolated area until the CW becomes homogeneous. This process contributes to increase the effective volume of CW with time.

Focusing on the ditch CW, at MF, peak times of points 2-5-6-7 were missed due to a very fast water transport (points 5 and 7 behave like point 6, so they are not shown in the figure 4 for more readability). They would probably occur between 5 and 10 min (i.e. time to travel from inlet to outlet of the expansion according to the curve). Thus, the main channel path at MF corresponds to the middle of expansion (points 1-2-5-6-7-4). The border of expansion (8-9-10) and point 3 (in the ditch channel) were visited later by bromide (Figure E-4). At LF, bromide concentration was gradually reduced from inlet to outlet due to convection and dispersion. Moreover, peak time for points 2, 3, 7 and 10 are longer than peak time at outlet of expansion (point 4), indicating that these points are clearly visited mainly by dispersion. Thus, at LF, the main channel was located in the middle of the expansion and in a part of its left border (5-6-8-9-4). The point 3 (IA zone) is isolated behind a large bulrush (*Juncus effusus*). This is confirmed by the electrical conductivity measured in point 3 (IA zone – Figure E-5) always higher than that measured in the main channel (point 6 – zone A), in the inlet and outlet. Finally, the points 7, 9, and 10 could be isolated by their position in the upper corner of the expansion. As for the pond CW, all the peaks are wider and smaller at LF than at MF, highlighting a transport mainly by dispersion at LF. The slow water velocity at LF (v_{mean} –Table E-2) allowed the dispersion of water and solutes in the expansion, increasing the proportion of isolated area visited by dispersion after a while. Otherwise, at MF, the fast water velocity limited the extended of isolated area and water was transported by convection in the middle of expansion and by dispersion in the border area and in point 3.

Thus, whatever the CW, the flow rate influences the water pathways distribution and geometry. For both CWs, the main channel globally is larger at HF than at LF and, *de facto* the isolated areas are more spread at LF than at MF.

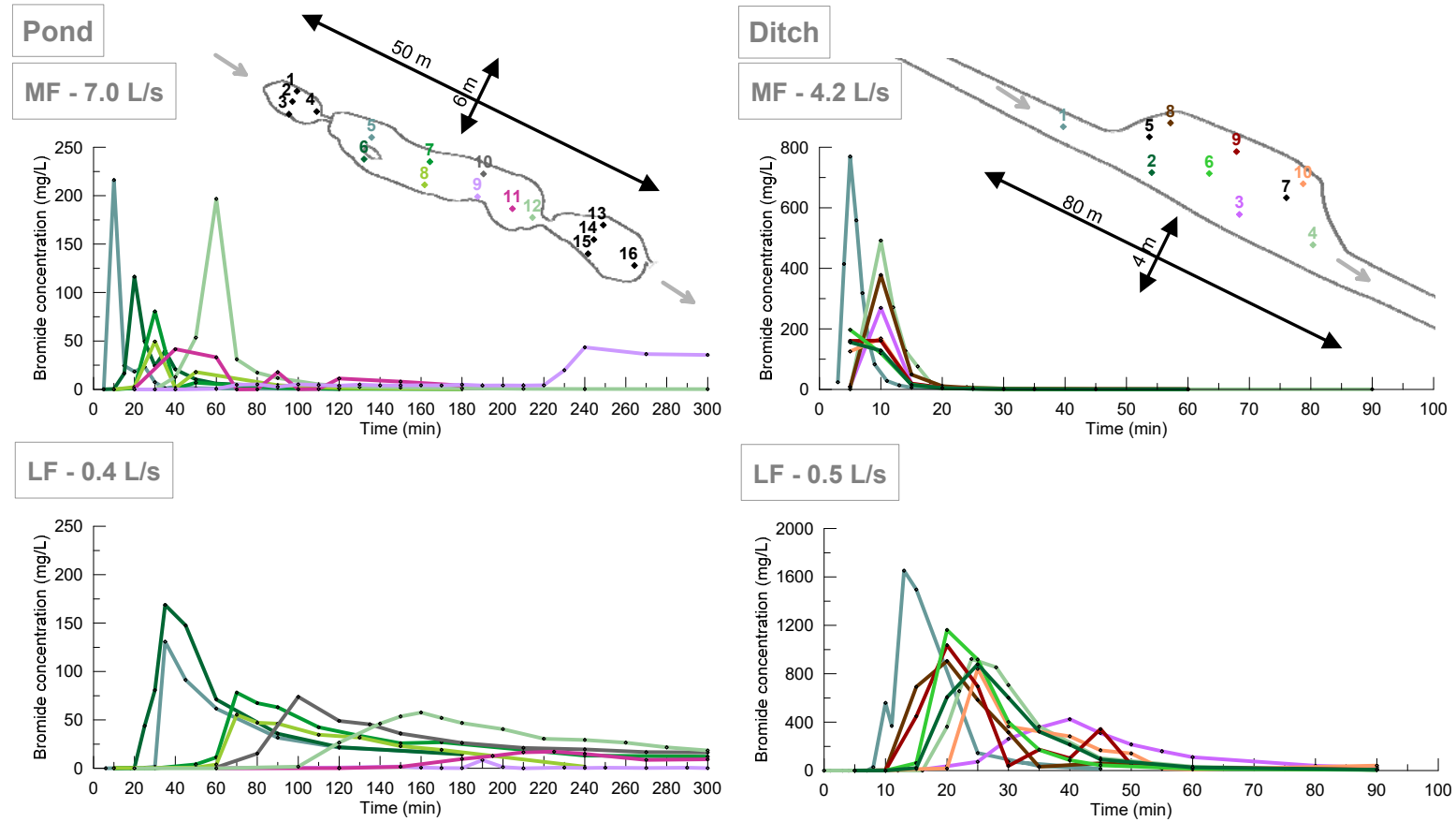


Figure E-4: Flow pathway in the wetland (pond or ditch) under various flow rate.

In the pond, the point 10 was not sampled at MF (7 L/s) and there is not an associated curve on the graph.

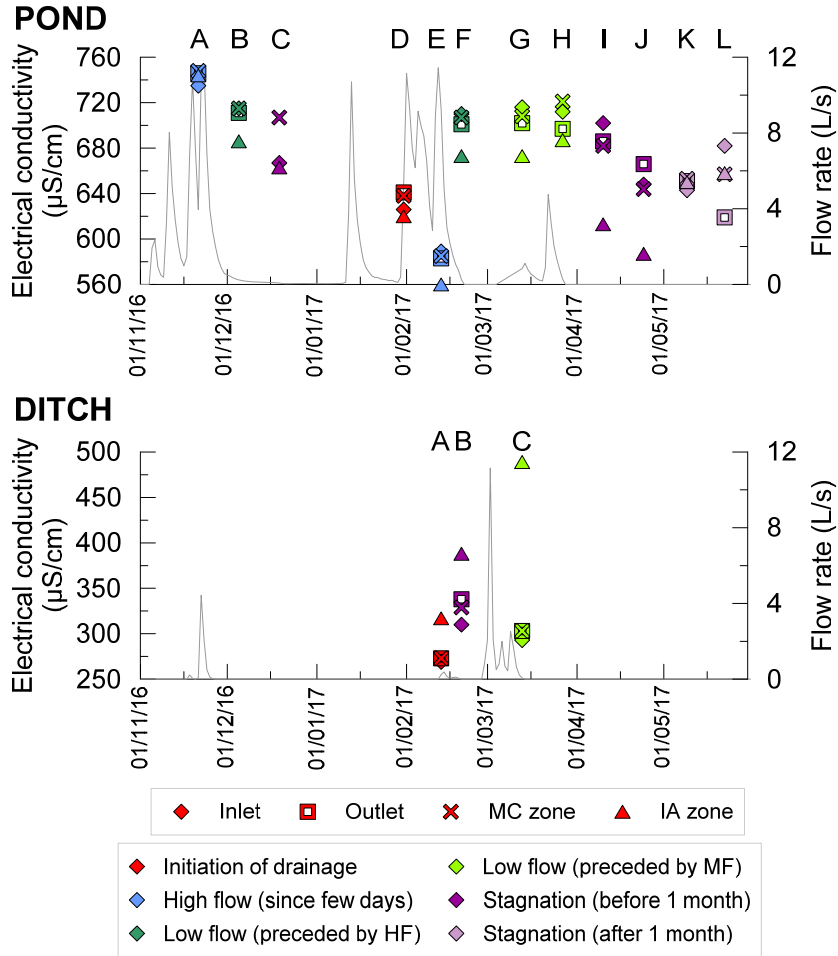


Figure E-5: Electrical conductivity measured at 4 different zones: inlet, outlet, main channel (MC zone) and in isolated area (IA zone), at different days and for distinct flowrate and stagnation, for pond and ditch.

The letters (A – L) correspond to the sampling points.

For the pond, MC zone corresponds to the point 10 and IA zone to the point 9 (Figure E-4).

For the ditch, MC zone corresponds to the point 6 and IA zone to the point 3 (Figure E-4).

E - IV. 3 Influence of hydrodynamic on dissolved molecule transport

In the pond CW, amongst the 32 analyzed molecules in the dissolved phase, chlortoluron (CLT), two metabolites of metazachlor (MTZ-OXA, MTZ-ESA) and one metabolite of dimethachlor (CGA 369873) were quantified in each of the 12 samples analyzed for the four sampling zones (inlet, outlet, MC zone and IA zone) (Table A4 – Annexe 9). In the ditch CW, two metabolites of metazachlor (MTZ-OXA, MTZ-ESA) and two metabolites of dimethachlor (DMT-OXA, DMT-ESA) were quantified in each of the three samples (Table A4 – Annexe 9).

The concentrations of CLT and chloroacetanilides metabolites in the four sampling zones (inlet, outlet, MC zone and IA zone) were detailed in Figure E-6.

Under drainage, for both CWs, the molecule concentrations are different inside the four zones at a given time, as previously shown with the bromide concentration and electrical conductivity values (Figure E-5). However, no trivial pattern can be highlighted; indeed pesticide concentrations are sometimes higher in MC zone and sometimes higher in the IA zone, excepted for cases G and H in the pond CW. For these two cases, where LF is preceded by MF, the molecule concentrations measured in IA zone (point 9) are always lower than in MC zone (point 10). This observation is consistent with the fact that point 9 is an IA in the pond CW, especially at LF (as previously demonstrated with the bromide study). The lower concentrations in IA for these cases (G and H) could be due to higher mitigation processes in IA (adsorption in sediments, degradation, etc.) or to a limited dispersion into IA. At the opposite, the concentrations for all the MC points (MC + inlet + outlet) are always close at a given sampling campaign indicating limited losses between inlet and outlet. The few data collected in the ditch (3 samples) limit to draw conclusions for this CW. To conclude, the pesticide concentrations are heterogeneous in the CW during drainage but are prone to be slowly homogenized over time.

Under stagnation, in the pond CW (cases I to L) and for all molecules, the concentrations measured in MC zone and IA zone are close, especially after one month of no-flow (Figure E-6). This observation is consistent with the electrical conductivity values previously described as homogeneous during stagnation. Dispersion is the dominant transport under no-flow period, and slowly led to a uniform contaminant distribution inside the CW. The distance travelled by dispersion in one day is almost 9 mm for a molecule (Gaullier *et al.* 2018). Thus, considering a distance of 2 m from MC to IA, almost 220 days would be necessary for a whole homogenization of the water volume by dispersion whereas, the homogenization took place in less than one month of no-flow. This result may be explained also by a water and solute dispersion by the wind and bioturbation as previously showed by Werner and Kadlec (2000) and Zounemat-Kermani *et al.* (2015). Thus, the progressive water dispersion during no-flow period would allow the entire CW to interact with pesticides which could promote retention. During the two months of no-flow (I, J, K, L), the constant concentrations of dissolved pesticide residues (CLT, CGA 369873, MTZ-OXA and MTZ-ESA) measured in the pond

CW aqueous phase revealed no dissipation (Figure E-6). The CLT results are consistent with previous studies; indeed, Bromilow *et al.* (2006) measured a CLT persistence of 120 d in water phase associated to a weak sorption on sediment (15 % of total amount) and, Palma *et al.* (2015) have reported a 352 days half-life in a water-sediment system. Concerning the metabolites, no data are available in the literature about these metabolites. Thus, a long HRT is not a sufficient factor in order to dissipate CLT and the highly soluble MTZ and DMT metabolites such as MTZ-ESA, MTZ-OXA and CGA 369873.

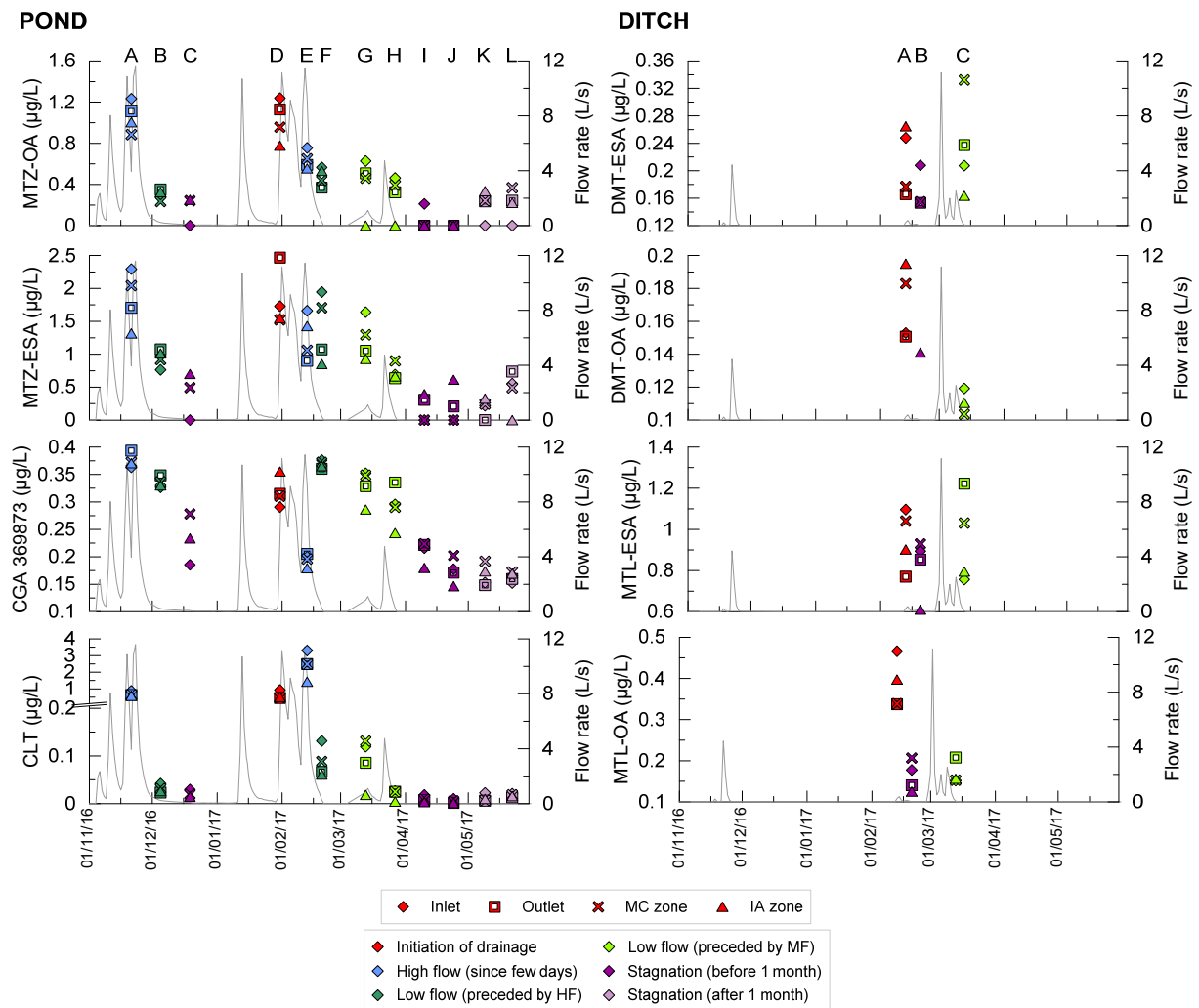


Figure E-6: Pesticides concentration measured at 4 different zones: inlet, outlet, main channel (MC zone) and in isolated area (IA zone), under distinct flow rate and stagnation, for the pond and ditch.

For the pond, MC zone corresponds to the point 10 and IA zone to the point 9 (Figure E-4). For the ditch, MC zone corresponds to the point 6 and IA zone to the point 3 (Figure E-4).

The quantification of dissolved pesticides reaching the CWs onto the sediments pointed out their adsorption from the dissolved phase. It is the case of epoxyconazole (EPX) in the pond, and cyproconazole (CYP) and metconazole (MCZ) in the ditch (Figure E-7). For the pond sediment, the EPX concentration is higher in the IA (point 9) than in the MC (ponds 1, 2 and 3), whereas for the ditch sediment, the CYP and MCZ concentrations were lower in the IA (point 3) than in the MC (parts 1 and 2 and expansion) (Figure E-6). Thus, in the pond, the dispersion transport could promote the adsorption on sediments in IA compared to MC and could limit desorption of pesticides from sediments. Indeed, the dominant convection transport in the MC could favor the desorption process as previously shown in Gaullier *et al.* (2018). Moreover, Schuetz *et al.* (2012) have also shown that adsorption was higher in IA (dead zones in their study) comparatively to zones where convection was dominant such as the MC in our study. Furthermore, the contradictory results for the ditch and the pond could be due to the location of IA inside the CW. Indeed, the IA in the ditch was located in border area, which is behind a bush, which could favor the emergence of the IA during low flow rates, whereas in the pond, the IA was never emerged. Thus, in the ditch, more pesticides flowed in the MC than in IA, which could explain a lower pesticides concentration in the IA sediments.

Finally, favorable hydraulic conditions as shown in isolated areas (slow water velocity, long HRT) could increase the mitigation of pesticides inside the CW by processes of adsorption as demonstrated or of degradation, as suspected.

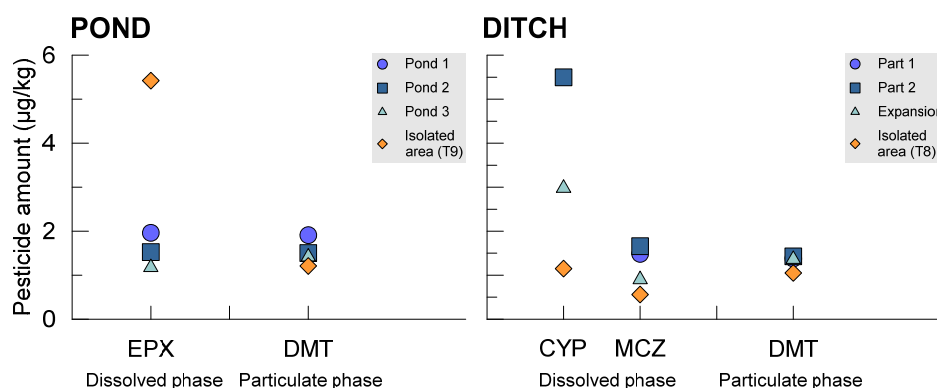


Figure E-7: Pesticides concentrations measured in sediments after the complete 2016/2017 drainage season.

Composite samples are composed by four sub-samples collected in four localization for both wetlands (pond: pond 1, pond 2, pond 3 and in the isolated area–T9; ditch: part 1, part 2, expansion and in the isolated area–T8).

EPX: epoxyconazole, DMT: dimethachlor, CYP: cyproconazole, MCZ: metconazole.

E - IV. 4 Influence of hydrodynamic on solid-bound pesticide transport

In addition to being transported by dissolved phase, pesticides can be transported by particulate phase via the suspended solids entering the CW via tile drains. The total suspended solids (TSS) transported by drainage entering in the pond CW was 1500 kg in 2016 (75 kg.ha⁻¹.y⁻¹ or 7.8 kg.day⁻¹) and 400 kg in 2017 (20 kg.ha⁻¹.y⁻¹ or 4.8 kg.day⁻¹). In the ditch CW, the TSS entering was 780 kg in 2016 (78 kg.ha⁻¹.y⁻¹ or 8.3 kg.day⁻¹) and 300 kg in 2017 (30 kg.ha⁻¹.y⁻¹ or 8.8 kg.day⁻¹) (Figure A3 – Annexe 9). The lower exportation in 2017 than 2016 may be due in part to a smaller total drained volume in 2017 (23920 m³ and 2960 m³ in the pond and the ditch, respectively) than in 2016 (83530 m³ and 10475 m³ in the pond and the ditch, respectively). In order to understand the transport and fate of solid-bound pesticide inside the CW, we have focused on the spatial repartition of pesticides concentrations in sediments. Indeed, the sedimentation is the main process of solid-bound pesticide mitigation between the inlet and the outlet of the CW (i.e. adsorbed on TSS) as previously showed by Koskiaho (2003).

The spatial distribution of sedimentation rate is shown Figure E-8. In the pond CW, the sediment accumulation in the MC (T1 to T4), from 1.4 to 8 kg.m⁻².y⁻¹ (0.2 to 1 cm.yr⁻¹) with an extreme value of 26 kg.m⁻².y⁻¹ (3.3 cm.yr⁻¹) in the pond 1 (T1), was greater than in border area (T5 to T8), from 0.47 to 2.9 kg.m⁻².y⁻¹ (0.1 to 0.4 cm.yr⁻¹) and was almost equal with the accumulation rate in isolated area (T9) with 4.2 kg.m⁻².y⁻¹ (0.5 cm.yr⁻¹). In the same manner, in the ditch CW, the sediment accumulation in the MC (T1 to T3), from 2 to 12.7 kg.m⁻².y⁻¹ (0.5 to 1.6 cm.yr⁻¹) was greater than in border area (T4 to T6), from 1 to 2.5 kg.m⁻².y⁻¹ (0.1 to 0.3 cm.yr⁻¹) and was almost equal in the IA (T7, T8) with 4.6 and 5.4 kg.m⁻².y⁻¹ (0.6 and 0.7 cm.yr⁻¹, respectively) (Figure E-8). These sedimentation rates are in accordance with those of Fennessy *et al.* (1994) reporting rates from 5.9 to 12.8 kg.m⁻².y⁻¹. Moreover, for both CW, the sedimentation accumulation higher in the MC than in border area was probably due to an emergence of border traps during low flow rates (T5 to T8 in the pond CW and T4 to T6 in the ditch CW). Thus, although a water volume passing through the MC probably higher than that in the IA, the sedimentation rate is almost equal. This result may be explain by a lower water velocity in IA promoting the sedimentation compared to the MC (except for T1) and a lower resuspension of sediment in the IA than in the MC. The process of resuspension was highlighted as well by the uniform distribution of particle size of sediments on the whole of both CW (only in expansion and IA in the ditch) (Figure E-8), and by the higher amount of settled particles inside the two CWs than the amount of particles reaching the inlet (Figure A3 – Annexe 9).

For both CWs, the dimethachlor (DMT) is the only pesticide entering the CW only by particulate phase and quantified in the sediments (Figure E-7). For both CW, the DMT concentrations are close for the four sampling zones. This uniform repartition of DMT inside the CWs could be due to a preservation of DMT adsorbed in TSS settled, especially since the sediments have been collected

at the end of the drainage season. Thus, whatever the CWs, solid-bound DMT concentrations and sedimentation rate are similar in IA and MC inducing a same amount of DMT retained on in IA and MC sediments. However, if resuspension is less important in IA than in MC, IA zones could play the role of a storage area inside the CW. To conclude, the resuspension of sediments could induce a release of solid-bound pesticides towards aqueous phase then their transport towards CW outlet which could leads to a negative mitigation rate of solid-bound pesticides.

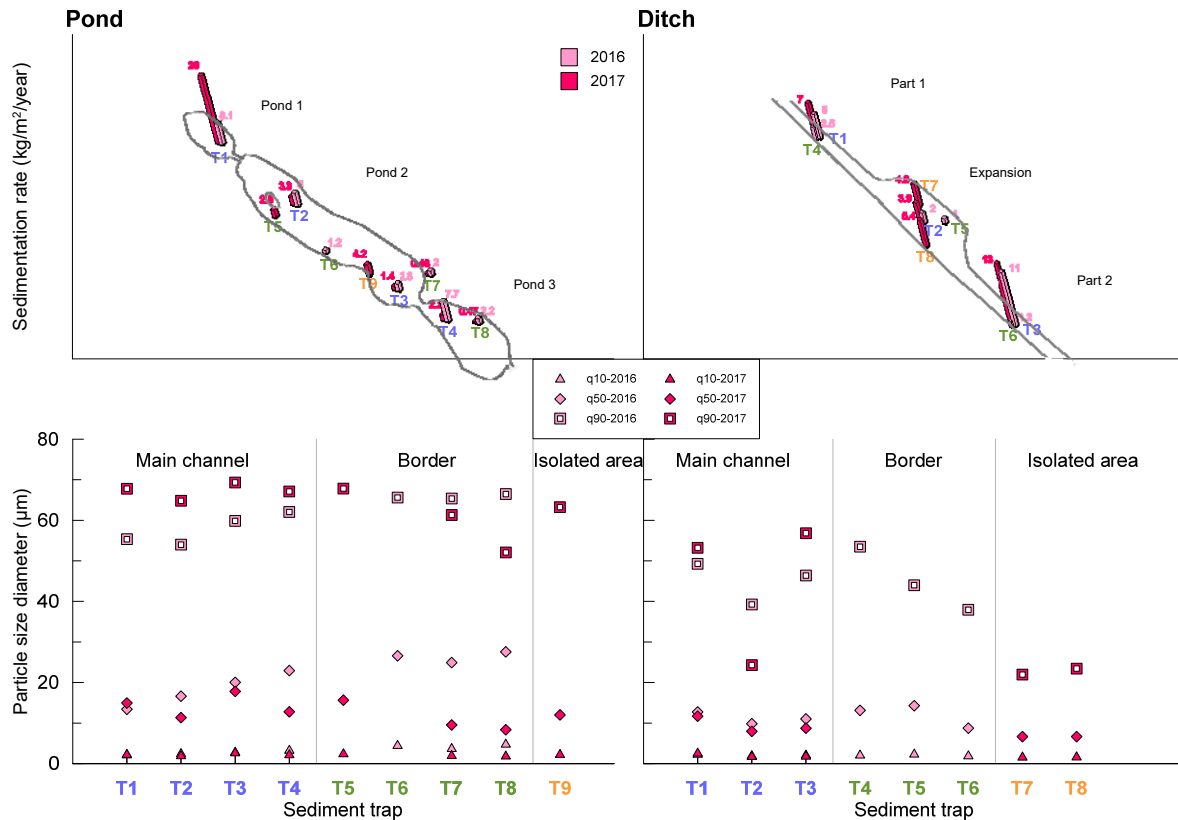


Figure E-8: Spatial distribution of sedimentation rate and particle size associated to sediment's trap (identified with number from T1 to T9 for the pond and from T1 to T8 for the ditch).

The sedimentation rate was calculated on the duration of the drainage season: for the pond, 227 and 143 days for 2015/2016 and 2016/2017, respectively; for the ditch, 156 and 117 days for 2015/2016 and 2016/2017, respectively. In the pond, T9 corresponds to the isolated area, and T1, T2, T3 and T4 are located in the main channel. In the ditch, the T7 and T8 correspond to the isolated areas, and traps T1, T2 and T3 are located in the main channel. The particle size diameter was delimited by the q10, q50 and q90 corresponding to the quartile 10, 50 and 90. For example, 10 % of the particles have a smaller size than the q10 size, etc.

E - V Conclusion

Bromide tracing and electric conductivity monitoring have identified the water pathway in the 2 CWs, divided into two hydraulic zones: the main channel, where water circulated by convection; and the isolated areas visited by water dispersion. The distribution of these hydraulic zones fluctuates according to the flow rate. Thus, the proportion of isolated areas in the 2 CWs is more important at low flow (0.5 L/s – 50 % of annual flow rates), than at medium or high flow (4-7 L/s – 10 % of annual flow rates). The heterogeneity of the water flow in the CWs will also cause the heterogeneity of the concentrations of dissolved pesticides in water. This concentration heterogeneity between the main channel and the isolated areas is more marked at low flow than high flow in short term, with a higher concentration in the main channel than in isolated areas. In the long term, this heterogeneity disappears during the stagnation phase due to progressive dispersion of water and solutes in the CW. Sedimentation rates are almost similar between the main channel and the isolated areas although these last are less visited by water than the main channel, and sometimes could be emerged (for the ditch). Moreover, analyses of pesticides in the sediments showed that adsorption processes seems improved in the isolated areas. These isolated areas appear effective for dissolved and particulate pesticide mitigation, especially considering a longer time scale than the single period of high flow. Finally, concerning the influence of the morphology of CWs on hydrodynamics, from a hydraulic point of view, the pond is more efficient than the ditch and could be due to its geometry and so its higher volume, especially its higher water depth which allowed a better homogenization of water than in the ditch. In the end, the 2 CWs could be divided in hydraulic zones such as the main channel and the isolated areas, whose their distribution within the CW will vary due to the alternation of high, low and no-flow period. Thus, a fine time monitoring is needed to conclude about the pesticide mitigation effectiveness of CWs.

Acknowledgements

This research received financial support from the Rhin Meuse Water Agency, BRGM (French Geological Survey), University of Lorraine, the FEDER-FSE Lorraine et Massif des Vosges (Fonds Européens de Développement Régional – Fond Social Européen) and the Zone Atelier du Bassin de la Moselle. The authors thank the Rhin Meuse Water Agency and the BRGM for the fellowship. The authors also thank J-S. PY (LHN, Nancy) and E. Coisy (BRGM, Orléans) for her helpful laboratory work; the farmers, F. Noirot (Manoncourt/Seille) and S. Thiriot (Ville/Illon), as well as R. Cherrier and F.X. Schott (Chambre Régionale d'Agriculture du Grand-Est) for field access; and D. Billet, A. De Junet, S. Nachin, L. Staedelin, R. Gley and M. Dincher for their helpful sampling work during the tracer tests experiments.

Chapitre F - EFFICACITÉ DES ZTVA À RÉDUIRE LE FLUX DE PESTICIDES DISSOUS ET PARTICULAIRE DANS LES EAUX DE DRAINAGE - ETUDE SUR LE TERRAIN

Les résultats de ce chapitre sont présentés sous la forme d'un article en préparation et qui sera soumis à une revue de rang international en 2019.

Résumé synthétique

De nombreuses études de terrain ont montré l'efficacité des ZTVA à réduire les teneurs en pesticides dans les eaux de surface, d'une part via les processus de rétention au sein des ZTVA, tel que l'adsorption sur les sédiments ou les plantes (Matamoros *et al.* 2008), l'absorption par les plantes (Moore *et al.* 2013) ou encore la sédimentation des matières en suspension (MES) porteuses de pesticides qui s'y sont adsorbés (Koskiaho 2003). Ces études portent surtout sur l'épuration des pesticides sous forme dissoute et très peu porte sur l'épuration des pesticides sous forme particulaire. D'autre part, les processus de dégradation sont également importants dans l'épuration des pesticides au sein des ZTVA, qu'il s'agisse du processus de photolyse (Wilson *et al.* 2011) ou encore de la biodégradation pouvant conduire à la formation de métabolites alors retrouvés en sortie de ZTVA (Chen *et al.* 2017). Actuellement, aucune étude n'a mesuré la capacité des ZTVA à épurer des métabolites de certains chloroacétanilides, très hydrophiles, présents dans les eaux de drainage. Toutefois, les processus de rétention des pesticides sont réversibles (adsorption, sédimentation), impliquant que les valeurs d'efficacité négatives rapportées dans certaines études (Passeport *et al.* 2013; Maillard et Imfeld 2014; Vallée *et al.* 2015b), sont en lien avec la désorption ou la resuspension des sédiments.

Plusieurs paramètres peuvent influencer l'efficacité d'épuration de ces ZTVA, notamment les propriétés physico-chimiques des pesticides ou l'hydrodynamique (Boutron *et al.* 2011), le débit jouant sur le temps de résidence de l'eau (TRH) à mettre en regard de la cinétique des différents processus régnant au sein des ZTVA. En effet, comme montré lors de notre expérience en bacs pilotes, l'efficacité d'épuration est plus importante lorsque le débit est faible en raison d'un TRH plus long qui va optimiser la mise en place des processus de dissipation. Cependant, les travaux de la littérature menés sur le terrain n'ont pas permis de mettre en relation directe l'efficacité d'épuration des ZTVA avec les propriétés physico-chimiques des pesticides, ni avec l'hydrodynamique, probablement du fait de la fluctuation régulière et parfois rapide des débits et donc des TRH (Maillard et Imfeld 2014; Vymazal et Březinová 2015; Vallée *et al.* 2015b).

L'objectif de notre étude était d'évaluer les processus en jeu dans l'épuration de pesticides et métabolites à l'état dissous et particulaire (i.e. liés aux MES) au sein des ZTVA, à l'échelle d'une saison de drainage, en prenant en compte l'influence de l'hydrodynamique sur l'épuration. Notre étude permet également d'apporter des informations nouvelles sur l'épuration de molécules très hydrophiles avec le suivi des métabolites des chloroacétanilides (métazachlore, dimétachlore et métolachlore) ainsi que sur les molécules véhiculées via les MES dans la ZTVA.

Un suivi de terrain a donc été réalisé durant trois saisons de drainage (2014/2015, 2015/2016 et 2016/2017) afin d'évaluer l'efficacité des ZTVA pour épurer les pesticides. Au cours du suivi terrain, les débits ont été mesurés en continu et des prélèvements automatiques hebdomadaires d'eau et de MES ont été effectués en entrée et sortie des ZTVA (mare et fossé), dans lesquels 67 pesticides et 24 métabolites ont été recherchés. Ces prélèvements étaient assujettis au débit afin d'être représentatifs du volume d'eau écoulé. Les flux de polluants ont ainsi pu être calculés en entrée et sortie des ZTVA pour chaque semaine et les bilans annuels d'épuration ont été calculés. Pendant les phases de stagnation, les prélèvements d'eau étaient effectués quotidiennement afin d'évaluer le temps de demi-vie des pesticides et métabolites présents dans la phase aqueuse. De plus, les sédiments ont été prélevés en début et fin de saison de drainage afin d'évaluer les processus de rétention des pesticides tels que l'adsorption sur les sédiments pour les pesticides véhiculés sous forme dissoute et la sédimentation des MES sur lesquelles des pesticides sont adsorbés.

En entrée de ZTVA (sortie de drains), les pesticides arrivant par voie dissoute uniquement (cas du flufenacet, glyphosate, etc) ou par voies dissoute et particulaire (cas du boscalide, diflufenicanil, etc) sont identiques pour les deux ZTVA. La forme sous laquelle la molécule arrive dans le dispositif ne semble pas liée à ses principales propriétés physico-chimiques (Koc – de 6.7 à 17491 L/g, solubilité – de 0.05 à 107000 mg/L et DT50-sol – de 0.7 à 1116 jours).

L'efficacité d'épuration annuelle des pesticides transportés uniquement par la phase dissoute varie de -9 % (métazachlore) à 53 % (picoxystrobine) dans la mare, et de -1176 % (métolachlore) à 96 % (procymidone) dans le fossé en fonction du pesticide. Concernant l'épuration des métabolites présents aussi dans la phase dissoute, leur efficacité annuelle varie de -102 % (dimétachlore-ESA) à 88 % (CGA 373464 – autre métabolite du dimétachlore) dans la mare, et de -334 % (métazachlore-OA) à 36 % (2OH-atrazine) dans le fossé. Enfin, l'efficacité annuelle d'épuration des pesticides adsorbés sur les MES varie de 6 % (dimétachlore) à 37 % (chlortoluron) dans la mare, et de -580 % à 79 % (isoproturon) dans le fossé. Les pesticides entrant dans la ZTVA sous forme particulaire sont épurés via la sédimentation des MES, processus mis en évidence par le suivi de la sédimentation dans des pièges à sédiments (chapitre E) et la quantification de pesticides dans les sédiments. Enfin, l'efficacité négative mesurée pour l'isoproturon véhiculée sous forme particulaire (-580 %) est due à la remise en suspension des sédiments.

Concernant les pesticides véhiculés sous forme dissoute, trois comportements ont été observés. Le premier concerne les pesticides qui vont s'adsorber sur les sédiments (Koc variant de 364 à 1424 L/g), où leur épuration varie de 7 % à 65 %. Le deuxième comportement concerne les pesticides plus hydrophiles (Koc variant de 54 à 92 L/g) ainsi que les métabolites (Koc variant de proche de 0 à 0.77 L/g) qui ne sont globalement pas ou peu épurés par les ZTVA (de -21 % à 8 %). Ces molécules ne sont pas retrouvées dans les sédiments et leurs temps de résidence au sein des ZTVA sont trop courts (de 1 h à 7,5 jours) pour permettre leur dégradation. Enfin le dernier comportement concerne les

molécules présentant une efficacité négative, étant plus retrouvées en sortie qu'en entrée. Ceci est due à leur désorption des sédiments où elles ont été stockées au cours de la saison de drainage ou des saisons précédentes. Les ZTVA jouent donc le rôle de puits en retenant les pesticides, puis de source à pesticides en raison de leur remobilisation, aussi bien sous forme dissoute que particulaire. Ces processus de remobilisation sont surtout dominants au sein du fossé comparé à la mare.

Au-delà des bilans annuels, les efficacités d'épuration mesurées sous différents débits (fort et faible) sont globalement similaires, ne permettant pas de mettre en évidence l'influence du débit sur l'épuration des pesticides. Cependant, les efficacités les plus négatives sont le plus souvent retrouvées à débit faible, impliquant que la remobilisation des pesticides serait plus importante pour des débits faibles, comme précédemment montré dans l'étude en bacs pilotes, bien que le processus de resuspension ait aussi lieu à fort débit. De plus, les valeurs d'efficacité négative sont majoritairement mesurées lors de la reprise de drainage ayant lieu en octobre-novembre. Ce phénomène est dû à la période de stagnation estivale (entre deux saisons de drainage, de avril-juin à octobre-novembre) durant laquelle les pesticides ne sont pas totalement épurés dans la phase dissoute ou dans les sédiments et peuvent être remobilisés en sortie des ZTVA avec les premières eaux de drainage de la saison qui ne comporteraient pas nécessairement ces molécules. En effet, le suivi des pesticides et métabolites dans la phase dissoute au cours de la stagnation a montré que les temps de demi-vie des pesticides et métabolites variaient de 4 à 22 jours. De plus, le suivi des sédiments a mis en évidence que certains pesticides étaient dégradés pendant ces 3-4 mois de stagnation (prochloraze, tebuconazole) tandis que d'autre était peu voire pas dégradé (dimétachlore).

Le suivi de terrain a montré que les ZTVA étaient efficaces pour épurer les pesticides aussi bien sous forme dissoute que particulaire, surtout dans le cas de la mare. Néanmoins, les pesticides dissous les plus hydrophobes sont les mieux épurés, par adsorption sur les sédiments notamment, contrairement aux plus hydrophiles, pour lesquels les deux ZTVA étudiées sont inefficaces. Ces observations de terrain sont en accord avec les précédents résultats obtenus en batch et en bacs pilotes concernant la rétention/adsorption plus importante des molécules hydrophobes. Les pesticides entrant dans la ZTVA sous forme particulaire sont globalement bien retenus dans les ZTVA du fait de la sédimentation d'une partie des MES mise en évidence lors de l'étude de traçage. Sur le terrain, l'épuration annuelle n'est pas liée au débit contrairement aux résultats obtenus en bacs pilote, où l'efficacité était plus grande pour un faible débit, probablement du fait de la surimposition de paramètres pouvant influencer l'épuration des pesticides sur le terrain (i.e. paramètres hydrauliques, environnementaux, biogéochimiques). Par ailleurs, la remobilisation des pesticides sur le terrain semble plus importante à débit faible comme montré avec l'étude en bacs pilote, même si les quantités remobilisées sont faibles. Finalement, l'étude de terrain a permis de montrer que les périodes sans débit (stagnation) participent à réduire les teneurs en pesticides dans la phase dissoute et dans les sédiments.

Ces résultats permettent donc de recommander la mise en œuvre de ZTVA de type mare plutôt que de type fossé pour réduire les teneurs en pesticide dans les eaux, en raison de sa capacité d'épuration des pesticides plus faible. Toutefois, la ZTVA sous forme de succession de mare a une grande emprise foncière (47 m de long et 5-6 m de large) tandis que les fossés existent généralement déjà dans le paysage agricole français. Donc le fossé pourrait être un bon compromis en les aménageant de façon à limiter la remobilisation des pesticides par désorption et resuspension. L'aménagement d'obstacles, de type déflecteur, pourraient optimiser l'efficacité des deux ZTVA, notamment en augmentant le TRH afin de favoriser les processus de rétention, et la mise en place de processus de dégradation.

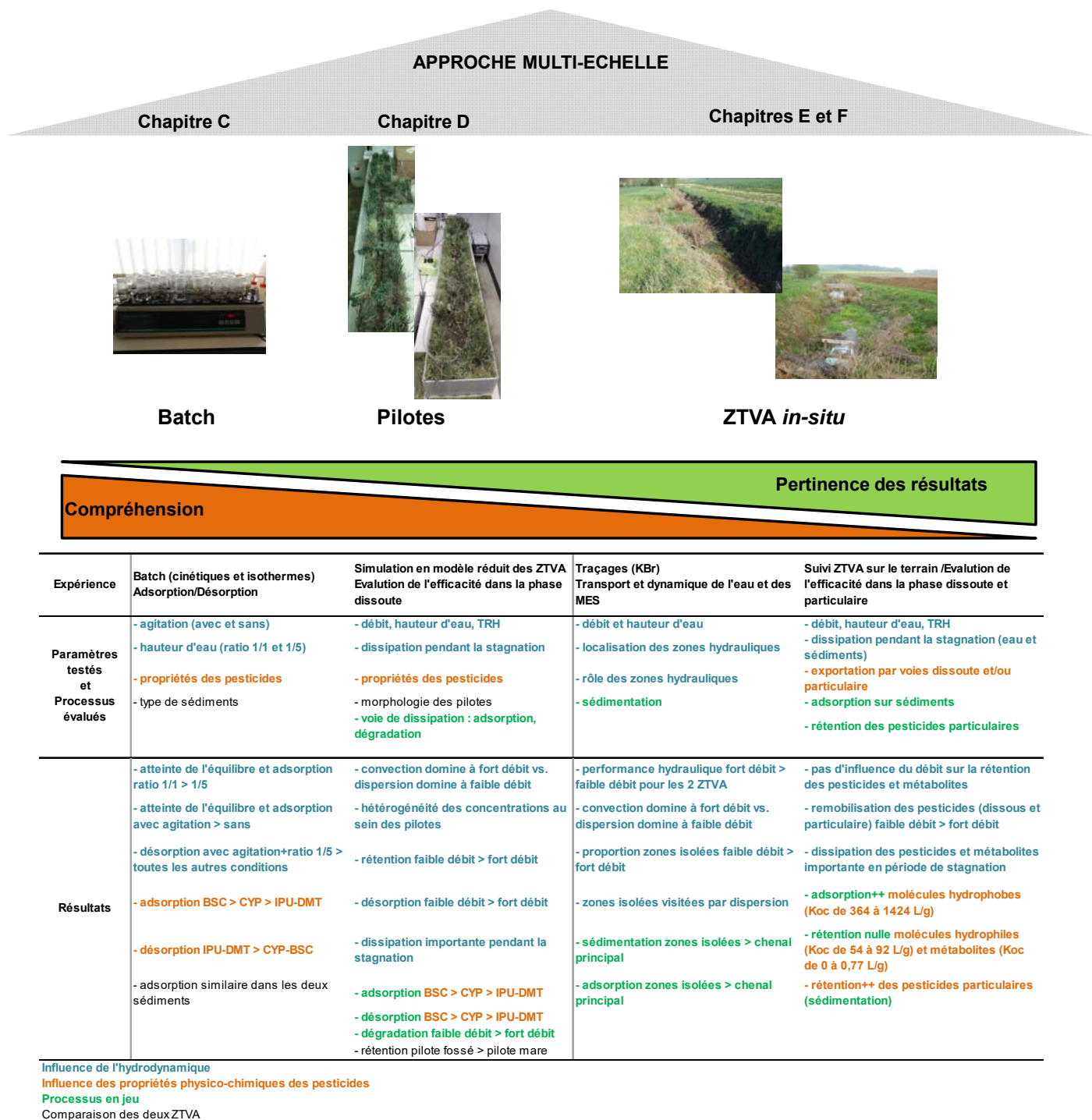


Figure F-1: Résumé de l'approche expérimentale utilisée et des résultats obtenus lors du suivi des deux ZTVA sur le terrain pendant trois années.

Article: “Do hydrodynamic influence dissolved and particulate pesticide mitigation in constructed wetlands?”

Céline Gaullier^(1, 2, 3), Nicole Baran⁽²⁾, Sylvie Dousset^(1, 3), Xavier Dauchy⁽⁴⁾, Charlotte Coureau⁽²⁾, François-Xavier Schott⁽⁵⁾

⁽¹⁾ Université de Lorraine – CNRS – Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux – 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

⁽²⁾ BRGM, F – 45060 Orléans, France

⁽³⁾ LTSER France, Zone Atelier du Bassin de la Moselle – 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

⁽⁴⁾ ANSES – Nancy Laboratory for Hydrology, Water Chemistry Department – 54000 Nancy, France

⁽⁵⁾ CRAGE – Chambre Régionale d’Agriculture du Grand-Est – 54520 Laxou, France

F - I Abstract

Constructed wetlands (CWs) can be used for the mitigation of pesticides that are transferred from drained plots to nearby rivers. CW mitigation efficiency is mainly evaluated for dissolved pesticides, while rarely for pesticides in particulate phase (i.e. conveyed on the total suspended solids (TSS)). Furthermore, metabolites are also poorly analyzed. In this study, we evaluated the ability of two CWs (a drainage ditch and a succession of 3 ponds) to mitigate the pesticides and metabolites from drained plots, in the dissolved and particulate phases. To do so, we characterized both the dissipation processes and the effect of alternating flow/no-flow periods within a drainage season. The annual pesticide mass budget showed to different behaviors. Dissolved pesticides with a K_{oc} from 364 to 1424 L/g were positively mitigated (from 7 to 65 %) and partly adsorbed on sediments, while pesticides and metabolites with a $K_{oc} < 100$ L/g were not mitigated (from -21 to 8 %). The sedimentation process allowed retaining a part of the particulate pesticides (dimethachlor, isoproturon and chlortoluron) on the TSS (mitigation rate of 6 to 79 %). During a no-flow period with a longer hydraulic residence time (from 0 to 75 days) relatively to a flow period (from 1 h to 40 h), the dissolved pesticides and metabolites could be degraded. The degradation of some of the adsorbed pesticides on the sediments has also been observed. However, the degradation of these molecules is not complete and can lead to the remobilization of both dissolved and particulate pesticides during the following flow period. This could explain the negative mitigation rates of some pesticides during the drainage season. Moreover, pesticide degradation within the CWs can lead to metabolite production, which could also be remobilized in the dissolved phase or degraded during a no-flow period.

Keywords: chloroacetanilide metabolite, dissolved and particulate pesticide, adsorption, sedimentation, flow rate

F - II Introduction

Water resources must be preserved, for the well-functioning of ecosystems but also for the sustainability of drinking water. Pesticides are frequently found in surface water, via point source or diffuse pollution, which include runoff or agricultural drainage (Vymazal and Březinová, 2015; Brown and van Beinum, 2009). The problem of surface water contamination by agricultural drained water is of major interest in the Lorraine region (France), where 16 % of the agricultural area, up to 70 % in some watersheds are drained (DRAAF Lorraine 2010). The pesticides from drained water may be transferred either in particulate forms by being adsorbed on suspended solids (TSS) or dissolved. Reported pesticide contents in the dissolved phase range from 10 µg/L (Vallée *et al.* 2015b) to 395 µg/L after pesticide using (Novak *et al.* 2001), and until 50 µg/L in particulate phase. Since the 1990's, some field studies dealt with the CW effectiveness for pesticide mitigation in dissolved phase (Schultz *et al.* 1995; Moore *et al.* 2001; Wilson *et al.* 2011; Elsaesser *et al.* 2011; Vallée *et al.* 2015). A few studies focused on pesticides on particulate phase (Schulz and Peall, 2001; Maillard and Imfeld, 2014) although the export of TSS from the plot can reach up to 20000 kg/ha/an (Koskiaho *et al.* 2003; Vymazal and Březinová, 2018). However, the dissipation processes within the CWs are different depending on whether the pesticides are in dissolved or particulate form. Indeed, TSS sedimentation is the main process of pesticide mitigation in particulate form (Koskiaho, 2003; Mangangka *et al.* 2013). Conversely, the mitigation of dissolved pesticides can be done by adsorption on sediments (Matamoros *et al.* 2008; Stehle *et al.* 2011), adsorption and absorption by plants (Elsaesser *et al.* 2011; Moore *et al.* 2013) or by degradation. The pesticide degradation will generate degradation products called metabolites, which are highly hydrophilic. These metabolites can either be produced on the plot and then transferred at the CW inlet or be produced inside the CW and only detected at CW outlet. Therefore, it appears important to study the ability of CWs to reduce metabolite amounts in surface water. The mitigation of metabolites of atrazine (2-hydroxy-atrazine, diethyl-atrazine, deisopropyl-atrazine) or glyphosate (AMPA) were previously studied (Maillard and Imfeld, 2014; Vallée *et al.* 2015b), but no study dealt with more hydrophilic metabolites such as those derived from chloroacetanilides (dimethachlor, metazachlor) that we monitored in this study.

In addition, the importance of mitigation processes is dependent on their kinetics. Therefore, it implies that hydrodynamics, and especially the hydraulic residence time (HRT) can impact the mitigation of pesticides. Some studies carried out either under controlled conditions, in field monitoring (Haarstad and Braskerud, 2005; Blankenberg *et al.* 2007; Elsaesser *et al.* 2011) or in laboratory (Boutron *et al.* 2011; Vallée *et al.* 2015a) showed that the HRT influences on the mitigation of pesticides. In these studies, it appeared that mitigation effectiveness is more important at low flow

than at high flow. It can be explained by a longer HRT which optimises mitigation processes such as adsorption, TSS sedimentation or degradation. However, no clear relationship could be highlighted between the seasonal pesticide mitigation in CWs and hydrodynamics under uncontrolled conditions in situ (Maillard and Imfeld, 2014; Vallée *et al.* 2015b), which is likely due to rapid variation of the HRT in CW.

The aim of our study was to evaluate CW effectiveness to mitigate pesticides and metabolites in dissolved and particulate phases (i.e. adsorbed on TSS) by taking into account the different processes involved (adsorption, sedimentation). Moreover, considering that these mitigation processes are linked to their kinetics, the influence of hydrodynamic on pesticides mitigation has been studied. We were particularly interested in the influence of alternating flow period / no-flow period during the drainage season. In addition, our study also provided new information about the mitigation of highly hydrophilic molecules with the monitoring of chloroacetanilide metabolites (metazachlor, dimethachlor and metolachlor) as well as on the molecules conveyed by TSS inside the CWs.

F - III Material and methods

F - III. 1 Description of CWs

The two studied CWs were built in autumn 2010 in regulatory grass strip, between agricultural plot and stream (Figure F-2), and vegetation has spontaneously developed inside. Both substrates were clayed (30-50 %) allowing the imperviousness of the wetlands.

The first CW (located at Ville-sur-Illon – Vosges, France; N48°19'54.18"/E 6°21'89.03") consisted of a succession of 3 ponds of 47.8 m long and 4 to 6.5 m width whose surface total is 215 m². It received the drainage water from an 8 ha plot (cambisol, FAO 2006) by a drain collector located at inlet of the CW. This drain collector may also be prone to receive runoff water from an adjacent 10 ha plot whereas no runoff from plots into the pond CW was detected. The CW was entirely vegetated and dominated by *Juncus effusus*, *Juncus inflexus*, *Juncus articulatus* on the edge of the CW, *Typha latifolia* and *Typha angustifolia*, *Epilobium hirsutum* and *Veronica becabunga* inside the CW.

The second CW (located at Manoncourt-sur-Seille – Meurthe-et-Moselle, France; N 48°86'83.92" /E 6°19'13.08") consisted of a ditch of a 75 m long and 0.9 m width, expanded over 12 m long by 4 m width, whose surface total is 100 m². It received the drainage water from a 10 ha plot (gleyic cambisol, FAO 2006). This ditch CW was entirely vegetated and dominated by *Juncus effusus*, *Juncus conglomerates* and graminaceous.

F - III. 2 Agricultural practices on drained plot

The crops rotation in the drained plot ending to the pond CW was winter barley (2014/2015), rapeseed (2015/2016) and winter wheat (2016/2017). The crops rotation in the potential runoff plot was the same being shifted by one year compared to the drained plot: rapeseed (2014/2015), winter wheat (2015/2016), and winter barley (2016/2017). During the three years, 16 different pesticides were applied on the two agricultural plots: 11, 8, 6 pesticides in 2014/2015, 2015/2016 and 2016/2017, respectively (detailed in Table S1 – Annexe 10).

The crops rotation in the drained plot ending to the ditch CW was rapeseed (2014/2015), winter wheat (2015/2016) and maize (2016/2017). During the three years, 15 pesticides were applied on the plot: 6, 7 and 3 in 2014/2015, 2015/2016 and 2016/2017, respectively (detailed in Table S1 – Annexe 10).

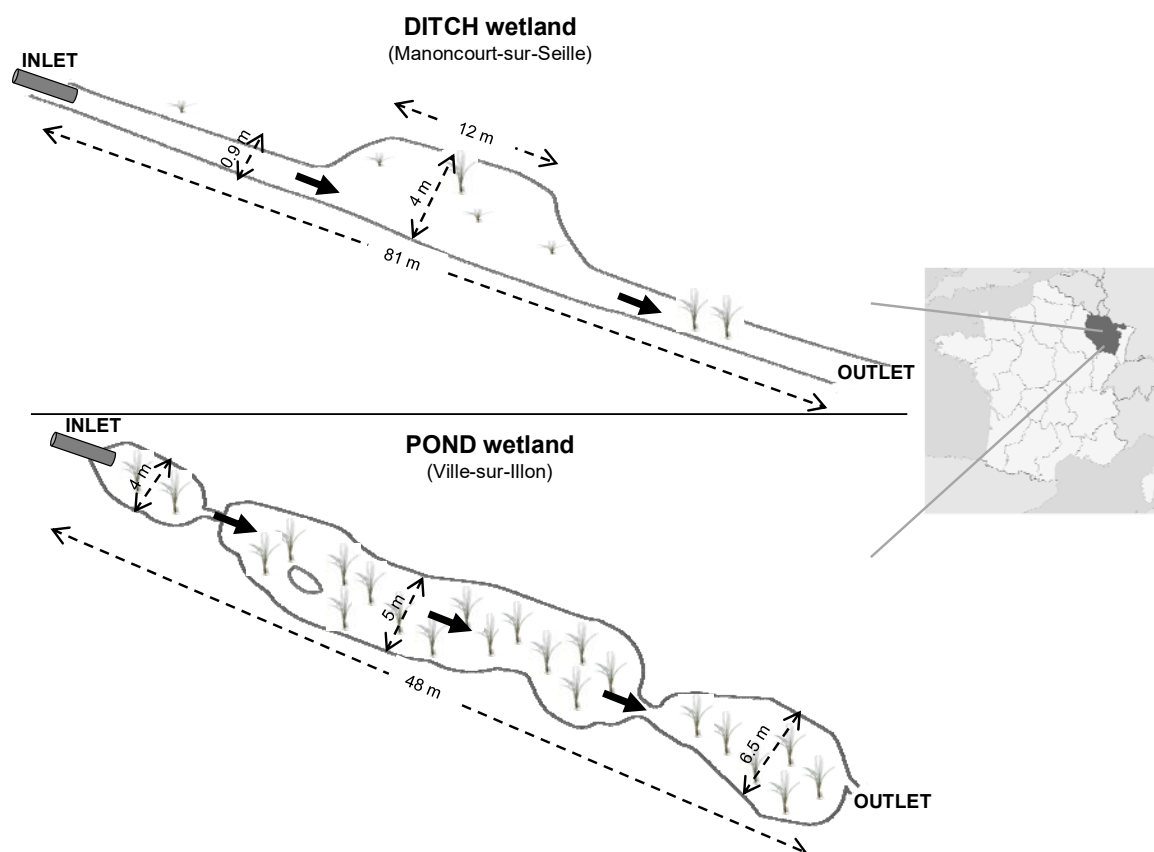


Figure F-2: Location map and designs of the studied constructed wetlands.

F - III. 3 Water flow measurements and field sampling strategy

Water flow was measured continuously from October 1st 2014 to May 31th 2017 using a pollubac® (1515 DA, POLLUBAC®) in the inlet, and a Venturi flume (E1253AY, CONTRAFLUX®) in the outlet of pond CW combined with an ultra-sound flowmeter (950-US 50 Hz, SIGMA). At both inlet and outlet, drained water was sampled using an automatic sampler (SD-900 SIGMA) on a flow-proportional basis to collect a composite sample (10 L maximum) during a week: 150 mL was sampled per 50 m³ for the pond CW and per 10 m³ for the ditch CW. Sampling was performed from October 1st 2014 to May 31th 2017 for pesticides measurements, and from October 1st 2015 to May 31th 2017 for metabolites and total suspended solids (TSS) measurements. Each week, the composite sample was homogenized by manually mixing and then transferred in: (i) 250 mL amber glass bottles for pesticides analyses and in 500 mL plastic bottles (PE) for glyphosate and amino-methyl-phosphonic-acid (AMPA) analyses, (ii) 250 mL plastic bottles (PE) for metabolites analysis and geochemical characterization, (iii) 2.5 L and 1 L plastic bottles (PE) for TSS quantification and analyses of pesticides adsorbed on TSS as well as particle size measurement, respectively. All samples were stored at 4°C until pesticides analysis (within less than one week) excepted samples for metabolites analyzes stored at -20°C for later analysis. In addition, electrical conductivity, pH and

temperature at inlet and outlet of the CWs were measured *in-situ* every two weeks with an electrical probe (HQ40D, HACH-LANGE, France). Moreover, each week, the water depth read on the different water level gauges previously set-up in the CW, allowed estimating the water volume in the CW. It is noteworthy that due their small capacity, CWs are fulling less than 1 hour after the beginning of drainage event. It explains the almost similar number of samples collected in inlet and outlet, allowing a relevant pesticide mass budget calculation.

To evaluate the pesticides dissipation from water phase under stagnation (i.e. no incoming flow), instantaneous water sample was daily collected in the CW close to the outlet using an automatic sampler (ISCO 3700, 24 bottles). According to the weather conditions in 2015/2016, this monitoring was performed during three and one stagnation periods in the ditch CW and in the pond CW, respectively. Samples were picked up every two weeks in 250 mL plastic bottles. Then, samples were centrifuged and stored at -20°C for later analysis.

Additionally to water monitoring, sediment deposited at the bottom of CWs were collected once before and after each of the two drainage seasons: in October 2015 and July 2016 for 2015/2016, and in October 2016 and April 2017 for 2016/2017. Three samples were taken in the pond CW (first, second and third pond) and in the ditch CW (inlet part, expansion and outlet part); each of them were composed by four subsamples collected in the upper layer of sediment (1 cm) and then pooled. Taking into account the spatial variability of sedimentation rate, the first centimeter collected can representing one or two years of sedimentation.

F - III. 4 Preparation, quantification and particle size measurement of TSS

At laboratory, 250 to 1000 mL of the 2.5 L of sampled water (depending of particle-laden) were filtered through 0.7 µm glass fiber filters (Sartorius, France) to separate the TSS from the dissolved fraction (Sanderman *et al.* 2008). Before their using, glass fiber filters were cleaned up with distilled water, dried at 70°C for 24 h, pre-weighted, and then stored in glass Petri dish. After filtration, one filter with TSS was dried at 70°C during 24 h and then weighted to quantify the mean weekly exported TSS. Others filters (1 to 4 filter per sample depending of particle-laden) were frozen at -20°C before pesticide analysis.

The particle sizes were measured within 48 h following the sampling using a laser diffraction technique (Helos, Sympatec GmbH). A range from 0.2 to 87.5 µm was selected due to the abundance of fine particle size determined previously on several samples (more than 90 % of particles were less than 90 µm) (corresponding to 31 particle size classes, Table S2 – Annexe 10). Suspended particles were introduced in the bath-type integrated to the granulometer and were sonicated for 1 min before a measurement. Two consecutive measurements of 10 s each spaced by 5 s were executed to avoid extremes measurements.

F - III. 5 Pesticides analysis in water, TSS and sediments

In the water samples, 67 pesticides (detailed in Table S3 – Annexe 10) chosen because of their frequent application in the agricultural plots in Lorraine, and their detection in drainage water according to a previous study (Vallée *et al.* 2015b) and 24 of their metabolites were analyzed. One multi-method based on liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry (LCeESI-MS/MS) with multiple reaction monitoring described in Vallée *et al.* (2015b) (LHN, Nancy) was used to quantify the 66 pesticides and 3 metabolites (2-Hydroxy-Atrazine, deisopropyl-atrazine, diethyl-atrazine). The limit of quantification of this method was from 0.004 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (42 % of the 67 pesticides) to 0.10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (6 %) according to the molecule (Table S3 – Annexe 10). The 20 others metabolites were analyzed according two different methods performed on an Acquity Ultra-Performance Liquid Chromatography system (UPLC, Waters) interfaced to a triple quadrupole mass spectrometer (Quattro Premier XE, Waters) and detailed in Chapitre D (BRGM, Orléans). The limits of quantification varied from 0.02 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (45 % of the metabolites) to 0.10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (10 %) according to the molecule (Table S3 – Annexe 10).

Before analysis, TSS on filters and sediments were freeze-dried and then extracted using a modified QuECHERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) method (Fernandes *et al.* 2013) (detailed in Annexe 10). Then, the 66 pesticides and 3 metabolites (2-Hydroxy-Atrazine, deisopropyl-atrazine, diethyl-atrazine) were analyzed with the method described above (Vallée *et al.* 2015b). Limits of quantification varied from 0.04 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dry weight (42 % of the 67 pesticides) to 1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dry weight (6 %) according to the molecule.

F - III. 6 Data analysis

Pesticide mass budget

The mass balance of dissolved and solid-bound pesticides between inlet and outlet was calculated for the inlet and outlet weekly flow weighted pesticide loads. Due to the potential analytical uncertainties, the samples for which the measured inlet and outlet concentration is not at least 2 times the LOQ were discarded in the aim of do not underestimate or overestimate the pesticide mass budget. Thus, 182 and 145 pairs of inlet-outlet samples were processed on the 261 and 223 collected, i.e. 70 % and 65 % of the totality of collected data for the pond and the ditch, respectively.

In a first time, the weekly loads of each dissolved and solid-bound pesticide were calculated according to Eq.1 for dissolved pesticide and to Eq.2 for solid-bound pesticides:

$$\text{Load}_{\text{dissolved}} (\mu\text{g}) = \text{weekly volume (L)} \times \text{weekly pesticide concentration } (\mu\text{g/L}) \text{ (Eq. 1)}$$

$$\text{Load}_{\text{solid-bound}} (\mu\text{g}) = \text{weekly TSS amount (g)} \times \text{weekly pesticide amount } (\mu\text{g/g}) \text{ (Eq. 2)}$$

Then, the annual mass budget (Eq. 3) of each molecule was calculated by using the pesticides weekly loads previously evaluated:

$$\text{Annual dissipation (\%)} = \frac{\Sigma \text{Load}_{\text{inlet-weekly}} - \Sigma \text{Load}_{\text{outlet-weekly}}}{\Sigma \text{Load}_{\text{inlet-weekly}}} \times 100 \text{ (Eq. 3)}$$

Dissipation and half-life of dissolved pesticides under stagnation

Pesticide dissipation kinetics in water during the stagnation period were described using the second-order model Eq. 4:

$$\frac{1}{A(t)} = kt + \frac{1}{A_0} \text{ (Eq. 4)}$$

where $A(t)$ is the pesticide concentration in water ($\mu\text{g.L}^{-1}$) at time t (days), A_0 is the initial concentration of pesticide at time 0 (beginning of the stagnation period) and k is the rate constant (d^{-1}). The half-life of the pesticide was calculated with Eq. 5:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k A_0} \text{ (Eq. 5)}$$

F - III. 7 Statistical analysis

The pesticides detected at ZTVA inlet were classified using a hierarchical ascendant classification (HAC) test using few physico-chemical properties of pesticides (koc, solubility and $\text{DT}_{50\text{-soil}}$). First, the physico-chemical properties were converted into categorical (discrete) variables, and four ranks were defined for each variable. The first corresponds to values below the first quartile. The second is for values ranging between the first quartile and the median, the third rank consists of values ranging between the median and the third quartile, and the fourth rank aggregates the values above the third quartile. Then, a multiple correspondence analysis (MCA) ordered the observations (pesticides) according to their properties. The Φ^2 distance-based matrix was calculated from re-organized data according to a Burt table. The hierarchical ascendant classification was performed on the resulting distance-based matrix associated with the Ward's method for aggregating data. All statistical tests were carried out using ade4 R-software.

F - IV Results and Discussion

F - IV. 1 Climatological context and hydrology

Daily rainfall and temperature data were obtained from the national weather stations of Mirecourt (located 17.2 km north of the pond CW) and Nancy-Essey (located 27.8 km south of the ditch CW). Considering the drainage season (from October-November to April- June), for the pond CW, the 2015 and 2017 years were considered as dry (472 and 277 mm, respectively) compared to the 30-year average precipitation for the same period (545 and 391 mm, respectively – Table S4 – Annexe 10), and the 2016 year was rainy (729 mm against 610 mm) (Table S4 – Annexe 10). For the ditch CW, the 2015 year was normal (340 mm against 339 mm for the 30-year average), the 2016 year was rainy (543 mm against 297 mm), and the 2017 season was dry (227 mm against 325 mm). The drained volume is linked to the rainfall, i.e. the drained volume was the highest in 2016 (1044 and 105 mm), intermediate in 2015 (800 and 43 mm) and the lowest in 2017 (299 and 30 mm), for the pond CW and the ditch CW, respectively. On average in our study, the annual drained volume correspond to 17 ± 4 % of rainfall, for the ditch CW, in accordance with previous studies in Lorraine reporting drained volume from 23 to 70 % (Novak *et al.* 2001; Dousset *et al.* 2004; Vallée *et al.* 2015b). For the pond CW, the higher drained volume (136 ± 17 % of rainfall) than total rainfall might be due to the drain feeding by runoff of an adjacent plot, as previously mentioned.

For both CW, the water inflow rate varied along the year due to the frequency and intensity of rainfall (Figure F-3). Thus, the drainage season can be defined as a succession of drainage events. Each event is characterized by a flowing period followed with a no-flow period. Each event begins with the initiation of drainage (start of inflow) when rainfall occurred on saturated soil, then rainfall generally decreased reducing the flow rate of drained water, and finally a phase of stagnation appears due to the unsaturation of the drained plot (no water at the CW's inlet). The duration and the drained volume of each event varied from 7 to 68 days with 1536 to 25716 m³ of drained water for the pond CW and from 9 to 87 days with 92 to 5387 m³ of drained water for the ditch CW (Figure S1 – Annexe 10). In addition, the number of events composing a drainage season is highest in the rainy 2016 season (6 for both CW) and lowest in the dry 2017 season (4 and 3 for pond CW and ditch CW, respectively), according to the rainfall, as previously shown (Figure F-3). In our study, the hydraulic residence time (HRT) varied from 1.8 to 3.3 h in the pond CW and from 1 to 18.6 h in the ditch CW during high flow rates and from 1.2 to 39.8 h in the pond CW and from 22.2 to 181.2 h in the ditch CW during low flow rates. These values are in agreement with those reported by Vallée *et al.* (2015b) varying from 30 min to 55 h whatever the flow rates (from 1 to 100 m³/d/ha), and for CWs with similar type and size as ours, but lower than those reported by Maillard and Imfeld (2014) (from 3 to 35 days) for a combined

FWSCW+gravel filter. However, these longer HRT are close to HRT measured during our no-flow period (stagnation) varying from 0 to 37 days in the pond CW and from 0 to 75 days in the ditch CW. Moreover, during stagnation period, the ditch CW was regularly dried out whereas the pond CW never goes empty, even during long period of no inflow (i.e. three months in summer).

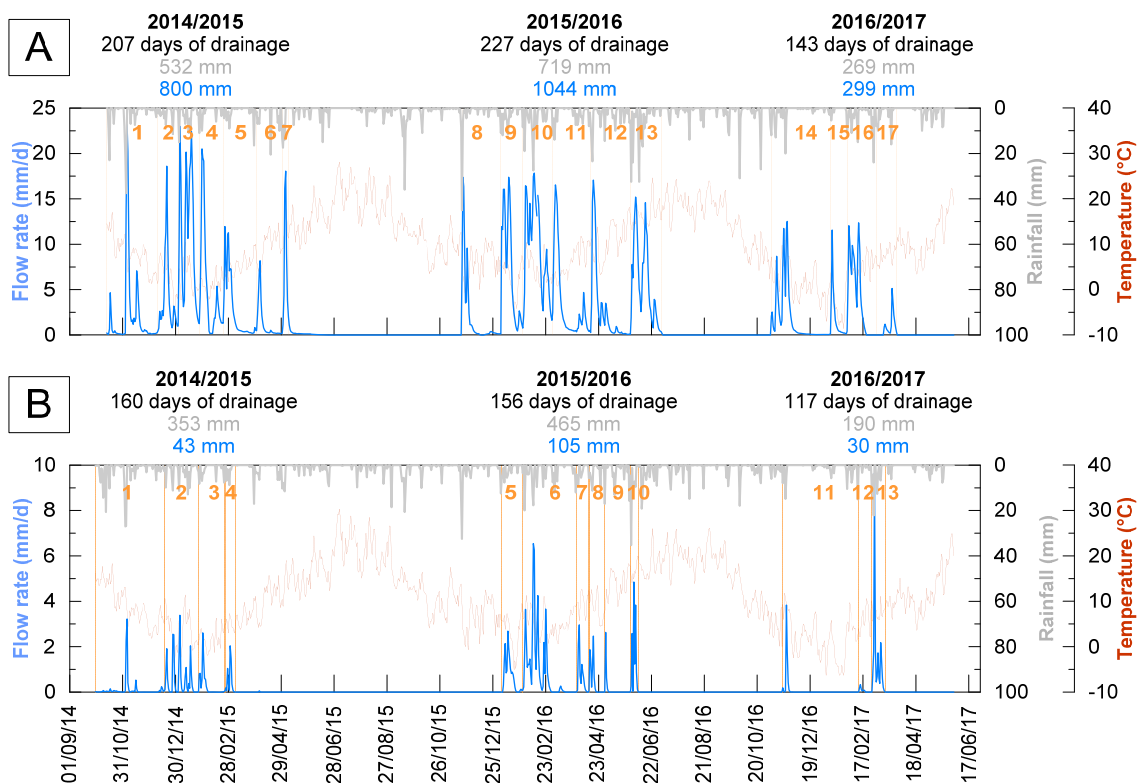


Figure F-3: Meteorology and hydrology of the pond (A) and the ditch (B): daily rainfall (mm), mean daily temperature (°C), and daily flow rate (mm/d).

Numbers from 1 to 17 corresponds to the different event of each hydrological year.

F - IV. 2 Exportation and transfer pathway of pesticides from crop to CW

The pesticides could be transferred from drained plot to the CW by two transfer paths: dissolved phase or particulate phase. In this study, the molecules can be grouped into 3 groups according to their transfer path. For the 3 years of field monitoring, the first group includes molecules transported only by dissolved phase and at least detected once at CW inlet (will be noted MOL_d). The first group includes 13 and 16 pesticides for the pond and the ditch, respectively (6 are common), as well as 7 and 11 metabolites, respectively (7 are common) (Table S5 – Annexe 10). The second group includes pesticides transferred only by particulate phase and concerns isoproturon (IPU) and prohexadione-calcium quantified in the pond (will be noted MOL_p). Finally, the third group includes pesticides

transferred both by dissolved and particulate phases, 8 and 7 pesticides detected in the pond and the ditch, respectively (5 are common) (will be noted MOL_{d-p}) (Table S5 – Annexe 10). It should be noted that pesticides included in the third group were detected in both phases but were quantified in only one of the phases (dissolved or particulate), except for chlortoluron (CLT) quantified in both phases in the pond. The pesticides transferred in both phases are the same for both CWs (Table F-1 and Table F-2). The transfer path of pesticides (dissolved or particulate) does not seem related to their properties in our study (K_{oc} – from 6.7 to 17491 L/g, solubility – from 0.05 to 107000 mg/L and DT_{50-sol} – from 0.7 to 1116 days) (Figure S2 – Annexe 10).

The annual exportation of dissolved pesticides measured the year of application of the pesticide (year n) varied from 0.001 % (diflufenicanil_{d-p}) to 0.1 % (chlortoluron_{d-p}) of the amount applied, towards the pond (Table F-1); and from 0.0002 % (napropamide_d) to 0.02 % (cyproconazole_d) towards the ditch. The annual exportation of dissolved pesticides measured more than one year after application (n+1 to n+6 years) varied from 0.0001 % (diflufenicanil_{d-p}, chlortoluron_{d-p}) to 0.1 % (boscalid_{d-p}) towards the pond and from 0.0001 % (diflufenicanil_{d-p}) to 0.04 % (cyproconazole_d) towards the ditch. These exported rates are in accordance with those reported by Vallée *et al.* (2015), from 0.001 % to 1.42 %, for similar soils and for year n. In addition to pesticides, very hydrophilic metabolites (K_{oc} from 0 to 0.77 L/g) are also transferred only in dissolved phase, and their exported rates for year n was from 1.7 % to 2.7 % of the pesticide amount applied (metazachlor-ESA_d and metazachlor-OXA_d) towards the pond and was 0.0006 % (AMPA_d – only metabolite quantified the year n) towards the ditch (Table F-3). For both CWs, annual exportation rates varied from 0.001 % (CGA 373464_d) to 0.18 % (MTZ-OXA_d) for n+1 to n+5 years. In our study, exported rates of metolachlor metabolites (MTL-ESA_d and MTL-OXA_d) varied from 0.01 to 0.08 %, for n+3 to n+5 years, whereas Rose *et al.* (2018) had measured an export of 0.4 % the year n. This highlights the constant exportation decrease of the molecules in the drained water over the years following the pesticide application. In addition, our study is the first to report export rates of metabolites of dimethachlor and metazachlor, preventing comparison with the literature. Moreover, the 2-hydroxy-atrazine_d, an atrazine metabolite, is still quantified in drained waters while atrazine is no longer applied since 2003 in France. Export rates ranged from 0.01 to 0.1 g/ha, 11 to 13 years after the last theoretical application of atrazine, consistent with rates previously measured by Vallée *et al.* (2015) ranging from 0.03 to 0.07 g/ha, 8 to 10 years after theoretical application.

Concerning, pesticides transferred by particulate phase, only the chlortoluron (CLT_{d-p}) was quantified the year n (2016/2017) in the pond (0.03 % exported). This rate is lower than that measured in the dissolved phase in 2016/2017 (0.05 %) (Table F-1). Export rates in the particulate phase of pesticides quantified in n+1 and n+2 years varied from 0% (CLT_{d-p}) to 0.98 % (dimethachlor (DMT_p)) towards the pond; and from 0.03 % to 0.66 % (DMT_p) towards the ditch (Table F-1).

In our study, 13 and 16 molecules were transferred by dissolved phase, and 7 and 10 molecules were transferred by both dissolved and particulate phase. These results indicate that the export of pesticides by particulate phase seems to be not negligible, especially with the high reported export rates for DMT_p with 1 % exported for n+1 year; or for the CLT_{d-p} transferred in particulate phase for 35% of its total export.

Table F-1: Main characteristics of detected and quantified pesticides for each drainage season in the pond.

Pesticide	Date of last treatment	2014/2015				2015/2016				2016/2017			
		Exported (in % applied) inlet (outlet)	Exported (mg/ha) inlet (outlet)	Concentration range (µg/L) - (µg/g) inlet (outlet)	Efficiency (%) (Amount reduced (mg/ha))	Exported (in % applied) inlet (outlet)	Exported (mg/ha) inlet (outlet)	Concentration range (µg/L) - (µg/g) inlet (outlet)	Efficiency (%) (Amount reduced (mg/ha))	Exported (in % applied) inlet (outlet)	Exported (mg/ha) inlet (outlet)	Concentration range (µg/L) - (µg/g) inlet (outlet)	Efficiency (%) (Amount reduced (mg/ha))
POND		winter barley				rapeseed				winter wheat			
Beginning and end of drains		from 13/10/2014 to 07/05/2015				from 20/11/2015 to 03/07/2016				from 05/11/2016 to 27/03/2017			
<u>Inlet in dissolved phase only</u>													
Epoxyconazole	16/05/2014	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.005	72	0.028-0.228	7	0.001	14	0.021-0.065	52
	08/05/2015	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(0.004)	(67)	(0.004-0.199)	(5)	0.000	(7)	(0.004-0.023)	(7)
	10/05/2016												
Flufenacet	23/10/2014	0.06	312	0.004-0.529	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		(0.06)	(303)	(0.004-0.524)	(9)	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)
Glyphosate	16/10/2012	0.05	630	0.490-0.850	36	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		(0.03)	(401)	(0.350-0.660)	(229)	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)
Metazachlor	03/09/2015	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.009	153	0.004-0.046	-9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(0.009)	(168)	(0.004-0.175)	(-14)	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)
Picoxystrobin	10/05/2016	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.03	154	0.021-0.140	53	0.0005	3	0.004-0.011	49
		(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(0.01)	(72)	(0.004-0.053)	(82)	0.0002	(1)	(0.004-0.006)	(1)
Propyzamide	n.a.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.a.	45	0.016-0.090	8
		(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	n.a.	(42)	(0.019-0.103)	(4)
Quinmerac	n.a.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.a.	1879	0.013-0.497	-8	n.a.	174	0.005-0.654	5
		(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(n.d.)	(n.a.)	(2030)	(0.006-2.51)	(-152)	n.a.	(166)	(0.025-0.595)	(8)
<u>Inlet in dissolved phase + particulate phase</u>													
Chlortoluron	18/10/2014	0.1 - n.a.	3810 - n.a.	0.007-4.270 - n.a.	5 - n.a.	0.0001 - n.d.	24 - n.d.	0.006-0.030 - n.d.	35 - n.d.	0.05 - 0.03	2292 - 1392	0.006-4.470 - 0.040-0.110	9 - 37
	29/10/2016	(0.09 - n.a.)	(3618 - n.a.)	(0.007-4.100 - n.a.)	(192 - n.a.)	(0.0000 - n.d.)	(16 - n.d.)	(0.005-0.036 - n.d.)	(9 - n.d.)	(0.05 - 0.03)	(2081 - 880)	(0.021-4.510 - 0.003-0.073)	(211 - 512)
Dimethachlor	17/08/2014	n.q. - n.a.	n.q. - n.a.	n.q. - n.a.	n.q. - n.a.	n.q. - 0.98	n.q. - 29372	n.q. - 0.05-1.38	n.q. - 12	n.d. - 0.05	n.d. - 1584	n.q. - 0.02-0.28	n.d. - 6
		(n.q. - n.a.)	(n.q. - n.a.)	(n.q. - n.a.)	(n.q. - n.a.)	(n.q. - 0.86)	(n.q. - 25995)	(n.q. - 0.06-2.11)	(n.q. - 3377)	(n.d. - 0.05)	(n.d. - 1492)	(n.q. - 0.01-0.21)	(n.d. - 94)
Boscalid	15/06/2013	0.01 - n.a.	33 - n.a.	0.012-0.061 - n.a.	28 - n.a.	0.1 - n.q.	293 - n.q.	0.009-0.102 - n.q.	15 - n.q.	0.02 - n.q.	55 - n.q.	0.011-0.057 - n.q.	61 - n.q.
	11/05/2015	(0.01 - n.a.)	(24 - n.a.)	(0.011-0.039 - n.a.)	(9 - n.a.)	(0.1 - n.q.)	(249 - n.q.)	(0.015-0.142 - n.q.)	(44 - n.q.)	(0.01 - n.q.)	(22 - n.q.)	(0.022-0.059 - n.q.)	(33 - n.q.)
Chlorpyrifos-e	02/04/2016	n.d. - n.a.	n.d. - n.a.	n.d. - n.a.	n.d. - n.a.	0.03 - n.q.	162 - n.q.	0.016-0.083 - n.q.	14 - n.q.	n.d. - n.q.	n.d. - n.q.	n.d. - n.q.	n.d. - n.q.
		(n.d. - n.a.)	(n.d. - n.a.)	(n.d. - n.a.)	(n.d. - n.a.)	(0.03 - n.q.)	(139 - n.q.)	(0.015-0.099 - n.q.)	(23 - n.q.)	(n.d. - n.q.)	(n.d. - n.q.)	(n.d. - n.q.)	(n.d. - n.q.)
Diffufenicanil	18/10/2014	0.004 - n.a.	179 - n.a.	0.014-0.073 - n.a.	1 - n.a.	0.0001 - n.q.	23 - n.q.	0.020-0.051 - n.q.	65 - n.q.	0.001 - n.q.	28 - n.q.	0.010-0.064 - n.q.	-6 - n.q.
	19/10/2016	(0.004 - n.a.)	(178 - n.a.)	(0.011-0.054 - n.a.)	(1 - n.a.)	(0.000 - n.q.)	(8 - n.q.)	(0.010-0.015 - n.q.)	(15 - n.q.)	(0.001 - n.q.)	(30 - n.q.)	(0.010-0.038 - n.q.)	(-2 - n.a.)
Tebuconazole	07/06/2016	n.d. - n.a.	n.d. - n.a.	n.d. - n.a.	n.d. - n.a.	0.02 - n.q.	156 - n.q.	0.022-0.370 - n.q.	37 - n.q.	n.d. - n.q.	n.d. - n.q.	n.d. - n.q.	n.d. - n.q.
		(n.d. - n.a.)	(n.d. - n.a.)	(n.d. - n.a.)	(n.d. - n.a.)	(0.01 - n.q.)	(98 - n.q.)	(0.034-0.268 - n.q.)	(58 - n.q.)	(n.d. - n.q.)	(n.d. - n.q.)	(n.d. - n.q.)	(n.d. - n.q.)
<u>Inlet in particulate phase only</u>													
Isoproturon	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2345	0.01-0.07	31	n.a.	314	0.03	1
		(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(1616)	(0.01-0.10)	(729)	(n.a.)	(310)	0.06	(4)

Pesticides in the particulate phase were researched in 2016 and 2017 only.

Datas highlighted in blue correspond to datas obtained for the year of pesticide treatment (year 1).

Datas highlighted in grey correspond to datas obtained for the years after pesticide treatment (year +1 to +6).

n.d.: pesticide not detected and n.q.: pesticide not quantified

n.a.: data not available

Table F-2: Main characteristics of detected and quantified pesticides for each drainage season in the ditch.

Pesticide	Date of last treatment	2014/2015				2015/2016				2016/2017			
		Exported (in % applied) inlet (outlet)	Exported (mg/ha) inlet (outlet)	Concentration range (µg/L) - (µg/g) inlet (outlet)	Efficiency (%) (Amount reduced (mg/ha))	Exported (in % applied) inlet (outlet)	Exported (mg/ha) inlet (outlet)	Concentration range (µg/L) - (µg/g) inlet (outlet)	Efficiency (%) (Amount reduced (mg/ha))	Exported (in % applied) inlet (outlet)	Exported (mg/ha) inlet (outlet)	Concentration range (µg/L) - (µg/g) inlet (outlet)	Efficiency (%) (Amount reduced (mg/ha))
DITCH		rapeseed				winter wheat				maize			
Beginning and end of drains		from 30/09/2014 to 08/03/2015				from 04/01/2016 to 07/06/2016				from 18/11/2016 to 14/03/2017			
<u>Inlet in dissolved phase only</u>													
Bentazone	n.a.	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.a. (n.a.)	21 (24)	0.010-0.043 (0.014-0.050)	-15 (-3)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)
Cyproconazol	18/05/2014	0.02 (0.01)	7 (5)	0.007-0.052 (0.007-0.021)	29 (2)	0.04 (0.04)	13 (16)	0.060-0.161 (0.004-0.148)	-18 (-3)	0.01 (0.01)	4 (3)	0.004-0.028 (0.005-0.012)	25 (1)
Flufenacet	n.a.	n.a. (n.a.)	11 (4)	0.024-0.233 (0.004-0.041)	65 (7)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)
Glyphosate	12/08/2014	0.001 (0.001)	11 (11)	0.120-0.370 (0.094-0.590)	-3 (0)	0.003 (0.004)	29 (36)	0.000-0.186 (0.101-0.189)	-25 (-7)	0.004 (0.004)	36 (44)	0.000-0.217 (0.162-0.307)	-21 (-8)
Mesosulfuron	15/03/2016	n.a. (n.a.)	3 (4)	0.037-0.037 (0.011-0.033)	-15 (-1)	0.005 (0.007)	18 (21)	0.034-0.090 (0.058-0.140)	-21 (-4)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)
Metolachlor	17/05/2012	0.0002 (0.001)	2 (14)	0.000-0.033 (0.024-0.085)	-547 (-11)	0.0002 (0.0002)	2 (20)	0.000-0.008 (0.026-0.071)	-860 (-18)	0 (0.0006)	0 (6)	0.000-0.007 (0.025-0.050)	-1176 (-5)
Napropamide	11/08/2014	0.0002 (0.0001)	3 (2)	0.030-0.118 (0.021-0.054)	39 (1)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)
Prochloraz	n.a.	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.a. (n.a.)	8 (36)	0.028-0.297 (0.000-0.227)	-324 (-27)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)
Procymidone	n.a.	n.a. (n.a.)	9 (0)	0.040-0.091 (0.037-0.037)	96 (9)	n.a. (n.a.)	15 (5)	0.043-0.064 (0.052-0.064)	68 (10)	n.a. (n.a.)	8 (4)	0.051-0.077 (0.068-0.072)	45 (3)
<u>Inlet in dissolved phase + particulate phase</u>													
Dimethachlor	11/08/2014	n.q. - n.a. (n.q. - n.a.)	n.q. - n.a. (n.q. - n.a.)	n.q. - n.a. (n.q. - n.a.)	n.q. - n.a. (n.q. - n.a.)	n.q. - 0.66 (n.q. - 0.21)	n.q. - 10606 (n.q. - 3418)	n.q. - 0.15-0.31 (n.q. - 0.02-0.28)	n.q. - 68 (n.q. - 7187)	n.q. - 0.03 (n.q. - 0.02)	n.q. - 490 (n.q. - 326)	n.q. - 0.01-0.04 (n.q. - 0.00-0.07)	n.q. - 33 (n.q. - 163)
Isoproturon	29/10/2011	n.q. - n.a. (n.q. - n.a.)	n.q. - n.a. (n.q. - n.a.)	n.q. - n.a. (n.q. - n.a.)	n.q. - n.a. (n.q. - n.a.)	n.q. - 0.17 (n.q. - 1.14)	n.q. - 605 (n.q. - 4121)	n.q. - 0.04 (n.q. - 0.02)	n.q. - 581 (n.q. - 3516)	n.q. - 0.09 (n.q. - 0.02)	n.q. - 332 (n.q. - 69)	n.q. - 0.04 (n.q. - 0.02)	n.q. - 79 (n.q. - 263)
Azoxystrobin	n.a.	n.d. - n.a. (n.d. - n.a.)	n.d. - n.a. (n.d. - n.a.)	n.d. - n.a. (n.d. - n.a.)	n.d. - n.a. (n.d. - n.a.)	n.a. - n.q. (n.a. - n.q.)	8 - n.q. (60 - n.q.)	0.055-0.098 - n.q. (0.438 - n.q.)	-675 - n.q. (-52)	n.a. - n.q. (n.a. - n.q.)	4 - n.q. (3 - n.q.)	0.004-0.025 - n.q. (0.009-0.021 - n.q.)	26 - n.q. (-1)
Boscalid	15/04/2011 29/04/2015	0.008 - n.a. (0.004 - n.a.)	6 - n.q. (3 - n.a.)	0.007-0.095 - n.a. (0.000-0.053 - n.a.)	51 - n.a. (3 - n.a.)	0.008 - n.q. (0.006 - n.q.)	19 - n.q. (16 - n.q.)	0.012-0.158 - n.q. (0.000-0.076 - n.q.)	15 - n.q. (3 - n.q.)	0.003 - n.q. (0.003 - n.q.)	7 - n.q. (7 - n.q.)	0.020-0.055 - n.q. (0.014-0.035 - n.q.)	-7 - n.q. (0 - n.q.)
Diffufencanil	15/03/2016	n.a. - n.a. (n.a. - n.a.)	237 - n.a. (183 - n.a.)	0.070-8.140 - n.a. (0.000-1.730 - n.a.)	23 - n.a. (54 - n.a.)	0.002 - n.q. (0.005 - n.q.)	10 - n.q. (26 - n.q.)	0.000-0.048 - n.q. (0.022-0.059 - n.q.)	-147 - n.q. (-15 - n.q.)	0.0001 - n.q. (0.0003 - n.q.)	1 - n.q. (1 - n.q.)	0.010-0.014 - n.q. (0.024-0.024 - n.q.)	-140 - n.q. (-1 - n.q.)
Propyzamid	28/10/2010	0.001 - n.a. (0.0001 - n.a.)	9 - n.a. (0 - n.a.)	0.020-0.036 - n.a. (0.010-0.064 - n.a.)	95 - n.a. (8 - n.a.)	0.002 - n.q. (0.002 - n.q.)	13 - n.q. (15 - n.q.)	0.013-0.086 - n.q. (0.010-0.087 - n.q.)	-13 - n.q. (-2 - n.q.)	0.002 - n.q. (0.001 - n.q.)	13 - n.q. (7 - n.q.)	0.026-0.080 - n.q. (0.015-0.081 - n.q.)	47 - n.q. (6 - n.q.)

Pesticides in the particulate phase were researched in 2016 and 2017 only.

Datas highlighted in blue correspond to datas obtained for the year of pesticide treatment (year 1).

Datas highlighted in grey correspond to datas obtained for the years after pesticide treatment (year +1 to +6).

n.d.: pesticide not detected and n.q.: pesticide not quantified

n.a.: data not available

Table F-3: Main characteristics of detected and quantified metabolites for each drainage season in the pond and the ditch.

Molecule (parent molecule)	Date of last parent molecule's treatment	2014/2015				2015/2016				2016/2017			
		Exported (in % applied) inlet (outlet)	Exported (mg/ha) inlet (outlet)	Concentration range (µg/L) inlet (outlet)	Efficiency (%) (Amount reduced (mg/ha))	Exported (in % applied) inlet (outlet)	Exported (mg/ha) inlet (outlet)	Concentration range (µg/L) inlet (outlet)	Efficiency (%) (Amount reduced (mg/ha))	Exported (in % applied) inlet (outlet)	Exported (mg/ha) inlet (outlet)	Concentration range (µg/L) inlet (outlet)	Efficiency (%) (Amount reduced (mg/ha))
POND													
Beginning and end of drainage													
<u>Inlet in dissolved phase only</u>													
winter barley from 13/10/2014 to 07/05/2015													
2OH Atrazine (atrazine)	n.a.	n.a. (n.a.)	65 (58)	0.021-0.073 (0.020-0.035)	11 (7)	n.a. (n.a.)	96 (84)	0.016-0.046 (0.020-0.048)	12 (12)	n.a. (n.a.)	9 (11)	0.021-0.051 (0.020-0.043)	-34 (-3)
MTZ OA (metazachlor)	03/09/2015	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	1.7 (1.7)	30579 (30650)	0.219-7.091 (0.204-23.8)	0 (-71)	0.18 (0.18)	3150 (3207)	0.19-9.168 (0.268-4.8)	-2 (-56)
MTZ ESA (metazachlor)	03/09/2015	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	2.7 (2.5)	57249 (53497)	0.964-15.088 (1.14-27.5)	7 (3751)	0.17 (0.15)	3619 (3249)	0.439-9.251 (0.195-5.3)	10 (370)
DMT OA (dimethachlor)	17/08/2014	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	0.014 (0.015)	420 (434)	0.02-0.17 (0.020-0.228)	-3 (-14)	0.004 (0.002)	110 (60)	0.019-0.343 (0.024-0.091)	46 (50)
DMT ESA (dimethachlor)	17/08/2014	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	0.017 (0.016)	644 (609)	0.039-0.279 (0.025-0.415)	6 (36)	0.002 (0.005)	95 (191)	0.069-0.881 (0.075-0.277)	-102 (-97)
CGA 369873 (dimethachlor)	17/08/2014	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	0.16 (0.16)	4820 (4700)	0.32-1.5 (0.32-3.37)	2 (120)	0.014 (0.013)	419 (401)	0.11-1.38 (0.22-0.98)	4 (18)
CGA 373464 (dimethachlor)	17/08/2014	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	0.007 (0.007)	261 (270)	0.02-0.15 (0.01-0.21)	-4 (-9)	0.001 (0.000)	30 (4)	0.048-0.289 (0.079-0.079)	88 (27)
DITCH													
Beginning and end of drainage													
<u>Inlet in dissolved phase only</u>													
rapeseed from 30/09/2014 to 08/03/2015													
2OH Atrazine* (atrazine)	n.a.	n.a. (n.a.)	36 (23)	0.02-0.15 (0.019-0.132)	36 (13)	n.a. (n.a.)	40 (41)	0.033-0.094 (0.033-0.097)	-2 (-1)	n.a. (n.a.)	14 (15)	0.042-0.056 (0.041-0.059)	-4 (-1)
AMPA (glyphosate)	12/08/2014	0.0006 (0.0011)	4 (7)	0.1-0.1 (0.11-0.12)	-80 (-3)	0.004 (0.006)	25 (38)	0.025-0.088 (0.026-0.126)	-53 (-13)	0.003 (0.002)	22 (15)	0.025-0.397 (0.058-0.09)	33 (7)
Metsulfuron-methyl (mesosulfuron-methyl)	15/03/2016	n.a. (n.a.)	n.q. (n.q.)	n.q. (n.q.)	n.q. (n.q.)	n.a. (n.a.)	56 (66)	0.042-0.255 (0.041-0.224)	-17 (-9)	n.a. (n.a.)	n.q. (n.q.)	n.q. (n.q.)	n.q. (n.q.)
MTL OA (metolachlor)	17/05/2012	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	0.02 (0.02)	219 (195)	0.151-0.706 (0.071-0.594)	11 (24)	0.01 (0.01)	105 (112)	0.405-0.714 (0.490-0.724)	-7 (-8)
MTL ESA (metolachlor)	17/05/2012	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	0.08 (0.08)	836 (897)	0.476-4.56 (0.399-3.769)	-7 (-61)	0.01 (0.02)	157 (211)	0.427-1.137 (0.911-0.998)	-34 (-54)
MTZ OA (metazachlor)	n.a.	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	113 (139)	0.027-0.503 (0.051-0.493)	-23 (-26)	n.a. (n.a.)	5 (20)	0.008-0.457 (0.087-0.353)	-334 (-15)
MTZ ESA (metazachlor)	n.a.	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	199 (200)	0.175-0.899 (0.117-1.04)	0 (-1)	n.a. (n.a.)	66 (48)	0.115-0.627 (0.149-0.261)	27 (18)
DMT OA (dimethachlor)	11/08/2014	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	0.008 (0.009)	128 (138)	0.068-0.268 (0.071-0.271)	-8 (-10)	0.003 (0.002)	40 (38)	0.103-0.284 (0.156-0.219)	6 (2)
DMT ESA (dimethachlor)	11/08/2014	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	0.03 (0.03)	543 (520)	0.464-2.221 (0.250-2.085)	4 (23)	0.002 (0.003)	46 (53)	0.146-0.363 (0.190-0.449)	-17 (-8)
CGA 369873 (dimethachlor)	11/08/2014	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	0.005 (0.006)	86 (90)	0.078-0.328 (0.042-0.378)	-5 (-5)	0.001 (0.001)	14 (13)	0.061-0.090 (0.055-0.095)	8 (1)
CGA 373464 (dimethachlor)	11/08/2014	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	n.a. (n.a.)	0.017 (0.017)	342 (355)	0.279-1.078 (0.099-1.069)	2 (7)	0.002 (0.002)	42 (37)	0.154-0.345 (0.126-0.302)	11 (5)

Metabolites of metolachlor, metazachlor and dimethachlor were researched in 2016 and 2017 only.

Datas highlighted in blue correspond to datas obtained for the year of pesticide treatment (year 1).

Datas highlighted in grey correspond to datas obtained for the years after pesticide treatment (year +1 to +6).

n.a.: not available

n.q.: not quantified

F - IV. 3 Annual pesticides mitigation balance

Behavior of pesticides entering in CW only by dissolved phase

Annual mitigation of only dissolved pesticides (7 and 9 pesticides for pond and ditch, respectively) and measured the year n varied from -9 % (metazachlor_d - MTZ_d) to 53 % (picoxystrobin_d) in the pond, and from -21 % (mesosulfuron-methyl_d) to 39 % (napropamid_d - NPP_d) in the ditch (Table F-1 and Table F-2). These mitigation rates are in accordance with those reported in other studies for a wide range of pesticides (from -618 to 100 %) (Passeport *et al.* 2013; Maillard and Imfeld 2014; Vallée *et al.* 2015b). Among these dissolved pesticides, we can distinguish those which are positively mitigated (picoxystrobin_d (53 %) and epoxyconazole_d (EPX_d) (7 %) in the pond, and NPP_d (39 %) and procymidon_d (de 45 % à 96 %), in the ditch) and those who are not mitigated (MTZ_d (-9 %) and quinmerac_d (-8 %) in the pond, as well as bentazone_d (-15 %) and mesosulfuron-methyl_d (-21 %) in the ditch) (Table F-1). Mitigated pesticides (K_{oc} varying from 364 to 1424 L/g – Table F-3) have been quantified in sediments at the end of the drainage season (Figure F-4 – Table S6 – Annexe 10), indicating that adsorption on sediments is a one of the mitigation processes. Otherwise, not mitigated pesticides (K_{oc} varying from 54 to 92 L/g – Table F-3) have not been quantified in sediments (Table S6 – Annexe 10). The half-life times in water of not mitigated pesticides are 44 to 216 days (Table F-4), while the longest HRTs measured during drainage were 40 h in the pond and 181 h in the ditch, limiting the implementation of dissipation processes, other than the adsorption process.

Most of the pesticides transferred in dissolved phase in both CWs over the $n+1$ to $n+4$ years (EPX_d, glyphosate_d, picoxystrobin_d, quinmerac_d, cyproconazole_d and procymidon_d) are positively mitigated with rates varying from 5 to 52 % in the pond, and from -25 to 96 % in the ditch. Mitigation rates measured for these pesticides the $n+1$ to $n+n$ years are sometimes higher than the rate measured in year n . However, the quantities of pesticides transferred and therefore mitigated are similar to or lower than those of year n (Table F-1 and Table F-2). For example, in the pond, the CLT_d has a 5 % mitigation for year n whether 192 mg/ha mitigated, against a 35 % mitigation for $n+1$ year, whether 9 mg/ha.

Conversely, the metolachlor_d (MTL_d) has highly negative mitigation rates each year (up to $n+4$) in the ditch (Table 2). This pesticide is very weakly transferred in dissolved form in the ditch (0.0002 % - 20 mg/year) due to its last application in May 2012, but always comes out of the ditch in larger quantities (from 60 to 200 mg/year – Table F-1 and Table F-2). Desorption of MTL_d from the sediments in which it has been detected could explain larger exports at outlet than at inlet (Table S6 – Annexe 10) (Passeport *et al.* 2011; Vallée *et al.* 2015b).

Concerning metabolites only measured in dissolved phase over the n+1 to n+4 years, they show a very variable efficiency, from -102 % (DMT-ESA_d) to 88 % (CGA-373464_d) in the pond (3 % on average), and from -334 % (MTZ-OXA_d) to 36 % (2-hydroxy-atrazine) in the ditch (-20 % on average) (Table F-3). Their low K_{oc} (from 0 to 0.77 L/g – Table F-5) does not allow them to adsorb on sediments or plants. In addition, the short hydraulic residence time (HRT) of 1.8 to 40 h in the pond and 1 to 181 h in the ditch do not allow the establishment of degradation processes. Finally, our study is the first to report mitigation rates measured in situ for these highly hydrophilic metabolites (DMT-ESA_d and DMT-OXA_d and MTZ-ESA_d and MTZ-OXA_d).

The negative efficiencies measured for the metabolites could be due to their production (i.e. no adsorption and therefore no possible desorption). This is particularly the case of AMPA_d in the ditch, a metabolite of glyphosate which has been applied in August 2014, and AMPA_d has an efficiency of -80% in 2014/2015 and -53% in 2015/2016 (Table F-3). This could be explained by the degradation of glyphosate that would lead to the production of AMPA_d or by the desorption of AMPA from sediments and/or plants (K_{oc} of 197 L/g) (AMPA not researched in sediments or plants), in agreement with previous studies that demonstrated the affinity of AMPA for sediments (Vereecken 2005; Maillard and Imfeld 2014).

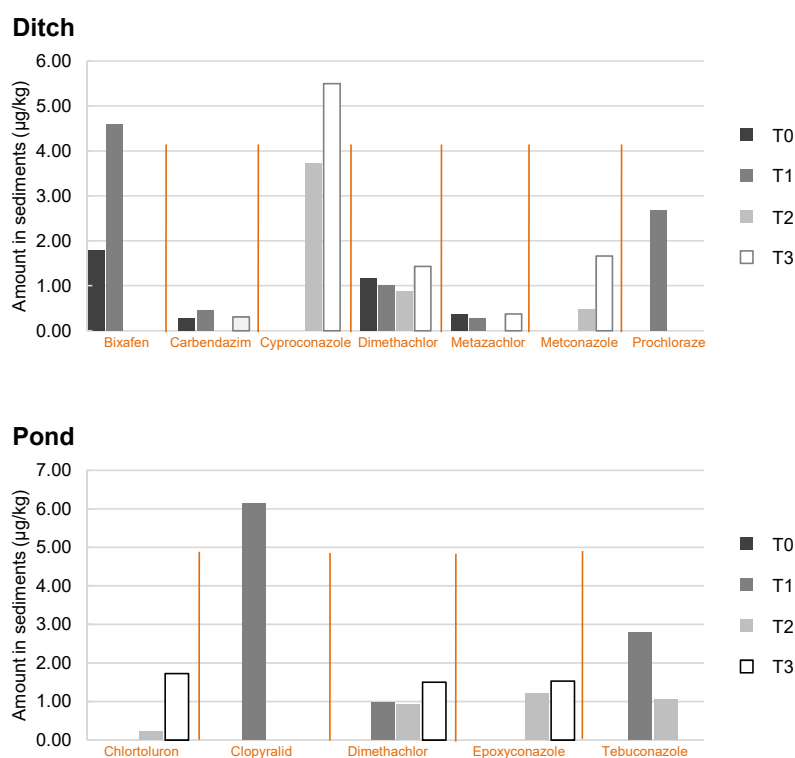


Figure F-4: Amount of pesticides quantified in sediments for four sampling time: T0 – in October 2015, T1 – in July 2016, T2 – in October 2016 and T3 in April 2017.

Thus, the difference between T0 and T1 corresponds to the settled pesticides during the 2015/2016 year, and the difference between T2 and T3 corresponds to the settled pesticides during the 2016/2017 year. Finally, the comparison between T1 and T2 allowed understand the degradation process occurring during summer stagnation.

Table F-4: Main properties of quantified pesticides associated to their annual efficiency and mean efficiency.

	Koc (L/g)	Solubility (mg/L)	Kow	DT50 soil (d)	DT50 water (d)	DT50 Photolyse (d)	DT50 Hydrolyse (d)	DT50 sediment (d)
POND								
<i>Inlet in dissolved phase only</i>								
Epoxyconazole	1073	7.1	2000	354	66	52	stable	120
Flufenacet	401	56	1580	40	54	stable	stable	81
Glyphosate	1424	10500	0.00063	15	9.9	69	stable	75
Metazachlor	54	450	309	8.6	216	stable	stable	21
Picoxystrobin	965	3.1	3980	24	8	21	24	56
Propyzamide	840	9	1860	50	21	41	stable	94
Quinmerac	86	107000	0.04	30	89	66.1	stable	179
<i>Inlet in dissolved phase + particulate phase</i>								
Chlortoluron	196	74.0	316	45	42	0.12	stable	352
Dimethachlor	69	2300	148	7	10	stable	200	14.1
Boscalid	772	4.6	912	200	X	30	X	100
Chlorpyrifos-ethyl	8151	1.05	50100	50	5	29.6	25.5	37
Diffenicanil	1996	0.1	1580	180	X	133	X	175
Tebuconazole	769	36	5010	63	43	stable	stable	365
Isoproturon	-	-	-	-	-	-	-	149
TSS								
DITCH								
<i>Inlet in dissolved phase only</i>								
Bentazone	60	7112	0.347	20	80	4	stable	716
Cyproconazole	364	93	1230	142	-	40	stable	1000
Flufenacet	401	56	1580	40	54	stable	stable	81
Glyphosate	1424	10500	0.00063	15	9.9	69	stable	75
Mesosulfuron-Methyl	92	483	0.33	44	44	46	253	49
Metolachlor	120	530	2510	90	88	stable	stable	365
Napropamide	839	74	2000	70	28	1.5	stable	316
Prochloraze	500	26.5	3160	120	2	1.5	stable	359
Procymidone	378	2.5	2000	7	0.8	8	25	1.4
<i>Inlet in dissolved phase + particulate phase</i>								
Dimethachlor	69	2300	148	7	10	stable	200	14.1
Isoproturon	122	70.2	316	12	40	48	1560	149
Azoxystrobin	423	6.7	316	78	6.1	8.7	stable	205
Boscalid	772	4.6	912	200	X	30	X	100
Diffenicanil	1996	0.1	1580	180	X	133	X	175
Propyzamid	840	9	1860	50	21	41	stable	94
TSS								
n.a.: not available								
n.d.:not detected								
n.q.:not quantified								

Table F-5: Main properties of quantified metabolites

Metabolite	Parent molecule	Kd (L/g)	Solubility (mg/L)	Kow	DT50 soil (d)
POND					
2-hydroxy-atrazine	Atrazine	n.a.	5.9	123	164
MTZ-OXA	Metazachlor	0.14	n.a.	n.a.	90
MTZ-ESA	Metazachlor	0.08	n.a.	n.a.	123
DMT-OXA	Dimethachlor	0	490000	n.a.	13
DMT-ESA	Dimethachlor	0.13	1000000	n.a.	15
CGA 369873	Dimethachlor	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
CGA 373464	Dimethachlor	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
DITCH					
2-hydroxy-atrazine	Atrazine	n.a.	5.9	123	164
AMPA	Glyphosate	197.5	1466561	0.023	121
Metsulfuron-Methyl	Mesosulfuron-Methyl	0.77	2790	0.014	10
MTL-OXA	Metolachlor	0.094	238	n.a.	127
MTL-ESA	Metolachlor	n.a.	212461	0.013	132
MTZ-OXA	Metazachlor	0.14	n.a.	n.a.	90
MTZ-ESA	Metazachlor	0.08	n.a.	n.a.	123
DMT-OXA	Dimethachlor	0	490000	n.a.	13
DMT-ESA	Dimethachlor	0.13	1000000	n.a.	15
CGA 369873	Dimethachlor	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
CGA 373464	Dimethachlor	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.: not available					

Behavior of pesticides entering in CW by particulate phase

Among the 7 and 6 molecules transferred by TSS in the pond and the ditch respectively, only the dimethachlor ($DMT_p - n+1$ year) and the isoproturon ($IPU_p - n+4$ year) can be considered as only conveyed by TSS (i.e. not quantified in waters). The annual mitigation of DMT_p varied from 6 % to 12 % in the pond and from 33 % to 68 % in the ditch. The annual mitigation of IPU_p varied from 1 % to 31 % in the pond, and from -580 % to 79 % in the ditch (Table F-1 and Table F-2). These mitigation rates are lower than those reported by Maillard and Imfeld (2014) (from 75 to 100 % for 12 others pesticides) and could be explain on the one hand by longer HRTs in their study, from 3 to 35 days compared to ours from 1 h to 181 h; and on the other hand by the presence of a gravel filter that would facilitate the retention of pesticides adsorbed on TSS by sedimentation. In our study, only the DMT_p has been detected and quantified within the sediments. The absence of IPU in the sediment suggests that some of IPU_p could have been degraded in sedimented TSS. The dissipation of DMT_p and IPU_p is more important in the ditch (from 33 to 79 %) than in the pond (from 1 to 31 %) (excepted for IPU_p in 2016) despite the lower sedimentation rate in the ditch (from 2 to 12,7 $kg.m^{-2}.yr^{-1}$ whether 0,5 to 1,6 $cm.yr^{-1}$) compared to those in the pond (from 1,4 to 26,2 $kg.m^{-2}.yr^{-1}$ whether 0,2 to 3,3 $cm.yr^{-1}$). Thus, TSS conveying certain pesticides would sediment, then the succession of aerobic and anaerobic phases in the sediments would facilitate their degradation (Tournebize *et al.* 2017). These processes seem promoted in the ditch compared to the pond due to a rapid drying of the ditch during the no-flow periods whereas the pond which remains permanently in water.

The sedimentation process is also a reversible process, since sediments can be resuspended. This phenomenon could explain the negative mitigation of IPU_p in the ditch in 2015/2016. In general, the remobilization of pesticides present in sediments (by sedimentation and/or adsorption) towards the aqueous phase seems to be more important in the ditch than the pond. Indeed, by comparing the pesticides who have a negative mitigation and common to both CWs, as the glyphosate_d and the diflufenicanil_{d-p}, the annual mitigation rates are negative in the ditch (from -3 % to -25 % and from -147 % to 23 %, respectively) while they are positive in the pond (of 36 % and from -6 % to 65 %, respectively) (Table F-1 and Table F-2).

Behavior of pesticides entering in CW by both dissolved and particulate phase

Pesticides reaching the pond (8 pesticides) and the ditch (7 pesticides) in both dissolved and particulate phases have a positive annual mitigation rates measured only in the dissolved phase since most of them could not be quantified in the particulate phase. Thus, the mitigation rates varied from -6 % (diflufenicanil_{d-p}) to 37 % (tebuconazole_{d-p}) in the pond, and from -147 % (diflufenicanil_{d-p}) to 15 % (boscalid_{d-p}) in the ditch for pesticides applied the year n (Tables 1 and 2). Only the chlortoluron (CLT_{d-p}), reaching the pond, has been quantified in both dissolved and particulate phases in

2016/2017. Its mitigation rates are 9 % in dissolved phase (CLT_d) and 36 % in particulate phase (CLT_p) that is a total mitigation of 20 %. All these pesticides were detected in the sediments (Table S6 – Annexe 10), implying that the mitigation processes may be adsorption of a part of the dissolved pesticides on the sediments and also TSS sedimentation on which these pesticides are adsorbed.

F - IV. 4 Impact of hydrodynamic on the mitigation

Pesticides mitigation during no water-flow periods

The half-life times of molecules in water ($DT_{50\text{-water}}$) were calculated for 9 metabolites and 2 pesticides in the ditch and for 3 metabolites in the pond (Figure F-5). In the ditch, cyproconazole content (CYP_d) halves in 2 days, and the $DT_{50\text{-water}}$ of propyzamid (PPZ_d) varied from 10 to more than 22 days. The adsorption on sediments contributes to the dissipation of these 2 pesticides of the aqueous phase, which is confirmed by their presence in sediments (Figure F-4, Table S6 – Annexe10). For both CWS, the $DT_{50\text{-water}}$ of metabolites varied from 4 days to more than 22 days. Due to their low adsorption coefficient (0 - 0.77 L/g), the adsorption process is not responsible for their dissipation in water. Moreover, due to high HRT during periods of no-flow (ranging from 0 to 37 days in the pond and from 0 to 75 days in the ditch), the degradation could be one of the processes leading to the mitigation of metabolites in the aqueous phase.

No-flow periods between two events are generally the longest in November-December and May (from 22 to 37 days in the pond and from 21 to 75 days in the ditch), which corresponds to the seasons with the highest pesticide concentrations in drained waters, due to pesticides application in autumn and spring. Thus, high amounts of pesticides could be reduced in the CWS. Mitigation could be more effective in the spring than in autumn because of different environmental conditions at these two periods. Indeed, in the spring, the higher brightness and higher temperatures would promote processes of photolysis and biodegradation, respectively. In addition, it will influence vegetation growth, increasing available matrices for pesticide adsorption, and promote the uptake process of plants. Finally, the long period of no-flow between two drainage seasons, during the summer (June-August), in the pond (i.e. the ditch dries up in a few days) and varying from 122 to 193 days would also allow to mitigate a part of pesticides in the dissolved phase, limiting their remobilization during the first event of the next drainage season.

The fate of pesticides in sediments during no-flow period was monitored during summer (3-4 months) by sampling at the beginning (T1) and at the end of stagnation (T2) (Figure F-4). We can not know the behavior of cyproconazole, metconazole and epoxiconazole in the sediments since they have not been quantified at T1 although they were detected. Two distinct behaviors are highlighted (Figure F-4): some pesticides are highly dissipated in sediments while others are not degraded during summer stagnation (122 to 296 days in both CWS). Thus, bixafen, prochloraz, carbendazim and metazachlor

quantified in the ditch, as well as clopyralid and tebuconazole (TBZ) quantified in the pond are strongly dissipated from T1 to T2 (Figure F-4). Contrariwise, the DMT is almost not degraded in the sediments of both CWs during the 4 months of stagnation. The dissipation of these pesticides within the sediments could not be related to the half-life times of pesticides in the sediment ($DT_{50\text{-sed}}$). In fact, DMT has a $DT_{50\text{-sed}}$ of 15 days while it is still not degraded in sediments after 4 months. On the contrary, TBZ is two-thirds degraded in 4 months (about 120 days) while its $DT_{50\text{-sed}}$ is 365 days (Table F-4). The no-flow period therefore allows to partially dissipating some pesticides in sediments, limiting their discharge to the river by TSS over the initiation of drainage of the following season.

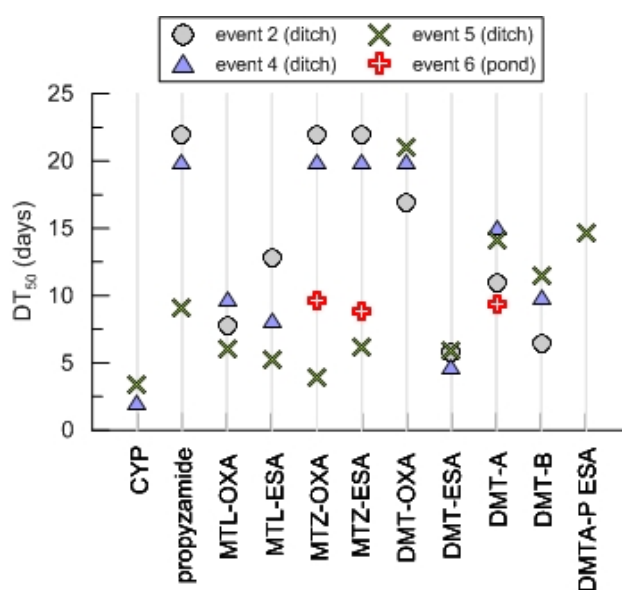


Figure F-5: Calculated $DT_{50\text{-water}}$ for three stagnation periods in the ditch (events 2, 4 and 5 in 2015/2016), and one in the pond (event 6 in 2015/2016).

Influence of flow-rates during flow periods

Regarding the influence of flow rate on the pesticides mitigation, Figure 5 shows that whatever the flow (high flow HF or low flow LF) or molecules, the mitigation rates ranges from -100% to 100%. However, the most negative mitigation rates are measured at LF periods while HRT is longer at LF (from 7.5 h to 138 h in the pond and from 22 h to 181 h in the ditch) than at HF (from 1.8 h to 3.3 h in the pond and from 1 h to 18.6 h in the ditch) (Table S7 – Annexe 10). Thus, desorption process could be promote at LF because of a lower water depth at LF which would facilitate the adsorption/desorption exchanges as demonstrated by Gaullier *et al.* (2018). Indeed, the negative mitigation rates were reported for pesticides adsorbed on sediments for both CWs, such as boscalid, diflufenicanil or metolachlor (Table S6 – Annexe 10). Moreover, the negative mitigation rates reported for the hydrophilic molecules and so non-adsorbed on sediments, such as quinmerac or metabolites, could be explained by the CW's heterogeneity at LF. In fact, the flow heterogeneity inside the CW at LF will only cause the renewal of water on a part of the CW, implying the presence of isolated areas of

the main channel. Thus, these isolated areas may spread pesticides over the time, assuming that these pesticides have visited these areas during HF periods. However, although remobilization is more important at LF, it does not impact the annual mitigation rates due to the small amount of pesticides transferred at LF compared to that at HF (Figure F-6).

In addition, focusing on the first event of the drainage season occurring in October-November (represented by a cross on the Figure F-6), it appears that the mitigation efficiencies are generally negative, especially for the metabolites in the pond. Indeed, the period of summer stagnation does not allow a total degradation of the molecules in the pond. Thus, these molecules remained in the water can be exported during the first drainage event of the year. However, this trend is not visible in the ditch since it dries up during the summer stagnation. For the ditch, only the molecules adsorbed on the sediments are likely to be desorbed and then exported at outlet over the first drainage event. This hypothesis is demonstrated with the metolachlor, adsorbed on sediments and negatively mitigated at the first drainage event. Finally, no-flow periods that, on the one hand, partially reduce pesticide amounts in water or sediments, may, on the other hand, promote the export to the river of the pesticides retained in the CWs, in the aqueous or sedimentary phase.

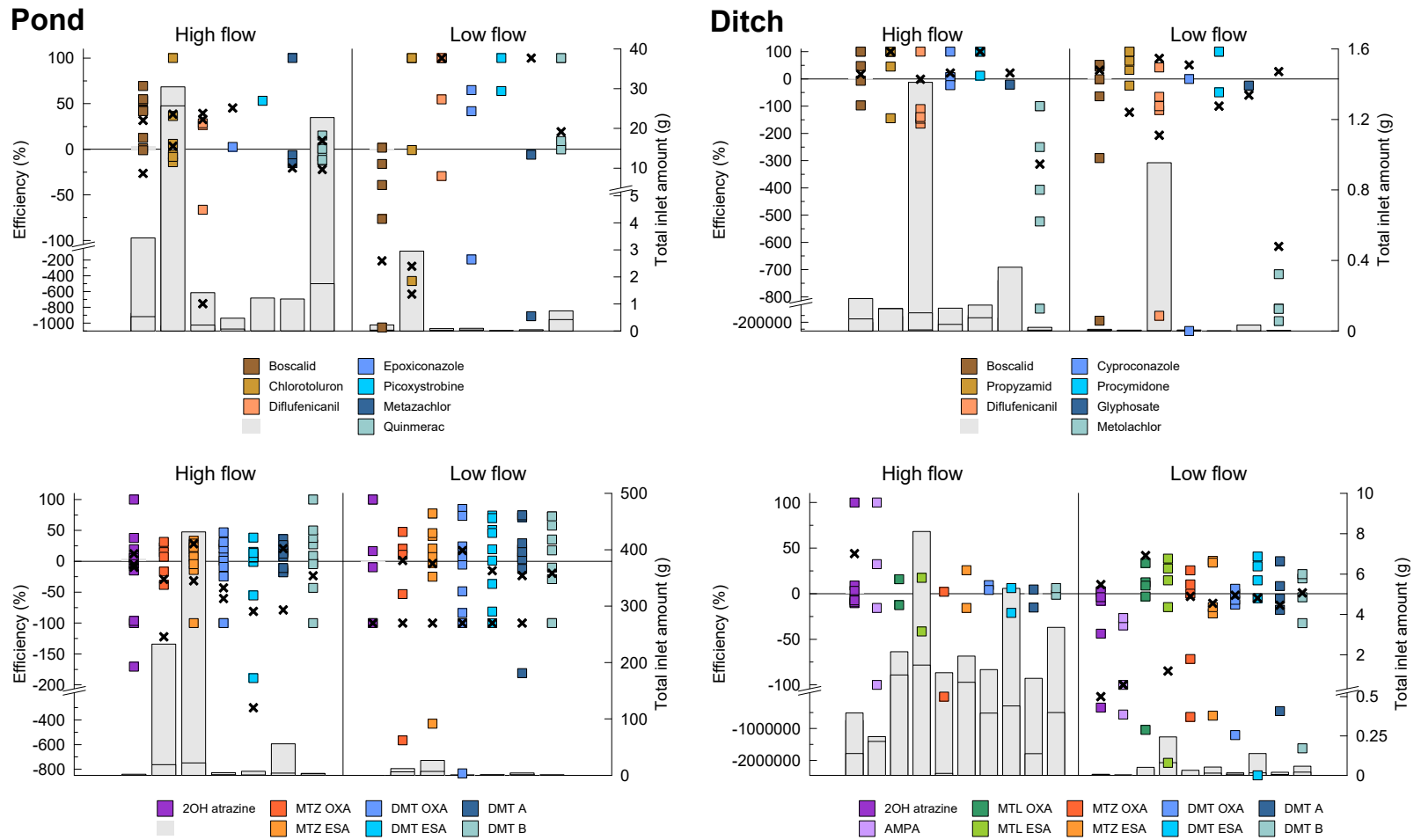


Figure F-6: Efficiency rate and total transferred amount of pesticides and metabolites under high and low flow conditions for the pond and the ditch.

Pesticides in brown are transferred both by dissolved and particulate phases (boscalid, chlortoluron, diflufenicanil and propyzamid) and pesticides in blue are transferred only by dissolved phase (epoxiconazole, picoxytrobin, metazachlor, quinmerac, cyproconazole, procymidon, glyphosate and metolachlor). The cross points corresponds to the efficiency rate of the initiation of drainage for a new drainage season (in October/November).

F - V Conclusion

The relatively small CWs (100–215 m²) studied were shown to be effective in reducing the concentrations of dissolved and particulate pesticides, as well as their metabolites contained in surface waters. The mitigation of dissolved pesticides was mainly promoted by sediment adsorption during flow periods. Conversely, it was driven by adsorption and degradation during no-flow periods. Metabolites and hydrophilic pesticides were not mitigated during flow periods but were degraded in no-flow periods. Sedimentation allows the reduction of the concentrations of particulate pesticides in water, from which a part of these pesticides could also be degraded in the sediments. The no-flow period, with a longer HRT than the flow period, seems to be effective to considerably reduce pesticide concentrations. However, the alternating flow/no-flow periods can promote the remobilization of dissolved and particulate pesticides during the following flowing period. In addition, the pond CW seemed more effective to reduce pesticide concentrations than the ditch CW. This was likely because the pond CW was permanently filled with water. Indeed, the drying-up of the ditch could promote remobilization processes (desorption, resuspension of TSS).

Our results highlighted that CWs must be able to mitigate both dissolved and particulate pesticides and metabolites. Therefore, the design as well as the dimensions of CWs must promote a long HRT in order to improve adsorption, degradation and sedimentation processes. The presence of plants would also help to slow down the water velocity in CWs, increasing the HRT. Additionally, the senescence of these plants would provide new adsorption sites to trap pesticides. Finally, setting up obstructions areas inside CW (deflector) would also help to improve HRT, and possibly sedimentation at their localization.

Acknowledgements

This research received financial support from the Rhin Meuse Water Agency, BRGM (French Geological Survey), University of Lorraine, the FEDER-FSE Lorraine et Massif des Vosges (Fonds Européens de Développement Regional – Fond Social Européen) and the Zone Atelier du Bassin de la Moselle. The authors thank the Rhin Meuse Water Agency and the BRGM for the fellowship. The authors also thank J-S. PY (LHN, Nancy), E. Coisy (BRGM, Orléans), G. Kitzinger and H. Marmier (LIEC, Nancy) for their helpful laboratory work; D. Godfroy, A. Morellato and M. Jeannot for their helpful field work; the farmers, F. Noirot (Manoncourt/Seille) and S. Thiriot (Ville/Illon), as well as R. Cherrier and F.X. Schott (Chambre Régionale d’Agriculture du Grand-Est) for field access.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

I. Contexte et problématique

Dans les bassins versants agricoles, l'aménagement de zones tampons humides végétalisées en sortie de drains agricoles (ZTVA) s'est révélé être un moyen de lutte contre les pollutions diffuses des eaux de surface par les pesticides issus du drainage depuis les années 90 (Alvord et Kadlec 1995; Moore *et al.* 2001; Gregoire *et al.* 2009; Vymazal et Březinová 2015b). L'objectif de ces ZTVA est de réduire les concentrations en pesticides avant leur arrivée dans le cours d'eau, via des processus de rétention (adsorption sur les sols, sédiments, plantes, absorption par les plantes, sédimentation des particules) et de dégradation (biodégradation, volatilisation, hydrolyse, photolyse). En raison des enjeux environnementaux (écotoxicité, maintien de la biodiversité, etc.) et sociétaux (eau potable, zone de récréation, etc.) associés à la contamination des eaux de surface par les pesticides, de nombreuses études ont été réalisées sur la capacité de ces zones tampons à épurer les pesticides. Cependant, la synthèse bibliographique réalisée au cours de cette thèse des précédents travaux, a mis en avant les limites des approches couramment utilisées dans la littérature pour évaluer l'efficacité d'épuration des ZTVA. Particulièrement, des lacunes scientifiques concernant notamment l'influence de l'hydrodynamique des ZTVA sur l'efficacité d'épuration sont apparues.

L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence les points suivants :

- L'étude de l'influence des paramètres hydrauliques (débit, hauteur d'eau, TRH entre autre) est réalisée sur un seul paramètre en fixant les autres alors que sur le terrain tous ces paramètres sont interdépendants et varient simultanément. De plus, certaines études montrent une influence de l'hydrodynamique quand pour d'autres aucune influence n'est visible. Enfin, l'efficacité d'épuration est généralement évaluée par des bilans de masse entrée/sortie, sans jamais se focaliser sur ce qui se passe au sein de la ZTVA, notamment sur la présence et le rôle des zones isolées du chenal principal (zone morte par exemple) qui pourraient présenter une fonction hydraulique différente de ce qui est observé à l'échelle du dispositif.
- Les études de terrain portent généralement sur le suivi de l'épuration des pesticides sous forme dissoute, après filtration des eaux brutes, ou sur le suivi des eaux brutes, sans distinction entre les phases dissoute et particulaire. Or des échanges peuvent avoir lieu entre ces deux phases, ce qui peut limiter la compréhension du fonctionnement des ZTVA. En effet, on peut imaginer que les processus d'épuration soient différents selon la voie de transfert des pesticides. De même, les métabolites issus de la dégradation des pesticides sont rarement analysés, bien qu'ils soient directement transférés par les eaux de drainage du fait de la dégradation de la molécule mère sur

la parcelle, comme c'est le cas du métabolite de l'atrazine : le 2-OH-atrazine. D'autres métabolites sont aujourd'hui connus et suivis dans les eaux souterraines notamment, comme les métabolites du métolachlore, très hydrophiles, pour lesquels les ZTVA pourraient ne pas être efficaces. De plus, l'étude des métabolites permettrait de mieux comprendre les processus mis en jeu dans l'épuration des pesticides au sein des ZTVA, notamment les processus de dégradation.

Ce travail de thèse a donc pour but d'évaluer l'influence des paramètres hydrauliques sur la capacité des ZTVA à épurer les pesticides et métabolites dans les phases dissoute et particulaire. L'un des pré-requis pour répondre à cette problématique est de comprendre l'hydrodynamique des ZTVA. Au-delà de la thèse, le but du projet est de pouvoir proposer des pistes d'amélioration sur le design des ZTVA afin d'optimiser l'épuration des pesticides.

Pour répondre à cette problématique, une approche multi-échelle a été choisie : du batch au terrain, en passant par une étude en mésocosme. Les études de laboratoire en batch et bacs pilotes avaient pour objectif de comprendre l'influence des paramètres hydrauliques sur l'épuration, en ciblant la hauteur d'eau et l'agitation dans l'étude en batch, puis en ciblant l'influence de la dynamique de l'eau en bacs pilotes (débit). Les études de terrain ont permis d'améliorer la compréhension de l'hydrodynamique des deux ZTVA et d'évaluer leur efficacité d'épuration. Ainsi, les expériences de laboratoire permettront d'évaluer l'influence d'un paramètre précis sur l'épuration des pesticides afin d'appréhender et d'expliquer les résultats obtenus sur le terrain.

II. Synthèse des résultats

Quelle est l'efficacité d'épuration des pesticides et métabolites des ZTVA et les processus mis en jeu selon leur voie de transfert ?

Les pesticides peuvent être véhiculés de la parcelle vers la ZTVA selon deux modes de transfert : via la phase dissoute et/ou la phase particulaire. L'exportation annuelle dans les deux ZTVA variait de 0,0001 % à 0,1 % de la quantité appliquée pour chacune des substances actives transférée uniquement via la phase dissoute. Les métabolites étudiés ici, très hydrophiles (solubilité de 238 à 1000000 mg/L), étaient également transférés uniquement via la phase dissoute avec un taux d'exportation compris entre 0,0006 % à 2,7 % de la quantité appliquée de molécule mère. Outre les pesticides transportés par la voie dissoute, les matières en suspension (MES) peuvent également véhiculer un certain nombre de pesticides,

qui peuvent être véhiculés uniquement via les MES ou par voie dissoute et sur les MES. Dans notre étude, la quantité totale de MES exportée de la parcelle vers la ZTVA était non négligeable (entre 5 et 9 kg/jour de drainage environ sur les deux ZTVA), impliquant qu'une importante quantité de pesticides pourrait être exportée par voie particulaire. En effet, l'exportation annuelle des pesticides transférés via la phase particulaire variait de 0,03 % à 0,98 % de la quantité appliquée dans les deux ZTVA. Les taux d'exportation les plus grands ont été obtenus pour les pesticides (ou molécule mère) appliqués pendant l'année de suivi (i.e. saison de drainage). Le chlortoluron, quantifié aussi bien dans la phase dissoute que particulaire, présentait des taux d'exportation de 0,05 et 0,03 % respectivement. Globalement, dans notre étude la phase particulaire est une part non négligeable de transfert des pesticides vers la ZTVA, contrairement à ce qui a été rapporté dans d'autres études (de 5 à 30 % de la quantité totale exportée) (Panno et Kelly 2004; Kjær *et al.* 2011; Maillard et Imfeld 2014).

Les efficacités d'épuration annuelle rapportées sur les trois années de suivi terrain présentaient une forte variabilité selon la voie de transfert du pesticide, le pesticide lui-même et la ZTVA (avec n=nombre de pesticides concernés) :

- Pour les pesticides transportés dans la phase dissoute, l'épuration annuelle variait de -9 à 53 % dans la mare (n=12), et de -1176 à 96 % dans le fossé (n=13).
- Concernant les métabolites transportés dans la phase dissoute, leur épuration annuelle variait de -102 à 88 % dans la mare (3% en moyenne) (n=7), et de -334 à 36 % dans le fossé (-20 % en moyenne) (n=11).
- Pour les pesticides transportés dans la phase particulaire, l'épuration annuelle variait de 6 à 36 % dans la mare (n=3), et de -580 à 79 % dans le fossé (n=2).

Pesticides et métabolites véhiculés sous forme dissoute

Parmi les molécules véhiculées sous forme dissoute, on peut distinguer trois types de comportements : les molécules épurées dans les ZTVA (de 7 à 53 % dans la mare et de -18 à 96 % dans le fossé), les molécules non épurées au sein des ZTVA (de -9 % à 8 % dans la mare et de -21 % à -15 % dans le fossé) et les molécules relarguées de la ZTVA (de -1176 à -324 % dans le fossé uniquement). Les pesticides épurés (*picoxystrobine*, *glyphosate* et *epoxyconazole* dans la mare ; *napropamide*, *procymidone* et *cyproconazole* dans le fossé) ont été détectés dans les sédiments, contrairement aux pesticides n'ayant pas été épurés par les ZTVA (*flufenacet*, *métazachlore* et *quinmerac* dans la mare ; *bentazone* et *mesosulfuron-methyl* dans le fossé) impliquant que l'un des mécanismes d'épuration est l'adsorption sur les sédiments pour les molécules épurées. Ces résultats sont cohérents avec le coefficient d'adsorption

(K_{oc}) des molécules, qui varie de 364 à 1424 L/g pour les molécules épurées, et varie de 54 à 401 L/g pour les molécules non épurées. Ainsi, les molécules transférées sous forme dissoute avec un K_{oc} fort seront potentiellement mieux épurées que celles avec un K_{oc} plus faible. De même, les métabolites dont le K_{oc} varie de proche de 0 à 0.77 L/g, ne sont que très peu épurés dans les deux ZTVA (environ 3 % dans la mare et -20 % dans le fossé). Ces résultats obtenus au terrain sont concordants avec ceux de l'étude en bacs pilotes à savoir que les molécules les plus hydrophobes (*boscalide* et *cyproconazole*, K_{oc} de 772 et 364 L/g, respectivement) étaient plus épurées que les molécules les moins hydrophobes (*diméthachlore* et *isoproturon*, K_{oc} de 69 et 122 L/g, respectivement). Les ZTVA semblent donc moins efficaces pour épurer les molécules au faible K_{oc} qui ne peuvent pas interagir avec les matrices (sédiment, sol), comme précédemment suggéré par Vallée et al. (2015b). De plus, les courts temps de résidence (TRH) dans ces ZTVA (de 1 h à 180 h) ne permettraient pas la mise en place de processus de dégradation qui pourraient jouer sur les molécules au faible K_{oc} . Finalement, un troisième comportement a été observé sur le terrain et concerne les molécules présentant une épuration négative. Ce comportement a surtout été observé pour le métolachlore qui présente systématiquement une efficacité annuelle négative avec une quantité exportée en sortie de ZTVA plus importante qu'en entrée, probablement en lien avec sa désorption des sédiments dans lesquels il a été détecté. Ce processus de désorption avait clairement été mis en évidence lors des expérimentations en batch et en bacs pilotes pour les 4 molécules étudiées (*boscalide*, *cyproconazole*, *diméthachlore* et *isoproturon*), soit pour une large gamme de propriétés où le K_{oc} varie de 69 à 772 L/g. Ce phénomène de remobilisation peut limiter l'efficacité générale des ZTVA pour épurer les pesticides et devra être pris en considération lors de la mise en œuvre des ZTVA.

Pesticides véhiculés sous forme particulaire

L'épuration annuelle des pesticides adsorbés sur les MES (*chlorothluron*, *diméthachlore* et *isoproturon* y ont été quantifiés) était globalement positive, variant de 5 à 36 % dans la mare, et de 33 à 79 % dans le fossé avec une exception à -580 % (*isoproturon*). L'un des processus majeur d'épuration des pesticides sous forme particulaire est la sédimentation, mise en évidence dans notre étude à l'aide de pièges à sédiments. En effet, les taux de sédimentation mesurés variaient de 0,1 à 3,3 cm/an dans la mare et de 0,1 à 1,6 cm/an dans le fossé, selon la localisation au sein de la ZTVA. Cependant, les bilans de masse annuels évalués pour les MES variaient de -67 % à 20 % pour les deux ZTVA, indiquant qu'une grande partie des MES transportées dans la ZTVA en sont aussi exportées. Cette observation n'est pas en accord avec les bilans positifs concernant l'épuration des pesticides sur les MES. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'une partie des MES en sortie de la ZTVA serait différente de celles en entrée (i.e. la granulométrie des MES est différente entre l'entrée et la sortie), impliquant qu'un turn-over des particules est effectué au

sein des ZTVA. Cette hypothèse a été confirmée du fait que la taille des particules était homogène au sein des ZTVA, confirmant la succession des processus de remobilisation et redéposition des sédiments. En effet, on s'attendrait plutôt à avoir des particules plus grossières sédimentées en entrée et plus fines en sortie. Ce phénomène de remobilisation ne semble donc pas limiter l'épuration des pesticides sous forme particulaire. Enfin, plusieurs comportements des pesticides ont été observés au sein des sédiments une fois les MES sédimentées et la saison de drainage finie : certains pesticides sont fortement dissipés dans les sédiments tandis que d'autres ne le sont pas du tout. Ainsi, le *bixafen* et le *prochloraze* quantifiés dans le fossé, de même que le *clopyralid* et le *tebuconazole* quantifiés dans la mare sont fortement dissipés au sein des sédiments pendant les 4 mois de stagnation. En revanche, la teneur en *diméthachlore* reste inchangée au sein des sédiments des deux ZTVA. Cependant, aucun lien n'a pu être mis en évidence entre la dissipation des pesticides et leur temps de demi-vie au sein des sédiments (données de la littérature car non évalué dans notre étude).

Quelle est l'influence des paramètres hydrauliques sur l'épuration des pesticides dans les ZTVA ?

En raison des fluctuations de l'hydrodynamique au cours de l'année sur le terrain, l'étude de l'influence de l'hydraulique s'est avérée être cruciale dans la compréhension de la contribution des ZTVA pour épurer les pesticides dans les eaux de drainage. Une saison de drainage est ainsi composée d'une succession d'événements drainants caractérisés par trois phases hydrologiques : une phase à fort débit en début d'événement, suivi d'une phase à faible débit puis d'une phase sans débit (stagnation) avant la reprise à fort débit de l'événement suivant.

Influence du débit

Quelle que soit la ZTVA, les traçages ont permis de mettre en évidence que la performance hydraulique était meilleure à fort débit (4-7 L/s) qu'à faible débit (0,5 L/s). En effet, le volume effectif des ZTVA, soit le volume utile pour l'épuration des pesticides, était plus important à fort débit qu'à faible débit, de même que l'efficacité hydraulique. Ces expériences de traçages ont aussi montré que quel que soit le débit, la ZTVA pouvait être divisée en différentes zones hydrauliques : un chenal principal, visité par convection, et des zones isolées, visitées par dispersion. La répartition de ces zones est influencée par le débit, avec une proportion de zones isolées plus importante à faible débit. Ces résultats obtenus en conditions réelles de terrain indiquent que la ZTVA est moins performante à faible débit d'un point de

vue purement hydraulique. Sur la base de ces conclusions sur l'hydrodynamique, on a ensuite cherché à voir l'influence du débit sur l'épuration des pesticides.

Les résultats obtenus sur le terrain n'ont pas montré d'influence directe du débit sur l'épuration des pesticides sous forme dissoute. Par ailleurs, le processus d'adsorption était favorisé au sein des zones isolées par rapport au chenal principal. En effet, les conditions hydrodynamiques dans les zones isolées peuvent s'apparenter à des conditions à faible débit, à savoir une faible vitesse de l'eau et un long TRH. En effet, un faible débit entrainera un temps de résidence de l'eau (TRH) plus long qu'à fort débit et favorisera les temps de contact entre les pesticides et les matrices et augmentera la rétention des pesticides, comme démontré dans l'étude en bacs pilotes pour les 4 pesticides étudiés. De plus, le long TRH à faible débit pourrait permettre la mise en place de processus de dégradation (photolyse, hydrolyse, biodégradation) qui nécessitent un temps de mise en œuvre plus long que les processus de rétention (adsorption, sédimentation, absorption par les plantes). En effet, l'étude en bacs pilotes a montré que la dégradation de l'*isoproturon* et du *diméthachlore* était plus importante à faible débit, où la production de métabolites était plus importante qu'à fort débit. Ainsi, sur le terrain, lorsque les TRH sont courts (fort débit), le principal processus de rétention des pesticides dissous serait l'adsorption. En revanche, lorsque les TRH sont longs (faible débit), d'autres processus d'épuration pourraient se mettre en place (dégradation). Concernant l'influence du débit sur la phase particulaire, les taux de sédimentation étaient plus importants dans les zones isolées que le chenal principal, surtout dans la mare, toujours en lien avec les conditions hydrauliques plus favorables à la sédimentation dans ces zones.

Par ailleurs, la désorption des pesticides des sédiments vers la phase dissoute sur le terrain semblait plus importante à faible débit, où les efficacités retrouvées sont les plus négatives, en accord avec la performance hydraulique plus faible à faible débit. La remobilisation des pesticides plus importante à faible débit avait également été soulignée dans l'étude en bacs pilotes pour les 4 pesticides suivis.

Rôle des périodes de stagnation en fin d'événements drainants

De nombreux processus d'épuration peuvent se mettre en place pendant les phases de stagnation, en raison d'un TRH qui peut être très long. En effet, dans notre étude, les phases de stagnation entre deux événements drainant successifs au cours d'une saison de drainage varient de 0 à 37 jours, et la période de stagnation estivale (entre deux saisons de drainage) varie de 122 à 193 jours dans la mare (i.e. le fossé s'assèche en quelques jours). Globalement, les temps de demi-vie calculés pour les pesticides et les métabolites dans les eaux varient de 4 à plus de 22 jours. L'une des hypothèses d'épuration pendant la stagnation serait la rétention par adsorption sur les sédiments pour les pesticides puisque les métabolites sont trop hydrophiles. Une seconde hypothèse serait la dégradation des pesticides, favorisée en raison d'un

TRH long et démontré dans l'étude en bacs pilotes pour le *dimétachlore* et dans une moindre mesure pour l'*isoproturon*. Le processus de dégradation a été mis en évidence sur le terrain où les concentrations en *métazachlore-OXA* et *métazachlore-ESA* augmentaient au cours de deux mois de stagnation (mai-juin), en raison de la dégradation du *métazachlore*. Ainsi, les phases de stagnation entre deux événements drainant successifs, d'une durée moyenne de 5 à 20 jours environ, permettraient d'épurer les teneurs en pesticides dans la phase dissoute de moitié en moyenne, limitant alors leur remobilisation vers la rivière lors de l'événement drainant suivant. Cependant, comme les molécules n'ont pas complètement disparu de la phase aqueuse lors des phases de stagnation, elles peuvent être exportées en sortie, et expliquer les efficacités négatives. Cette hypothèse a été démontrée avec les résultats de terrain où l'exportation de pesticides et métabolites était plus importante lors du premier événement drainant suivant la période de stagnation estivale. Par ailleurs, les phases de stagnation sont généralement plus longues en automne et au printemps, ce qui correspond aux saisons où les concentrations en pesticides dans les ZTVA sont les plus élevées suite à leur récente application sur la parcelle drainée, en automne ou au printemps en Lorraine. Ainsi, une partie des eaux les plus chargées de la saison de drainage pourront être épurées pendant la stagnation, limitant alors la remobilisation d'un grand nombre de pesticides vers la rivière.

III. Intérêts et Limites des méthodologies utilisées

Expérimentations en laboratoire

Les expériences en laboratoire sont réalisées en conditions contrôlées ce qui permet d'explicitier certains processus ou mécanismes précis. Dans notre étude, l'expérience en batch a permis de déterminer l'influence de la dynamique de l'eau et de la hauteur d'eau sur l'adsorption et la désorption de 4 pesticides aux propriétés physico-chimiques variées (*boscalide*, *cyproconazole*, *isoproturon* et *dimétachlore*). La seconde expérience réalisée à l'aide de bacs pilotes a permis de déterminer l'influence de débits contrastés sur la dynamique de l'eau et sur l'épuration des 4 pesticides préalablement étudiés en batch. L'un des challenges principaux des expériences réalisées en laboratoire est d'essayer de se rapprocher des conditions réelles de terrain afin de prédire sans surestimer ou sous-estimer les mécanismes en jeu.

Les expériences d'adsorption/désorption en batch sont habituellement réalisées en mettant en contact la matrice adsorbante avec l'eau contaminée dans un tube qui est ensuite mis sous agitation tête-bêche. Ce mode d'agitation n'est pas représentatif de ce qui se passe sur le terrain, c'est pourquoi nous avons choisi un mode d'agitation horizontale et douce, plus proche de l'écoulement des eaux sur le

terrain. Cependant, la préparation des sédiments avant l'expérience (séché, broyé et tamisé à 2 mm) pourrait optimiser la surface de contact eau/matrice. En effet, sur le terrain les sédiments ne sont pas homogènes, les particules pouvant s'agglomérer entre elles, et la densité des sédiments n'est pas la même. Pour éviter ce biais, on pourrait réaliser ces expériences sur du sédiment frais.

L'expérience en bacs pilotes a pour avantage de prendre en compte la morphologie des ZTVA et ainsi la variation de l'hydrodynamique au sein de la ZTVA, avec la présence d'un chenal principal (convection) et de zones plus isolées, visitées par dispersion. Cependant, bien que cette méthode permette de prendre en compte l'hydromorphologie des ZTVA, l'efficacité d'épuration des pesticides peut être optimisée d'une part par le contrôle des facteurs climatiques (pas de précipitations, température constante à 20°C) et biogéochimiques (pas de variation de la conductivité électrique ou du pH pendant l'étude). En effet, dans la littérature (Schulz and Peall 2001; Maillard et al. 2011), ces facteurs sont connus pour influencer les mécanismes de rétention ou dégradation des pesticides. D'autre part, tout comme pour l'expérience en batch, les matrices sols et sédiments ont été préparés (séchage, broyage, tamisage à 2 mm), rendant les matrices d'adsorption homogènes. De plus, les végétaux, qui peuvent aussi participer à l'épuration des pesticides n'étaient pas aussi nombreux que sur le terrain, où 100% de la ZTVA est recouverte, et malgré leur adaptation au sein des petits pilotes, leur taille était importante et le chevelu racinaire développé. Ceci aurait pu favoriser le rôle des plantes dans la rétention des pesticides.

Expérimentations sur le terrain

Dans notre étude, les expérimentations sur le terrain se sont déroulées en deux étapes. Tout d'abord les ZTVA ont fait l'objet d'un suivi de 3 ans sur le terrain afin d'évaluer directement la capacité réelle des ZTVA à épurer les pesticides. De plus, au cours de la thèse des traçages ont été réalisés dans les ZTVA afin d'évaluer la performance hydraulique et l'hydrodynamique des deux ZTVA.

Les expériences de traçages ont pour point positif d'être conduites en conditions réelles de drainage, impliquant que la ZTVA est continuellement alimentée par les eaux de drainage au cours du traçage. De plus, l'utilisation de l'ion bromure en tant que traceur permet aussi d'être représentatif du comportement hydraulique à l'instant où le traçage est réalisé puisque c'est un traceur considéré comme conservatif (pas d'adsorption ou de dégradation dans le milieu). Ainsi, si la restitution du traceur n'est pas complète, cela implique que celui-ci est retenu dans la ZTVA. Dans notre étude, les traçages ont été effectués ponctuellement à un débit moyen sur le terrain: 0,4 L/s, 7 L/s et 13 L/s dans la mare, et 0,5 L/s et 4,2 L/s dans le fossé, où la durée de l'échantillonnage s'est échelonnée de quelques heures à une journée.

Cependant, les débits fluctuant rapidement en entrée de la ZTVA, les traçages n'ont pu être réalisés à un débit fixe durant tout l'échantillonnage, pouvant biaiser légèrement le temps de résidence hydraulique. Ainsi nos traçages ont été réalisés pour une condition débit/volume précise. Les résultats obtenus permettent tout de même d'évaluer une tendance générale concernant l'influence du débit sur le fonctionnement hydraulique des ZTVA.

En parallèle des traçages, des prélèvements manuels ont été effectués en entrée et sortie des ZTVA afin d'analyser les pesticides. Ces prélèvements ont été effectués de façon synchrone, sans prendre en considération le temps de résidence hydraulique (TRH). Ainsi, l'échantillon de sortie ne correspond pas à celui entrant puisque l'eau de sortie a pu entrer dans le dispositif plusieurs heures auparavant. La synchronicité des prélèvements est moins problématique lorsque les TRH sont très courts. Ainsi, afin de suivre en parallèle le comportement des pesticides (sous forme dissoute et particulaire aussi) et des chemins de l'eau au sein des ZTVA, il serait préconisé de collecter les eaux pour analyse des pesticides en prenant en compte le TRH théorique décrit comme le rapport entre le volume de la ZTVA et le débit entrant.

Concernant le suivi de terrain réalisé sur trois saisons de drainage, il présente l'avantage de prendre en compte les variations spatiales et temporelles de l'hydraulique et des conditions biogéochimiques au sein des ZTVA, qui pourraient influencer l'efficacité des ZTVA. La principale difficulté de ce suivi de terrain résidait dans la programmation de l'échantillonnage automatique. En effet, nos prélèvements d'eau étaient assujettis au débit, tel que 150 mL d'eau de drainage était prélevé pour un certain volume d'eau écoulé. Il s'agissait donc de déterminer quel volume d'eau écoulé était le mieux adapté pour les prélèvements, sachant que notre bidon d'échantillonnage était d'une contenance de 10 L maximum. Or selon la saison, où la région, la pluviométrie n'est pas la même, entraînant un volume d'eau écoulé plus ou moins important. Les données de débits de 2011 à 2014 sur nos deux ZTVA étudiées ont ainsi été analysés en début de thèse afin d'évaluer le volume d'eau moyen sur chaque site et selon la saison. Ainsi, un volume moyen de 50 m³ a été choisi pour la ZTVA de la mare et de 10 m³ pour celle du fossé. Cette méthode a permis de ne pas avoir trop d'échantillons avec un volume prélevé trop peu représentatif (i.e. 300 mL d'échantillons, ce qui correspondait à 2 prélèvements sur la semaine), ou à l'inverse un volume prélevé trop important, au-delà des 10 L. La seconde difficulté réside dans l'analyse des résultats de terrain. En effet, nous avons choisi de les traiter en distinguant les débits (fort et faible, tel que prédéterminé avec les traçages) afin d'évaluer l'influence des débits sur l'efficacité d'épuration, comme montré avec l'expérience en bacs pilotes. Cependant, dans notre étude, nous disposions d'un échantillon moyen hebdomadaire contenu dans un bidon de 10 L, or une semaine de prélèvements ne correspond pas toujours à une semaine à fort débit ou à faible débit, mais peut être un mélange des deux types de débit. Le

choix a donc été effectué en fonction du nombre de jours à fort ou faible débit pendant la semaine, ce qui était généralement représentatif du volume d'eau écoulé. Afin de limiter ces cas de figure, il serait préconisé d'utiliser un échantillonneur automatique 24 flacons, assujetti au débit, ce qui permettrait d'élaborer soi-même un échantillon moyen en mélangeant les flacons pour lesquels le débit serait le même.

Finalement, afin d'évaluer la sédimentation au sein des ZTVA, nous avons opté pour des pièges à sédiments cylindriques, soit 25 cm x Ø 5 cm, ce qui a permis de capturer les particules provenant du flux primaire (d'origine autochtone (plantes) et allochtone (parcelle)) et du flux secondaire (les particules resuspendues au sein des ZTVA). Ceci expliquerait les quantités de particules sédimentées parfois plus importantes que les quantités entrées dans la ZTVA, ce qui a permis de mettre en évidence le processus de resuspension/redéposition. Cependant, pour avoir une estimation du taux de sédimentation nette au sein des ZTVA, il faudrait avoir recours à des pièges à sédiments « plats ». Ce type de piège se rapproche en effet de la surface d'un sédiment, et les MES sédimentées peuvent alors être resuspendues puisque le fond du piège est en contact avec les courants d'eau.

IV. Perspectives

Préconisation sur la mise en œuvre de ces ZTVA

- *Influence des pratiques culturales*

Notre étude de terrain concernant l'évaluation de l'efficacité d'épuration des pesticides dans les eaux de drainage par les ZTVA s'est déroulée sur 3 années et pour deux ZTVA. Les pratiques culturales sur ces trois années étaient des pratiques courantes en Lorraine à savoir : une rotation sur 3 ans avec blé – colza – orge pour la parcelle drainée vers la ZTVA sous forme d'une succession de mares, et une rotation sur 4 ans avec blé – colza – blé – maïs pour la parcelle drainée vers la ZTVA sous forme de fossé. Les analyses des eaux de drainage ont montré que les pesticides peuvent être véhiculés de la parcelle vers la ZTVA selon deux modes de transfert : par la voie dissoute et/ou la voie particulaire via les matières en suspension (MES). Le tableau 1 regroupe l'ensemble des pesticides détectés durant l'étude par pratique culturale et selon leur voie de transfert (dissous ou particulaire). On peut voir que quelle que soit la culture, on retrouve des pesticides véhiculés sous forme dissoute et particulaire, impliquant de prendre en compte de favoriser le processus de sédimentation ainsi que les processus d'adsorption ou dégradation lors de la mise en œuvre des ZTVA. Ceci est d'autant plus vrai que les cultures sont en rotation d'une année

sur l'autre, impliquant que les pesticides appliqués sur une ancienne culture peuvent se retrouver transférés dans les ZTVA les années suivantes.

Tableau 1 : Liste des pesticides détectés pendant l'étude et voie de transfert vers la ZTVA associé.

La molécule du glyphosate peut être appliquée sur l'ensemble des cultures ci-dessous.

Colza	Herbicide		Fongicide
	Blé-orge	Maïs	
	** Glyphosate **		
Dimétachlore	Azoxystrobine	Bentazone	Boscalide
Métazachlore	Chlortoluron	Diméthénamide-P	Cyproconazole
Napropamide	Diflufenicanil	Metolachlore	Epoxyconazole
Propyzamide	Flufénacet	Nicosulfuron	Metconazole
Quinmérac	Isoproturon		Picoxystrobine
	Mésosulfuron-méthyl		Procymidone
	Pendiméthaline		Pyraclostrobine
	Prochloraze		Tébuconazole
	Prohexadium-calcium		
	Triallate		

Pesticides transférés sous forme dissoute uniquement.

Pesticides transférés sous forme dissoute et particulaire.

- Optimisation de l'hydrodynamique

Ainsi, la ZTVA doit faciliter (i) le processus d'adsorption, qui permet la remédiation des molécules dissoutes avec un K_{oc} élevé (364 à 1424 L/g) ; (ii) la dégradation, qui pourrait permettre la dégradation des métabolites (K_{oc} de proche de 0 à 0,77 L/g) et des pesticides plus hydrophiles (K_{oc} de 54 à 401 L/g) et (iii) la sédimentation pour épurer les pesticides véhiculés via les MES. Afin d'optimiser ces processus, il semble judicieux d'augmenter le temps de résidence hydraulique (TRH) au sein des ZTVA. En effet, plusieurs études ont rapporté des taux d'efficacité variant de 43 à 99 % pour un TRH compris entre 3 et 169 jours (Maillard et Imfeld 2014; Gaillard *et al.* 2016), alors que dans notre étude, les efficacités varient de -1176 à 96 % pour des TRH variant de 1 h à 180 h environ, pour les deux ZTVA. L'efficacité d'épuration semble donc plus importante lorsque le TRH est de plusieurs jours si on compare notre étude avec celles de Maillard et Imfeld (2014) et de Gaillard *et al.* (2016). En effet, en comparant des pesticides communs, le boscalide a une épuration de 74 % pour un long TRH (Gaillard *et al.* 2016) alors que son épuration varie de -7 % à 61 % dans notre étude. De même, pour le glyphosate qui présente une épuration de 99 % pour un long TRH (Maillard et Imfeld (2014) alors qu'il varie de -25 % à 36 % dans notre étude. Dans la littérature, il ressort que la mise en place d'au moins un obstacle émergé (de type déflecteurs en

bois par exemple) permettrait d'améliorer l'homogénéité du flux et de réduire les vitesses de l'eau au sein de la ZTVA, augmentant ainsi le TRH, du fait de la création d'un méandrage avec cet obstacle (Su *et al.* 2009; Chang *et al.* 2016; Shih *et al.* 2017). Ainsi, le TRH serait amélioré ce qui favoriserait la mise en place des processus d'adsorption et de dégradation, mais aussi la sédimentation au pied de ces obstacles. De plus, si plusieurs obstacles étaient installés, ils pourraient limiter le processus de resuspension/redéposition des sédiments, et donc limiter l'exportation des pesticides sous forme particulière vers la rivière. En revanche, cela impliquerait probablement une accumulation de sédiments au sein de la ZTVA, justifiant alors d'entretenir les ZTVA pour ne pas qu'elles se bouchent, ce qui n'est actuellement pas le cas.

- *Choix de la morphologie des ZTVA*

Finalement, nous avons étudié deux types de ZTVA : une ZTVA sous forme de mare et une sous forme de fossé. Les résultats de cette étude ont montré que la ZTVA en forme de mare était plus efficace pour épurer les pesticides provenant des parcelles agricoles (de -9 à 53 %), sous forme dissoute ou particulière, que la ZTVA sous forme de fossé (de -1176 à 96 %), qui facilite la remobilisation des pesticides. Ainsi, en l'état, la ZTVA sous forme de mares peut être utilisée en y apportant quelques aménagements afin d'y augmenter le TRH pour forcer l'épuration des molécules les plus hydrophiles par la dégradation notamment (installation d'obstacles). Cependant, le fossé pourrait être un bon compromis du fait de la présence de fossés de drainage dans le paysage agricole français. Il faudrait l'aménager afin de limiter la remobilisation des pesticides aussi bien sous forme dissoute que particulière. Il pourrait s'agir d'une part d'élargir le fossé (de 0,9 m de large actuellement à 1,5 m par exemple), afin que le flux soit moins comprimé dans un chenal très fin qui faciliterait probablement la remobilisation, et ajouter plusieurs obstacles pour méandrer le flux. D'autre part, et si la place le permet, le fossé pourrait être directement reméandré.

De plus, dans notre étude le ratio entre la taille de la ZTVA et la taille de la parcelle drainée est de 0,001 % pour les deux ZTVA (100 m² pour 10 ha drainés pour le fossé, et 215 m² pour un total de 20,5 ha drainés pour la mare). Ainsi, la mise en œuvre de ZTVA de petites tailles, au sein des bandes enherbées afin de ne pas concurrencer la surface agricole utile semble un bon compromis pour épurer les eaux de drainage agricole.

Orientations de futures recherches

Ce travail a permis d'approfondir les connaissances sur le fonctionnement des ZTVA, notamment leur hydrodynamique et son impact sur l'épuration des pesticides véhiculés aussi bien dans la phase

dissoute que via la phase particulaire. Néanmoins, de nouvelles questions émergent de ces recherches et de nouvelles investigations semblent nécessaires afin d'y répondre :

- *Prendre en considération la voie particulaire dans le transfert des pesticides*

Tout d'abord, notre travail a mis en évidence que le transfert des pesticides par voie particulaire était non négligeable avec jusqu'à 10 fois plus de pesticides transportés sur les matières en suspension (MES) que par voie dissoute. Cela montre que la phase particulaire doit être prise en compte par les futures études concernant l'épuration des pesticides au sein des ZTVA. Il est donc aussi nécessaire d'un point de vue analytique de développer et mettre au point des méthodes d'extraction et d'analyse des pesticides sur les MES. En effet, l'analyse est plus complexe pour les matrices de type MES et sédiments que pour les eaux filtrées en raison de la présence de constituants de sol, tels que la matière organique ou les oxydes, qui peuvent interférer avec les outils analytiques.

- *Suivi de l'épuration pendant les périodes de stagnation*

En raison de son implication non négligeable dans la rétention voire la dégradation des pesticides, la période de stagnation devrait être suivie au même titre que les périodes drainantes lors de prochaines études de terrain. En raison de sa durée très variable, il s'agirait de réaliser des prélèvements quotidiens des eaux brutes à l'aide d'un préleveur automatique, où les phases dissoutes et particulaires pourraient ensuite être séparées en laboratoire, comme dans cette étude. Contrairement aux prélèvements réalisés pendant les périodes drainantes, les prélèvements pendant la stagnation n'ont pas besoin d'être assujettis au débit. De plus, des prélèvements hebdomadaires à bimensuel suffiraient pour étudier la période de stagnation estivale ayant lieu entre deux saisons de drainage, et d'une durée de 3-4 mois en général. Un monitoring intense des sédiments pendant ces périodes serait aussi nécessaire afin d'avoir un suivi plus complet sur le devenir des pesticides dans cette matrice. Ce monitoring serait surtout intéressant dans le cas du fossé pour lequel l'alternance de conditions anaérobie/aérobie pourrait favoriser les processus de dégradation (Tournebize et al. 2017) Ainsi, les phases de stagnation pourraient constituer un vrai plus pour l'optimisation des ZTVA pour épurer les pesticides dans les eaux (i.e. les $DT_{50\text{-eau}}$ calculées dans notre étude varie de 4 à 22 jours).

- *Monitoring des zones isolées*

Ce travail a montré que les zones isolées pouvaient contribuer fortement à la rétention des pesticides sous forme dissoute mais aussi particulaire. Il serait donc intéressant d'avoir une idée plus précise de leur rôle au cours de l'année sur l'épuration des pesticides sous forme dissoute mais aussi

particulaire. En effet, notre étude n'a pas permis de le mettre en évidence avec les prélèvements réalisés manuellement et de façon synchrone entre l'entrée, la sortie, le chenal principal et la zone isolée. De plus, il n'a pas été possible de réaliser des prélèvements de MES dans ces zones avec nos outils. C'est pourquoi le suivi de cette zone isolée devrait se faire de la même manière que le suivi en entrée et sortie des ZTVA : à l'aide d'un préleveur automatique assujéti au débit, qui permettrait aussi d'avoir un échantillonnage des MES. En plus du suivi dans la phase dissoute et particulaire, les sédiments dans ces zones pourraient aussi être régulièrement suivis, en parallèle de ceux localisés dans le chenal principal. Cela permettrait de conforter ou non nos hypothèses émises à l'issue de l'analyse sédimentaire. Ainsi, confirmer l'intérêt de ces zones isolées impliquerait l'aménagement de ces zones lors de la conception des ZTVA.

- *Analyse des résultats de terrain*

Cette étude s'inscrit dans un projet mis en place depuis 2010/2011 où 9 ZTVA ont été installées et suivies. Depuis le début du projet, 8 ZTVA ont été suivies pendant 3 ans puis 4 d'entre elles ont été suivies 3 années supplémentaires. Ainsi 4 ZTVA ont été suivies pendant 6 ans, impliquant que des données ont été acquises par deux fois pour une même culture si la rotation des cultures se fait sur 3 ans. Au vu de nos résultats, il serait alors intéressant d'analyser l'ensemble des résultats de la même manière qu'opéré dans ce travail de thèse, sur les 6 années d'étude et pour les 4 ZTVA dont la morphologie est différente. Il s'agirait donc de regarder dans un premier temps l'épuration des pesticides appliqués l'année où ils sont suivis afin de voir si le comportement est le même d'une année sur l'autre (sur une étude de 6 ans il y a de fortes chances de retrouver les mêmes pesticides appliqués) et sur les 4 ZTVA. Dans un second temps, il s'agirait de déterminer les différents événements hydrauliques composant la saison de drainage puis d'essayer de distinguer les événements à fort débit de ceux à faible débit sachant que le monitoring des ZTVA non suivies durant la thèse se faisait de façon bimensuel. Cela permettrait en tout cas de conforter l'hypothèse de la remobilisation des pesticides au cours du premier événement drainant de la saison de drainage.

REFERENCES

- Accinelli C, Mallegni R, Vicari A (2003) Herbicide losses in subsurface drainage water from a wheat field. *Ital J Agron* 7:33–40
- Adeosun, J.T., Lawal, A., 2009. Numerical and experimental studies of mixing characteristics in a T-junction microchannel using residence-time distribution. *Chemical Engineering Science* 64, 2422–2432.
- AFNOR, 2003. Soil quality - Determination of particle size distribution of soil particles - Pipette method. NF X 31–107, 20 p. (in French)
- Alvord H., Kadlec R. (1995) Atrazine fate and transport in the Des Plaines Wetlands. *Ecological Modelling* 90:97–107
- Anderson, B., Phillips, B., Hunt, J., Largay, B., Shihadeh, R., Tjeerdema, R., 2011. Pesticide and toxicity reduction using an integrated vegetated treatment system. *Environmental Toxicology and Chemistry* 30, 1036–1043.
- Ansola G, Arroyo P, Sáenz de Miera LE (2014) Characterisation of the soil bacterial community structure and composition of natural and constructed wetlands. *Science of The Total Environment* 473–474:63–71.
- Ávila C, García J, Garfí M (2016) Influence of hydraulic loading rate, simulated storm events and seasonality on the treatment performance of an experimental three-stage hybrid constructed wetland system. *Ecological Engineering* 87:324–332.
- Baker, B.H., Kröger, R., Prevost, J.D., Pierce, T., Ramirez-Avila, J.J., Czarnecki, J.M.P., Faust, D., Flora, C., 2016. A field-scale investigation of nutrient and sediment reduction efficiencies of a low-technology best management practice: Low-grade weirs. *Ecological Engineering* 91, 240–248.
- Ballabio, D., Consonni, V., 2013. Classification tools in chemistry. Part 1: linear models. PLS-DA. *Analytical Methods* 5, 3790.
- Barriuso E, Laird DA, Koskinen WC, Dowdy RH (1994). Atrazine desorption from smectites. *Soil Sci Soc Am J* 58:1632–1638.
- Blankenberg A-GB, Braskerud B, Haarstad K (2006) Pesticide retention in two small constructed wetlands: treating non-point source pollution from agriculture runoff. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 86:225–231.
- Blankenberg A-GB, Haarstad K, Braskerud BC (2007) Pesticide retention in an experimental wetland treating non-point source pollution from agriculture runoff. *Water Science & Technology* 55:37.
- Bobé A, Coste CM, Cooper J-F (1997) Factors influencing the adsorption of fipronil on soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45:4861–4865.
- Bodin H, Persson J (2012) Hydraulic performance of small free water surface constructed wetlands treating sugar factory effluent in western Kenya. *Hydrology Research* 43:476.
- Boesten JJ (1990) Influence of solid/liquid ratio on the experimental error of sorption coefficients in pesticide/soil systems. *Pesticide Science* 30:31–41.
- Bockris J. O'M and Reddy A.K.N. *Modern Electrochemistry, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1977.*
- Boivin A, Cherrier R, Schiavon M (2005) A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. *Chemosphere* 61:668–676.

- BBoutron, O., Margoum, C., Chovelon, J.-M., Guillemain, C., Gouy, V., 2011. Effect of the submergence, the bed form geometry, and the speed of the surface water flow on the mitigation of pesticides in agricultural ditches: mitigation of pesticides in agricultural ditches. *Water Resources Research* 47
- Braskerud K, Haarstad B (2003) Screening the retention of thirteen pesticides in a small constructed wetland. *Water Science & Technology* 48:267–274
- Bromilow R, De Carvalho R, Evans A, Nicholls P (2006) Behavior of Pesticides in Sediment/Water Systems in Outdoor Mesocosms. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 41:1–16.
- Brown CD, van Beinum W (2009) Pesticide transport via sub-surface drains in Europe. *Environmental Pollution* 157:3314–3324.
- Browning K, Greenway M (2003) Nutrient removal and plant biomass in a subsurface flow constructed wetland in Brisbane, Australia. *Water Science and Technology* 48:183–189.
- Budd R (2011) Use of Constructed Wetlands as Best Management Practice To Reduce Pesticide Loads. In: Goh KS, Bret BL, Potter TL, Gan J (eds) *Pesticide Mitigation Strategies for Surface Water Quality*. American Chemical Society, Washington, DC, pp 39–50.
- Budd, R., O’Geen, A., Goh, K.S., Bondarenko, S., Gan, J., 2009. Efficacy of Constructed Wetlands in Pesticide Removal from Tailwaters in the Central Valley, California. *Environmental Science & Technology* 43, 2925–2930.
- Calvet, R., Barriuso, E., Bedos, C., Benoit, P., Charnay, M.-P., Coquet, Y., 2005. *Les pesticides dans le sol. Conséquences agronomiques et environnementales.*, Editions France Agricole.
- Chang T-J, Chang Y-S, Lee W-T, Shih S-S (2016) Flow uniformity and hydraulic efficiency improvement of deep-water constructed wetlands. *Ecological Engineering* 92:28–36.
- Chen, Z., Chen, Y., Vymazal, J., Kule, L., Koželuh, M., 2017. Dynamics of chloroacetanilide herbicides in various types of mesocosm wetlands. *Science of The Total Environment* 577, 386–394.
- Chescheir GM, Skaggs RW, Gilliam JW, Broadhead RG (1991) Hydrology of two forested wetlands that receive pumped agricultural drainage water in eastern North Carolina. *Wetlands* 11:29–54.
- Collet P (2016) Pesticides dans l’eau: une amélioration environnementale ambiguë. In: ACTU-ENVIRONNEMENT.com. <https://www.actu-environnement.com/ae/news/pesticides-eau-amelioration-meteo-substitution-27484.php4>. Accessed 10 Feb 2018.
- Cox L, Hermosin MC, Cornejo J (1993) Adsorption of methomyl by soils of Southern Spain and soil components. *Chemosphere* 27:837–849.
- De Wilde, T., Mertens, J., Spanoghe, P., Ryckeboer, J., Jaeken, P., Springael, D., 2008. Sorption kinetics and its effects on retention and leaching. *Chemosphere* 72, 509–516.
- Dollinger J, Dagès C, Voltz M (2015) Glyphosate sorption to soils and sediments predicted by pedotransfer functions. *Environmental Chemistry Letters* 13:293–307.
- 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.

- DRAAF Lorraine (2010) Recensement agricole 2010. <http://agreste.agriculture.gouv.fr/enquetes/structure-des-exploitations-964/recensement-agricole-2010/>. Accessed 23 Nov 2017.
- DRAAF Lorraine (2013) ATLAS de l'agriculture, de l'agroalimentaire, et de la forêt de Lorraine.
- Durst, R., Imfeld, G., Lange, J., 2013. Transport of pesticides and artificial tracers in vertical-flow lab-scale wetlands: combined reactive transport of pesticides and tracers. *Water Resources Research* 49, 554–564.
- El Arfaoui, A., Sayen, S., Paris, M., Keziou, A., Couderchet, M., Guillon, E., 2012. Is organic matter alone sufficient to predict isoproturon sorption in calcareous soils? *Science of The Total Environment* 432, 251–256.
- Elsaesser, D., Blankenberg, A.-G.B., Geist, A., Mæhlum, T., Schulz, R., 2011. Assessing the influence of vegetation on reduction of pesticide concentration in experimental surface flow constructed wetlands: Application of the toxic units approach. *Ecological Engineering* 37, 955–962.
- Elsayed OF, Maillard E, Vuilleumier S, Imfeld G (2014) Bacterial communities in batch and continuous-flow wetlands treating the herbicide S-metolachlor. *Science of The Total Environment* 499:327–335.
- Evans RD, Håkanson L (1992) Measurement and prediction of sedimentation in small Swedish lakes. *Hydrobiologia* 235–236:143–152.
- European Commission (1995) EU - Pesticides database [En ligne], European Union, 1995, mis à jour le 07/04/2016 [consulté le 15/01/2018]. [URL] <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=homepage&language=EN>
- Fan, L., Reti, H., Wang, W., Lu, Z., Yang, Z., 2008. Application of computational fluid dynamic to model the hydraulic performance of subsurface flow wetlands. *Journal of Environmental Sciences* 20, 1415–1422.
- FAO (2006) World reference base for soil resources. A framework for international classification, correlation and communication. 1–195
- Farenhorst, A., McQueen, D.A.R., Saiyed, I., Hilderbrand, C., Li, S., Lobb, D.A., Messing, P., Schumacher, T.E., Papiernik, S.K., Lindstrom, M.J., 2009. Variations in soil properties and herbicide sorption coefficients with depth in relation to PRZM (pesticide root zone model) calculations. *Geoderma* 150, 267–277.
- Fernandes, V.C., Domingues, V.F., Mateus, N., Delerue-Matos, C., 2013. Multiresidue pesticides analysis in soils using modified QuEChERS with disposable pipette extraction and dispersive solid-phase extraction: Sample Preparation. *Journal of Separation Science* 36, 376–382.
- Fernández-Bayo JD, Nogales R, Romero E (2008) Evaluation of the Sorption Process for Imidacloprid and Diuron in Eight Agricultural Soils from Southern Europe Using Various Kinetic Models. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56:5266–5272.
- Fiener P, Auerswald K, Weigand S (2005) Managing erosion and water quality in agricultural watersheds by small detention ponds. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 110:132–142.
- Fonder N, Headley T (2013) The taxonomy of treatment wetlands: A proposed classification and nomenclature system. *Ecological Engineering* 51:203–211.
- Franco J, Matamoros V (2016) Mitigation of polar pesticides across a vegetative filter strip. A mesocosm study. *Environmental Science and Pollution Research* 23:25402–25411. doi: 10.1007/s11356-016-7516-1

- Gaillard, J., Thomas, M., Iuretig, A., Pallez, C., Feidt, C., Dauchy, X., Banas, D., 2016. Barrage fishponds: Reduction of pesticide concentration peaks and associated risk of adverse ecological effects in headwater streams. *Journal of Environmental Management* 169, 261–271.
- Gardner W (1980) Sediment trap dynamics and calibration: a laboratory evaluation.
- Gaullier, C., Dousset, S., Billet, D., Baran, N., 2018. Is pesticide sorption by constructed wetland sediments governed by water level and water dynamics? *Environmental Science and Pollution Research* 25.
- GRAPPE Lorraine (2006) Cartographie du potentiel de contamination des eaux par les produits phytosanitaires pour la région Lorraine.
- Gregg SJ, Sing KSW (1982) Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, London.
- Gregoire, C., Elsaesser, D., Huguenot, D., Lange, J., Lebeau, T., Merli, A., Mose, R., Passeport, E., Payraudeau, S., Schütz, T., Schulz, R., Tapia-Padilla, G., Tournebize, J., Trevisan, M., Wanko, A., 2009. Mitigation of agricultural nonpoint-source pesticide pollution in artificial wetland ecosystems. *Environmental Chemistry Letters* 7, 205–231.
- Grover R and Hance R.J (1970) Effect of ratio of soil to water on adsorption of linuron and atrazine. *Soil Science* 109:136–138.
- Guo, C., Cui, Y., Dong, B., Luo, Y., Liu, F., Zhao, S., Wu, H., 2017. Test study of the optimal design for hydraulic performance and treatment performance of free water surface flow constructed wetland. *Bioresource Technology* 238, 461–471.
- Haarstad K, Braskerud BC (2005) Pesticide retention in the watershed and in a small constructed wetland treating diffuse pollution. *Water Science and Technology* 51:143–150
- He C, Marsalek J (2013) Enhancing sedimentation and trapping sediment with a bottom grid structure. *Journal of Environmental Engineering* 140:21–29
- Herrera-Cárdenas J, Navarro AE, Torres E (2016) Effects of porous media, macrophyte type and hydraulic retention time on the removal of organic load and micropollutants in constructed wetlands. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 51:380–388.
- Holland, J.F., Martin, J.F., Granata, T., Bouchard, V., Quigley, M., Brown, L., 2004. Effects of wetland depth and flow rate on residence time distribution characteristics. *Ecological Engineering* 23, 189–203.
- Huisman L, Engineering DU of TD of CED of S (1982) Sedimentation and flotation, mechanical filtration. [En ligne] <http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xis&src=google&base=REPIDISCA&lang=p&nextAction=lnk&exprSearch=138782&indexSearch=ID>. [Consulté le] 8 Dec 2017.
- ISO, 1995. Soil quality - Determination of carbonate content - Volumetric method. ISO 10693, 7 p.
- ISO, 1995. Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis). ISO 10694, 7 p.
- ISO, 1998. Soil quality - Determination of total nitrogen content by dry combustion ("elemental analysis"). ISO 13878, 5 p.
- ISO, 2005. Soil quality - Determination of pH. ISO 10390, 7 p.

- ISO, 2007. Soil quality - Determination of effective cation exchange capacity (CEC) and exchangeable cations using a hexamminecobalt trichloride solution. ISO 23470, 16 p.
- ISO, 2008. Soil quality - Determination of trace elements in extracts of soil by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry (ICP - AES). ISO 22036, 34 p.
- Jenkins GA, Greenway M (2005) The hydraulic efficiency of fringing versus banded vegetation in constructed wetlands. *Ecological Engineering* 25:61–72.
- JOCE, 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.
- Jordan TE, Valiela I (1983) Sedimentation and resuspension in a New England salt marsh. *Hydrobiologia* 98:179–184.
- Kadlec RH (1994) Detention and mixing in free water wetlands. *Ecological Engineering* 3:345–380
- Kah M, Brown CD (2007) Changes in pesticide adsorption with time at high soil to solution ratios. *Chemosphere* 68:1335–1343.
- Khan, S., Melville, B.W., Khan, M.M., Shoaib, M., Shamseldin, A., 2017. Effect of baffles on the hydraulic performance of sediment retention ponds. *Water Science and Technology* 75, 1991–1996.
- Kjær, J., Ernsten, V., Jacobsen, O.H., Hansen, N., de Jonge, L.W., Olsen, P., 2011. Transport modes and pathways of the strongly sorbing pesticides glyphosate and pendimethalin through structured drained soils. *Chemosphere* 84, 471–479.
- Kladivko EJ, Brown LC, Baker JL (2001) Pesticide Transport to Subsurface Tile Drains in Humid Regions of North America. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 31:1–62.
- Koskiaho J (2003) Flow velocity retardation and sediment retention in two constructed wetland-ponds. *Ecological Engineering* 19:325–337
- Koskiaho, J., Ekholm, P., Rätty, M., Riihimäki, J., Puustinen, M., 2003. Retaining agricultural nutrients in constructed wetlands—experiences under boreal conditions. *Ecological Engineering* 20, 89–103.
- Langeron, J., Blondel, A., Sayen, S., Hénon, E., Couderchet, M., Guillon, E., 2014. Molecular properties affecting the adsorption coefficient of pesticides from various chemical families. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 9727–9741.
- Larson, A.C., Gentry, L.E., David, M.B., Cooke, R.A., Kovacic, D.A., 2000. The role of seepage in constructed wetlands receiving agricultural tile drainage. *Ecological Engineering* 15, 91–104.
- LegiFrance (2007) Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique
- Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D. and Green, A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22 (4): 1050-1064.
- Lin AY-C, Debroux J-F, Cunningham JA, Reinhard M (2003) Comparison of rhodamine WT and bromide in the determination of hydraulic characteristics of constructed wetlands. *Ecological Engineering* 20:75–88.

- Liu, J.J., Dong, B., Guo, C.Q., Liu, F.P., Brown, L., Li, Q., 2016. Variations of effective volume and removal rate under different water levels of constructed wetland. *Ecological Engineering* 95, 652–664.
- Lv, T., Zhang, Y., Casas, M.E., Carvalho, P.N., Arias, C.A., Bester, K., Brix, H., 2016. Phytoremediation of imazalil and tebuconazole by four emergent wetland plant species in hydroponic medium. *Chemosphere* 148, 459–466.
- Maillard E, Imfeld G (2014) Pesticide Mass Budget in a Stormwater Wetland. *Environmental Science & Technology* 48:8603–8611.
- Maillard, E., Lange, J., Schreiber, S., Dollinger, J., Herbstritt, B., Millet, M., Imfeld, G., 2016. Dissipation of hydrological tracers and the herbicide S-metolachlor in batch and continuous-flow wetlands. *Chemosphere* 144, 2489–2496.
- Maillard, E., Payraudeau, S., Faivre, E., Grégoire, C., Gangloff, S., Imfeld, G., 2011. Removal of pesticide mixtures in a stormwater wetland collecting runoff from a vineyard catchment. *Science of The Total Environment* 409, 2317–2324.
- Mangangka, I.R., Egodawatta, P., Parker, N., Gardner, T., Goonetilleke, A., 2013. Performance characterisation of a constructed Wetland. *Water Science & Technology* 68, 2195.
- Margoum C (2003) Contribution to the study of the fate of phytosanitary products when flowing in ditches: physicochemical and hydrodynamic characterization. Doctoral thesis. Environment and Health. Grenoble: University Joseph Fourier. 282 p. (in French)
- Margoum C, Malessard C, Gouy V (2006) Investigation of various physicochemical and environmental parameter influence on pesticide sorption to ditch bed substratum by means of experimental design. *Chemosphere* 63:1835–1841.
- Martinez CJ, Wise WR (2003) Hydraulic analysis of Orlando easterly wetland. *Journal of environmental engineering* 129:553–560
- Matamoros V, García J, Bayona JM (2008) Organic micropollutant removal in a full-scale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent. *Water Research* 42:653–660.
- Matamoros V, Salvadó V (2012) Evaluation of the seasonal performance of a water reclamation pond-constructed wetland system for removing emerging contaminants. *Chemosphere* 86:111–117.
- Miller JC, Miller JN (1988) *Statistics for analytical chemistry*. Wiley, New York.
- Moeys J, Bergheaud V, Coquet Y (2011) Pedotransfer functions for isoproturon sorption on soils and vadose zone materials. *Pest Management Science* 67:1309–1319.
- Moore, M.T., Bennett, E.R., Cooper, C.M., Smith, S., Shields, F.D., Milam, C.D., Farris, J.L., 2001. Transport and fate of atrazine and lambda-cyhalothrin in an agricultural drainage ditch in the Mississippi Delta, USA. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 87, 309–314.
- Moore, M.T., Bennett, E.R., Cooper, C.M., Smith, S., Farris, J.L., Drouillard, K.G., Schulz, R., 2006. Influence of vegetation in mitigation of methyl parathion runoff. *Environmental Pollution* 142, 288–294.
- Moore MT, Kröger R, Cooper CM, Smith S (2009) Ability of Four Emergent Macrophytes to Remediate Permethrin in Mesocosm Experiments. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 57:282–288.

- Moore, M.T., Tyler, H.L., Locke, M.A., 2013. Aqueous pesticide mitigation efficiency of *Typha latifolia* (L.), *Leersia oryzoides* (L.)Sw., and *Sparganium americanum* Nutt. *Chemosphere* 92, 1307–1313.
- Mukherjee, S., Weihermüller, L., Tappe, W., Hofmann, D., Köppchen, S., Laabs, V., Vereecken, H., Burauel, P., 2016. Sorption–desorption behaviour of bentazone, boscalid and pyrimethanil in biochar and digestate based soil mixtures for biopurification systems. *Science of The Total Environment* 559, 63–73.
- Muñoz, M.A., Rosales, R.M., Gabarrón, M., Faz, A., Acosta, J.A., 2016. Effects of the Hydraulic Retention Time on Pig Slurry Purification by Constructed Wetlands and Stabilization Ponds. *Water, Air, & Soil Pollution* 227.
- Nameche TH, Vassel JL (1998) Hydrodynamic studies and modelization for aerated lagoons and waste stabilization ponds. *Water research* 32:3039–3045
- Novak SM, Portal J-M, Schiavon M (2001) Effects of soil type upon metolachlor losses in subsurface drainage. *Chemosphere* 42:235–244
- Nuel, M., Laurent, J., Bois, P., Heintz, D., Mosé, R., Wanko, A., 2017. Seasonal and ageing effects on SFTW hydrodynamics study by full-scale tracer experiments and dynamic time warping algorithms. *Chemical Engineering Journal* 321, 86–96.
- OCDE, OECD - Organization for Economic Co-operation and Development -*Desorption Using a Batch Equilibrium Method, Guideline for Testing of Chemicals*, No. 106, Author: **European Commission**, 2000.
- O’Geen, A.T., Budd, R., Gan, J., Maynard, J.J., Parikh, S.J., Dahlgren, R.A., 2010. Mitigating Nonpoint Source Pollution in Agriculture with Constructed and Restored Wetlands, in: *Advances in Agronomy*. Elsevier, pp. 1–76.
- PPalma, P., Köck-Schulmeyer, M., Alvarenga, P., Ledo, L., de Alda, M.L., Barceló, D., 2015. Occurrence and potential risk of currently used pesticides in sediments of the Alqueva reservoir (Guadiana Basin). *Environ SciPollutRes Int* 22, 7665–7675.
- Papaevangelou, V.A., Gikas, G.D., Vryzas, Z., Tsihrintzis, V.A., 2017. Treatment of agricultural equipment rinsing water containing a fungicide in pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering* 101, 193–200.
- Pappalardo, S.E., Otto, S., Gasparini, V., Zanin, G., Borin, M., 2016. Mitigation of herbicide runoff as an ecosystem service from a constructed surface flow wetland. *Hydrobiologia* 774, 193–202.
- Passeport, E., Benoit, P., Bergheaud, V., Coquet, Y., Tournebize, J., 2011. Selected pesticides adsorption and desorption in substrates from artificial wetland and forest buffer. *Environmental Toxicology and Chemistry* 30, 1669–1676.
- Passeport, E., Tournebize, J., Chaumont, C., Guenne, A., Coquet, Y., 2013. Pesticide contamination interception strategy and removal efficiency in forest buffer and artificial wetland in a tile-drained agricultural watershed. *Chemosphere* 91, 1289–1296.
- Persson J, Somes N, Wong T (1999) Hydraulics efficiency of constructed wetlands and ponds. *Water Science and Technology* 40:291–300.
- Reichenberger S, Bach M, Skitschak A, Frede H-G (2007) Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review. *Science of The Total Environment* 384:1–35.

- Rönnefahrt I., Traub-Eberhard U., Kördel W., Stein B., 1997. Comparison of the fate of isoproturon in small and large-scale water/sediment systems. *Chemosphere* 35, 181–189.
- Rose MT, Crossan AN, Kennedy IR (2008) The effect of vegetation on pesticide dissipation from ponded treatment wetlands: Quantification using a simple model. *Chemosphere* 72:999–1005.
- Rose CE, Coupe RH, Capel PD, Webb RMT (2018) Holistic assessment of occurrence and fate of metolachlor within environmental compartments of agricultural watersheds. *Science of The Total Environment* 612:708–719.
- Sanderman J, Baldock JA, Amundson R (2008) Dissolved organic carbon chemistry and dynamics in contrasting forest and grassland soils. *Biogeochemistry* 89:181–198.
- Schuetz T, Weiler M, Lange J (2012) Multitracer assessment of wetland succession: Effects on conservative and nonconservative transport processes: MULTITRACER ASSESSMENT OF WETLAND SUCCESSION. *Water Resources Research* 48.
- Schultz, R.C., Collettil, J.P., Isenhardt, T.M., Simpkins, W.W., Mize, C.W., Thompson, M.L., 1995. Design and placement of a multi-species riparian buffer strip system. *Agroforestry Systems* 29, 201–226.
- Schulz R, Peall SK., Hugo C, Krause V (2001) Concentration, load and toxicity of spraydrift-borne azinphos-methyl at the inlet and outlet of a constructed wetland. *Ecological Engineering* 18:239–245.
- Schulz R, Peall SKC (2001) Effectiveness of a Constructed Wetland for Retention of Nonpoint-Source Pesticide Pollution in the Lourens River Catchment, South Africa. *Environmental Science & Technology* 35:422–426.
- Schulz, R., Hahn, C., Bennett, E.R., Dabrowski, J.M., Thiere, G., Peall, S.K.C., 2003a. Fate and Effects of Azinphos-Methyl in a Flow-Through Wetland in South Africa. *Environmental Science & Technology* 37, 2139–2144.
- Schulz, R., Moore, M.T., Bennett, E.R., Farris, J.L., Smith, S., Cooper, C.M., 2003b. Methyl parathion toxicity in vegetated and nonvegetated wetland mesocosms. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22, 1262–1268.
- Shih, S., Zeng, Y., Lee, H., Otte, M., Fang, W., 2017. Tracer Experiments and Hydraulic Performance Improvements in a Treatment Pond. *Water* 9, 137.
- Shih S-S, Hong S-S, Chang T-J (2016) Flume Experiments for Optimizing the Hydraulic Performance of a Deep-Water Wetland Utilizing Emergent Vegetation and Obstructions. *Water* 8:265.
- Siobhan Fennessy M, Brueske CC, Mitsch WJ (1994) Sediment deposition patterns in restored freshwater wetlands using sediment traps. *Ecological Engineering* 3:409–428.
- SOeS (2015) Les pesticides dans l'eau. <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/246/0/respect-normes-pesticides-cours-deau.html>. Accessed 20 May 2016
- SOeS (2017) Présence des pesticides dans les eaux en 2014 et évolution depuis 2008. <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/246/0/presence-pesticides-eaux-2014-evolution-depuis-2008.html>. Accessed 23 Nov 2017
- Stehle, S., Elsaesser, D., Gregoire, C., Imfeld, G., Niehaus, E., Passeport, E., Payraudeau, S., Schäfer, R.B., Tournebize, J., Schulz, R., 2011. Pesticide Risk Mitigation by Vegetated Treatment Systems: A Meta-Analysis. *Journal of Environment Quality* 40, 1068.

- Stottmeister, U., Wießner, A., Kusch, P., Kappelmeyer, U., Kästner, M., Bederski, O., Müller, R.A., Moormann, H., 2003. Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment. *Biotechnology Advances* 22, 93–117.
- Su T-M, Yang S-C, Shih S-S, Lee H-Y (2009) Optimal design for hydraulic efficiency performance of free-water-surface constructed wetlands. *Ecological Engineering* 35:1200–1207.
- Sui Y, Thompson ML (2000) Phosphorus sorption, desorption, and buffering capacity in a biosolids-amended mollisol. *Soil Science Society of America Journal* 64:164–169.
- Thackston EL, Shields Jr. D, Schroeder PR (1987) Residence time distributions of shallow basins. *Journal of Environmental Engineering* 113:1319–1332
- Tournebize, J., Vincent, B., Chaumont, C., Gramaglia, C., Margoum, C., Molle, P., Carluer, N., Gril, J.J., 2011. Ecological services of artificial wetland for pesticide mitigation Socio-technical adaptation for watershed management through TRUSTEA project feedback. *ProcediaEnvironmental Sciences* 9, 183–190.
- Tournebize, J., Gramaglia, C., Birmant, F., Bouarfa, S., Chaumont, C., Vincent, B., 2012. Co-design of constructed wetlands to mitigate pesticide pollution in a drained catch-basin: a solution to improve groundwater quality. *Irrigation and Drainage* 61, 75–86.
- Tournebize, J., Passeport, E., Chaumont, C., Fesneau, C., Guenne, A., Vincent, B., 2013. Pesticide de-contamination of surface waters as a wetland ecosystem service in agricultural landscapes. *Ecological Engineering* 56, 51–59.
- Tournebize J, Chaumont C, Mander Ü (2017) Implications for constructed wetlands to mitigate nitrate and pesticide pollution in agricultural drained watersheds. *Ecological Engineering* 103:415–425.
- Trajanov, A., Kuzmanovski, V., Leprince, F., Real, B., Dutertre, A., Maillet-Mezeray, J., Džeroski, S., Debeljak, M., 2015. Estimating Drainage Periods for Agricultural Fields from Measured Data: Data-Mining Methodology and a Case Study (La Jaillière, France): Estimating drainage periods for agricultural fields from measured data. *Irrigation and Drainage* 64, 703–716.
- Truu M, Juhanson J, Truu J (2009) Microbial biomass, activity and community composition in constructed wetlands. *Science of The Total Environment* 407:3958–3971.
- Vallée R, Dousset S, Billet D, Benoit M (2014) Sorption of selected pesticides on soils, sediment and straw from a constructed agricultural drainage ditch or pond. *Environmental Science and Pollution Research* 21:4895–4905.
- Vallée R, Dousset S, Billet D (2015a) Water residence time and pesticide removal in pilot-scale wetlands. *Ecological Engineering* 85:76–84.
- Vallée, R., Dousset, S., Schott, F.-X., Pallez, C., Ortar, A., Cherrier, R., Munoz, J.-F., Benoît, M., 2015. Do constructed wetlands in grass strips reduce water contamination from drained fields? *Environmental Pollution* 207, 365–373.
- Vandermeeren, P., Baken, S., Vanderstukken, R., Diels, J., Springael, D., 2016. Impact of dry-wet and freeze-thaw events on pesticide mineralizing populations and their activity in wetland ecosystems: A microcosm study. *Chemosphere* 146, 85–93.
- Vereecken H (2005) Mobility and leaching of glyphosate: a review. *Pest Management Science* 61:1139–1151.

- Villholth KG, Jarvis NJ, Jacobsen OH, de Jonge H (2000) Field Investigations and Modeling of Particle-Facilitated Pesticide Transport in Macroporous Soil. *Journal of Environmental Quality* 29:1298–1309.
- Vymazal J (2011) Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: Five Decades of Experience †. *Environmental Science & Technology* 45:61–69.
- Vymazal J, Březinová T (2015) The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage: A review. *Environment International* 75:11–20.
- Vymazal J, Březinová TD (2018) Removal of nutrients, organics and suspended solids in vegetated agricultural drainage ditch. *Ecological Engineering* 118:97–103.
- Wahl, M.D., Brown, L.C., Soboyejo, A.O., Martin, J., Dong, B., 2010. Quantifying the hydraulic performance of treatment wetlands using the moment index. *Ecological Engineering* 36, 1691–1699.
- Walker A, Jurado-Exposito M (1998) Adsorption of isoproturon, diuron and metsulfuron-methyl in two soils at high soil:solution ratios. *Weed Research* 38:229–238.
- Wang, Yuhui, Song, X., Liao, W., Niu, R., Wang, W., Ding, Y., Wang, Yuan, Yan, D., 2014. Impacts of inlet–outlet configuration, flow rate and filter size on hydraulic behavior of quasi-2-dimensional horizontal constructed wetland: NaCl and dye tracer test. *Ecological Engineering* 69, 177–185.
- Ward LG (1985) The influence of wind waves and tidal currents on sediment resuspension in Middle Chesapeake Bay. *Geo-Marine Letters* 5:71–75.
- Werner TM, Kadlec RH (2000) Wetland residence time distribution modeling. *Ecological Engineering* 15:77–90
- Wilson, P.C., Lu, H., Lin, Y., 2011. Norflurazon and Simazine Removal from Surface Water Using a Constructed Wetland. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 87, 426–430.
- Wörman A, Kronnäs V (2005) Effect of pond shape and vegetation heterogeneity on flow and treatment performance of constructed wetlands. *Journal of Hydrology* 301:123–138.
- Xu, Z., Hu, X., Wu, M., Tang, T., Zhang, C., He, H., Yu, J., Lou, F., Wu, Y., Wang, Y., Chen, L., Zhao, H., Wang, Q., Cai, L., 2017. Fate of Fenhexamid in Water-Sediment Systems: Degradation Under Aerobic/Anaerobic Conditions and Bioaccumulation by Zebrafish (*Danio rerio*). *Water, Air, & Soil Pollution* 228.
- Ying G-G, Williams B (2000) Laboratory study on the interaction between herbicides and sediments in water systems. *Environmental pollution* 107:399–405.
- Zhang, Changpeng, Zhao, H., Ping, L., Cai, X., Wu, M., He, H., Zhang, Chunrong, Zhu, Y., Li, Z., 2013. Degradation of rizazole in water–sediment systems. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 48, 319–323.
- Zhang D, Gersberg RM, Ng WJ, Tan SK (2014) Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: A review. *Environmental Pollution* 184:620–639.
- Zhang X, Zhang M (2011) Modeling effectiveness of agricultural BMPs to reduce sediment load and organophosphate pesticides in surface runoff. *Science of The Total Environment* 409:1949–1958.
- Zounemat-Kermani M, Scholz M, Tondar M-M (2015) Hydrodynamic modelling of free water-surface constructed storm water wetlands using a finite volume technique. *Environmental Technology* 36:2532–2547.

ANNEXES

Liste des annexes

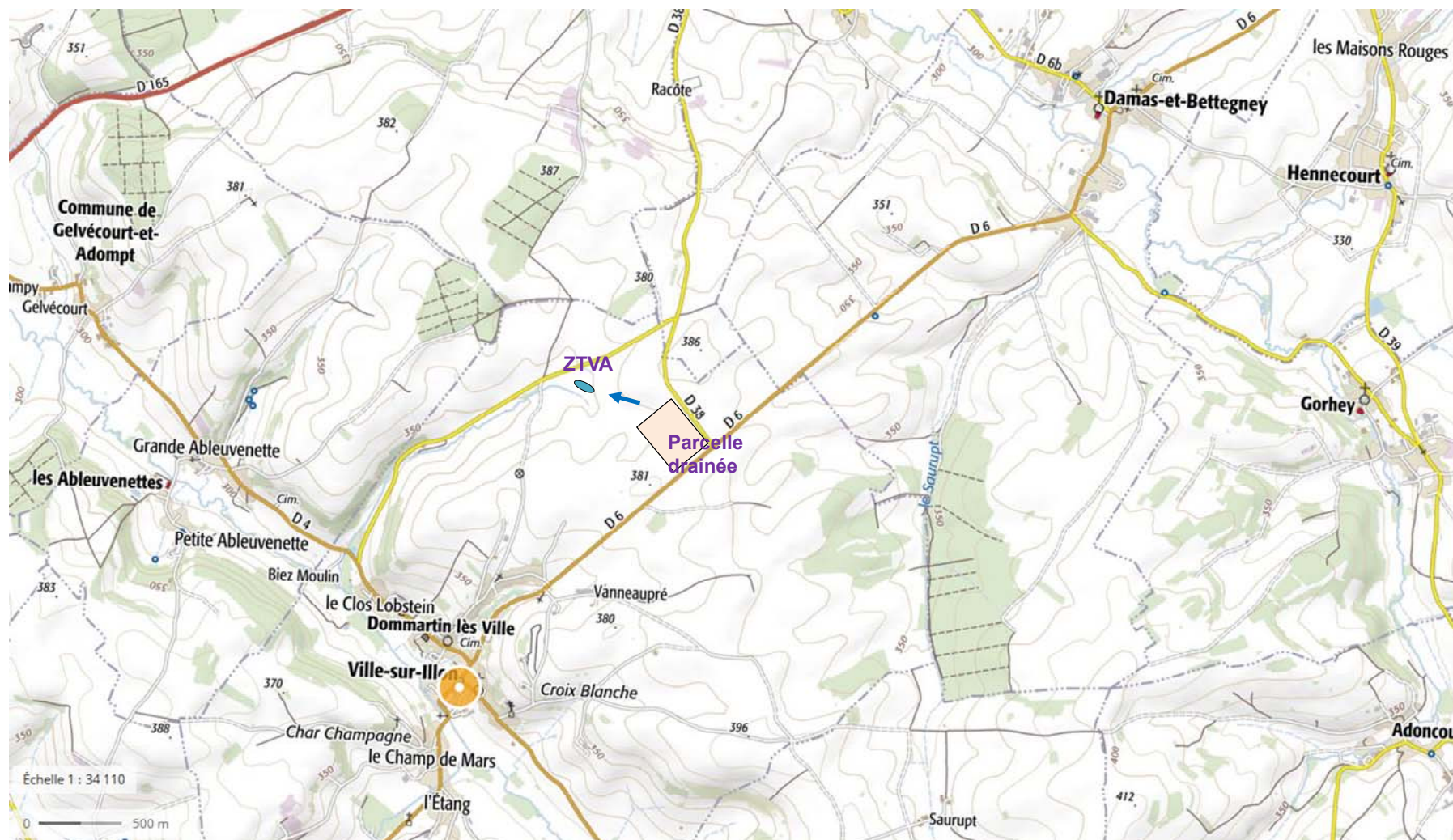
Annexe 1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des neuf ZTVA installées en Lorraine.	209
Annexe 2 : Localisation de la ZTVA de Ville-sur-Illon (mare) sur fond de carte IGN.....	210
Annexe 3 : Diversité floristique sur les 6 années de suivies du site de Ville-sur-Illon (relevés effectués en Mai-Juillet).....	211
Annexe 4 : Localisation de la ZTVA de Manoncourt-sur-Seille (fossé) sur fond de carte IGN.	212
Annexe 5 : Diversité floristique sur les 6 années de suivies du site de Manoncourt-sur-Seille (relevés effectués en Mai-Juillet).....	213
Annexe 6 : Liste des 67 pesticides et des 24 métabolites suivies sur le terrain pendant la thèse.	214
Annexe 7 : Matériel complémentaire de l'article "Is pesticide sorption by constructed wetland sediments governed by water level and water dynamics?"	215
Annexe 8 : Matériel complémentaire de l'article "Wetlands hydrodynamics and pesticide mitigation at pilot-scale"	221
Table A.1: Physico-chemical characteristics of soils and sediments used in the pilots.	221
Table A.2: Dimension characteristics of the pilots.....	221
Table A.3: Properties of the four pesticides: boscalid (BSC), cyproconazole (CYP), isoproturon (IPU) and dimethachlor (DMT) (Lewis et al. 2016).	221
Description of pesticides and ionic tracer analysis.....	222
Description of the QuECHERS method used to extract pesticides from sediments.	223
Table A.4: Characteristics of the analysed metabolites of isoproturon (IPU) and dimethachlor (DMT).	224
Detailed calculation of the hydraulic parameters.	225
Detailed calculation of dissipation and half-life of pesticides.....	226
Table A.5: Table of observations and qualitative variables used for statistical analysis.	227
Figure A.1: Flow dynamic of the ditch at high inflow rate (A) and low inflow rate (B). Flow dynamic of the pond at high inflow rate (C) and low inflow rate (D).....	228
Figure A.2: Details of the sum of metabolites exported in water during drainage at high flow rate (HF) and low flow rate (LF).....	230
Figure A.3: Classification tree obtained with the ascending hierarchical classification test.....	231
Figure A.4: Distribution of the 16 observations (A) and contribution of the variables (B) obtained from the MCA analysis.	231
Table A.6: DT ₅₀ dissipation values (days) of the four pesticides from the aqueous phase.	232
Figure A.5: Dissipation of DMT and IPU and appearance of their metabolites for the pond and the ditch during the 50 day stagnation phase.	232

Figure A.6: The detailed distribution of each produced DMT metabolite (17.5 % for the ditch and 35 % for the pond) during the 50 days of stagnation phase.....	233
Annexe 9 : Matériel complémentaire de l'article “ Influence of hydrodynamic on water pathway and spatial distribution of pesticides and metabolites concentration in Constructed Wetlands ”.....	234
Table A1: Details of interval sampling during tracer tests.....	234
Table A2: Limit of quantification (LOQ) of analyzed molecules in dissolved phase with <i>Ultra Performance Liquid Chromatography</i> (UPLC).	234
Description of the QuEChERS method used to extract pesticides from sediments.	235
Table A3: Limit of quantification (LOQ) of analyzed molecules in the sediment phase with a <i>multi-method based on liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry</i> (LCeESI-MS/MS).	236
Figure A1: Flow pathway in the pond 1 (left) and pond 3 (right) under various flow rate.	237
Figure A2: Flow pathway in the ditch for all sampling points under various flow rate.	238
Table A4: Characteristics of hydraulic and dissolved pesticide and TSS concentrations for each sampling dates under drainage period (7 samples for the pond and 2 samples for the ditch).	239
Figure A3: Quantity of total suspended solids at inlet and outlet of the CWs and settled inside the CWs for 2016 and 2017.....	240
Annexe 10 : Matériel complémentaire de l'article “Do hydrodynamic influence dissolved and particulate pesticide mitigation in constructed wetlands?.....	241
Table S1: Details of applied pesticides on drained plots for 2014/2015 (2015), 2015/2016 (2016) and 2016/2017 (2017).	241
Description of the QuEChERS method used to extract pesticides from sediments.	242
Table S2: Distribution of particle size classes given by the granulometer (Helos, Sympatec GmbH).	243
Table S3: List of the 67 pesticides and the 24 metabolites analyzed.	244
Table S4: Climatology and hydrology corresponding to each drainage period, for both CW.	245
Figure S1: Details of the duration (days) and the total drained volume (m ³) of each drainage event for the pond and the ditch, and for the three hydrological years: 2014/2015 (2015), 2015/2016 (2016) and 2016/2017 (2017).	246
Table S5: List of all detected pesticides in drainage water.	247
Figure S2: Pesticides clustering in 6 groups according to their main properties (Koc, DT _{50-soil} and solubility).	248
Table S6: List of pesticides quantified, detected or not detected in the sediments.	249
Table S7: Climatology and hydraulic characteristics of each hydrologic phase composing an event (HF and LF phases).....	250

Annexe 1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des neuf ZTVA installées en Lorraine.

Site	Type	Dimensions ZTVA	Surface parcelle drainée (ha)	Ratio Aire ZTVA / Surface drainée (%)	Rotation des cultures	Année de mise en service	Saisons de suivi des eaux de drainage
Avillers-Ste-Croix	Fossé	100 m ² 25 m (L) x 4 m (l)	11	0.09	colza / blé / orge	2011	2011/2012 2012/2013 2013/2014 2014/2015 2015/2016 2016/2017
Broussey-en-Woevre	Fossé	70 m ² 20 m (L) x 3 m (l)	6	0.12	colza / blé / maïs OU colza / blé / escourgeon	2010	2011/2012 2012/2013 2013/2014
Domprix	Fossé	90 m ² 26 m (L) * 3 m (l)	4,5	0.20	blé / orge/ colza / maïs	2011	2011/2012 2012/2013 2013/2014
Haroué	Mare	300 m ² 30 m (L) x 10 m (l)	35	0.09	-	2011	2013/2014 2014/2015 2015/2016 2016/2017
Jallaucourt	Fossé + botte de paille	32 m ² 8 m (L) x 4 m (l)	5	0.06	colza / blé / orge	2011	2011/2012 2012/2013 2013/2014
La bouzule	Mare	300 m ² 30 m (L) x 10 m (l)	5,5	0.55	maïs / blé	2011	2013/2014 2014/2015 2015/2016 2016/2017
Manoncourt-sur-Seille	Fossé	100 m ² 75 m (L) x 0,9 m (l) + élargissement 12 m (L) x 4 m (l)	10	0.10	colza / blé / maïs / blé	2010	2011/2012 2012/2013 2013/2014 2014/2015 2015/2016 2016/2017
Ollainville	Mare triangulaire	60 m ² 12,4 m (L) x 5,4 m (l) x 3,3 m (l)	9	0.07	colza / blé / orge	2010	2011/2012 2012/2013 2013/2014
Ville-sur-Ilion	Mare	215 m ² 47 m (L) x 4,5 m (l)	8	0.27	colza / blé / orge	2011	2011/2012 2012/2013 2013/2014 2014/2015 2015/2016 2016/2017

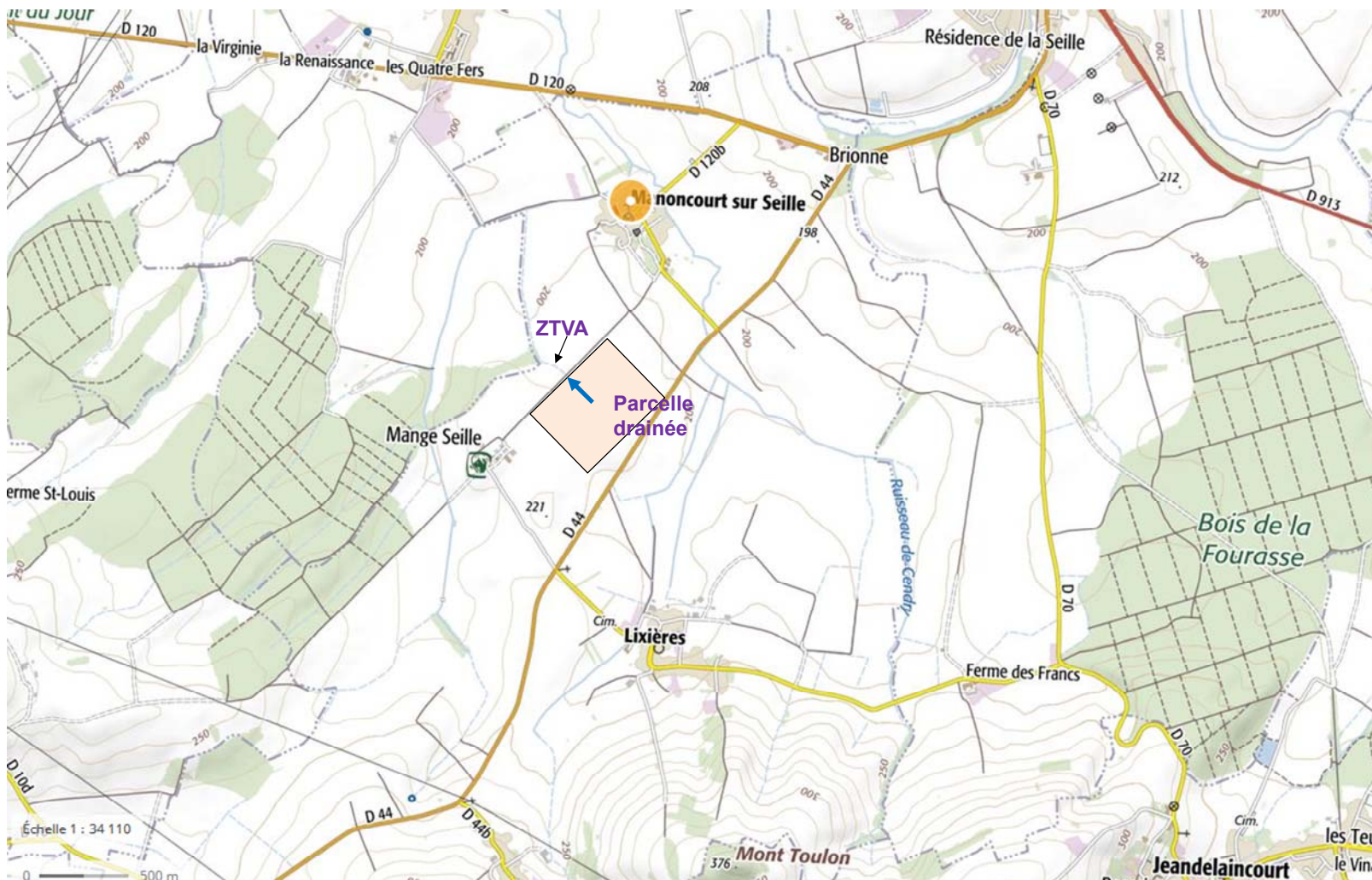
Annexe 2 : Localisation de la ZTVA de Ville-sur-Illon (mare) sur fond de carte IGN.



Annexe 3 : Diversité floristique sur les 6 années de suivies du site de Ville-sur-Ilion (relevés effectués en Mai-Juillet).

Nom de l'espèce	2011/2012	2012/2013	2013/2014	2014/2015	2015/2016	2016/2017	Nombre d'années identifiées
<i>Alnus glutinosa</i>						X	1
<i>Agrostis stolonifera</i>		X	X				2
<i>Alopecurus myosuroides</i>						X	1
<i>Anagallis aquatica</i>				X			1
<i>Barbarea Vulgaris</i>				X			1
<i>Callitriche platycarpa</i>	X						1
<i>Carex acutiformis</i>		X	X				2
<i>Carex flacca</i>		X	X				2
<i>Carex hirta</i>						X	1
<i>Carex spicata</i>						X	1
<i>Carex sp.</i>					X	X	2
<i>Cirsium arvense</i>					X	X	2
<i>Cirsium oleraceum</i>				X			1
<i>Cirsium vulgare</i>					X	X	2
<i>Cornus sanguinea</i>						X	1
<i>Dipsacus fullonum</i>					X	X	2
<i>Eleocharis palustris</i>	X	X	X				3
<i>Epilobium hirsutum</i>				X	X	X	3
<i>Epilobium sp.</i>			X				1
<i>Epilobium tetrapterum</i>	X						1
<i>Equisetum arvense</i>		X	X	X		X	4
<i>Filipendula ulmaria</i>						X	1
<i>Galeopsis tetrahit</i>			X				1
<i>Galium palustre</i>			X				1
<i>Glyceria fluitans</i>	X						1
<i>Glyceria notata</i>		X					1
<i>Humulus lupulus</i>		X					1
<i>Hypericum tetrapterum</i>				X		X	2
<i>Hypericum hirsutum</i>	X	X	X				3
<i>Iris pseudacorus</i>						X	1
<i>Juncus articulatus</i>	X			X			2
<i>Juncus conglomeratus</i>		X	X	X		X	4
<i>Juncus effusus</i>	X	X	X	X	X		5
<i>Juncus inflexus/glaucus</i>				X	X	X	3
<i>Lapsana communis</i>		X	X				2
<i>Lotus uliginosus</i>			X				1
<i>Lythrum salicaria</i>						X	1
<i>Phalaris arundinacea</i>		X					1
<i>Phleum pratense</i>			X				1
<i>Poa trivialis</i>				X			1
<i>Ranunculus flamula</i>	X	X	X				3
<i>Ranunculus repens</i>			X				1
<i>Rumex conglomeratus</i>		X	X				2
<i>Rumex crispus</i>				X			1
<i>Rumex sp.</i>		X					1
<i>Salix alba</i>		X	X				2
<i>Salix aurita</i>						X	1
<i>Salix caprea</i>				X	X	X	3
<i>Salix cinerea</i>	X			X		X	3
<i>Salix fragilis</i>						X	1
<i>Salix viminalis</i>						X	1
<i>Scirpus lacustris</i>		X					1
<i>Scrophularia nodosa</i>	X	X	X				3
<i>Senecio aquaticus</i>						X	1
<i>Sparganium erectum</i>						X	1
<i>Tussilago farfara</i>	X		X				2
<i>Typha angustifolia</i>		X	X	X	X	X	5
<i>Typha latifolia</i>				X	X	X	3
<i>Valeriana officinalis</i>						X	1
<i>Valeriana procurrens</i>		X	X				2
<i>Veronica anagallis aquatica</i>	X	X					2
<i>Veronica beccabunga</i>				X	X	X	3
<i>Vicia tetrasperma</i>						X	1
Nombre d'espèces différentes (63 recensées sur les 6 années de suivies)	12	21	22	17	11	29	

Annexe 4 : Localisation de la ZTVA de Manoncourt-sur-Seille (fossé) sur fond de carte IGN.



Annexe 5 : Diversité floristique sur les 6 années de suivies du site de Manoncourt-sur-Seille (relevés effectués en Mai-Juillet).

Nom de l'espèce	2011/2012	2012/2013	2013/2014	2014/2015	2015/2016	2016/2017	Nombre d'années identifiées
<i>Agrimonia repens</i>			X				1
<i>Agrostis stolonifera</i>				X			1
<i>Angelica sylvestris</i>					X		1
<i>Calystegia sepium</i>					X	X	2
<i>Campanula rapunculosa</i>				X		X	2
<i>Circus stigmaticus</i>						X	1
<i>Cirsium arvense</i>		X	X		X		3
<i>Cirsium palustre</i>		X	X				2
<i>Convolvulus arvensis</i>						X	1
<i>Cornus sanguinea</i>					X	X	2
<i>Cyperus fuscus</i>		X	X				2
<i>Dactylis glomerata</i>		X	X				2
<i>Deschampsia cespitosa</i>				X	X	X	3
<i>Eleocharis palustris</i>	X	X	X				3
<i>Epilobium hirsutum</i>				X		X	2
<i>Epilobium sp.</i>		X	X				2
<i>Epilobium tetragonum</i>				X	X	X	3
<i>Equisetum palustre</i>		X	X				2
<i>Fraxinus excelsior</i>					X	X	2
<i>Galeopsis tetrahit</i>		X	X				2
<i>Galium mollugo</i>				X	X	X	3
<i>Geranium dissectum</i>						X	1
<i>Glyceria notata</i>		X					1
<i>Holcus lanatus</i>				X		X	2
<i>Hypericum</i>					X		1
<i>Juncus articulatus</i>	X	X	X				3
<i>Juncus conglomeratus</i>		X	X			X	3
<i>Juncus effusus</i>	X	X	X	X	X	X	6
<i>Juncus inflexus/glaucus</i>					X	X	2
<i>Lemna minor</i>		X	X				2
<i>Linaria vulgaris</i>						X	1
<i>Lotus pedunculatus</i>				X	X	X	3
<i>Lythrum salicaria</i>				X			1
<i>Malva moschata</i>						X	1
<i>Phalaris arundinacea</i>		X					1
<i>Potamogeton pectinatus</i>		X	X				2
<i>Quercus robur</i>				X	X	X	3
<i>Ranunculus flamula</i>	X	X	X				3
<i>Ranunculus repens</i>				X			1
<i>Rosa canina</i>					X	X	1
<i>Rubus caesius</i>					X	X	2
<i>Rubus sp.</i>				X			1
<i>Rubus série coryliopholii</i>					X		1
<i>Rumex conglomeratus</i>			X		X		2
<i>Rumex crispus</i>				X			1
<i>Rumex hydrolythum</i>		X				X	2
<i>Rumex sp.</i>		X	X				2
<i>Salix alba</i>		X	X				2
<i>Salix aurita</i>						X	1
<i>Salix caprea</i>		X	X	X			3
<i>Salix cinerea</i>	X				X		2
<i>Salix fragilis</i>				X	X		2
<i>Senecio erucifolius</i>					X		1
<i>Senecio jacobaea</i>						X	1
<i>Trifolium medium</i>						X	1
<i>Urtica dioica</i>						X	1
<i>Vicia hirsuta</i>						X	1
<i>Vicia tetrasperma</i>						X	1
Nombre d'espèces différentes (58 recensées sur les 6 années de suivies)	5	20	19	16	17	28	

Annexe 6 : Liste des 67 pesticides et des 24 métabolites suivies sur le terrain pendant la thèse.

Pesticides	Type	Analyse	LOQ (ng/L)	Pesticides	Type	Analyse	LOQ (ng/L)	Métabolites	Molécule parent	Analyse	LOQ (ng/L)
2,4 MCPA	Herbicide	ANSES	10	Flurtamone	Herbicide	ANSES	4	Acetochlore OXA	Acetochlore	BRGM	20
Acétochlore	Herbicide	ANSES	10	Glyphosate	Herbicide	ANSES	100	Acetochlore ESA	Acetochlore	BRGM	20
Amidosulfuron	Herbicide	ANSES	10	Isoproturon	Herbicide	ANSES	4	Alachlore OXA	Alachlore	BRGM	20
Atrazine	Herbicide	ANSES	4	Isoxaflutole	Herbicide	ANSES	20	Alachlore ESA	Alachlore	BRGM	20
Azoxystrobine	Fongicide	ANSES	4	Krésoxim-methyl	Fongicide	ANSES	40	2-Hydroxy-Atrazine	Atrazine	ANSES	20
Bénoxacor	Herbicide	ANSES	10	Mecoprop (MCPP)	Herbicide	ANSES	10	Déisopropyl-Atrazine (DEA)	Atrazine	ANSES	4
Bentazone	Herbicide	ANSES	10	Mésosulfuron-méthyl	Herbicide	ANSES	10	Deséthyl-Atrazine (DIA)	Atrazine	ANSES	10
Bixafen	Fongicide	ANSES	10	Mésotrione	Herbicide	ANSES	20	Dimetachlore OXA	Dimetachlore	BRGM	10
Boscalide	Fongicide	ANSES	4	Métazachlore	Herbicide	ANSES	4	Dimetachlore ESA	Dimetachlore	BRGM	10
Bromoxynil	Herbicide	ANSES	20	Metconazole	Fongicide	ANSES	4	CGA 39981	Dimetachlore	BRGM	10
Carbendazime	Fongicide	ANSES	4	Méthiocarbe (Mercaptodiméthur)	Insecticide	ANSES	4	CGA 42443	Dimetachlore	BRGM	10
Chloridazone (Pyrazon)	Herbicide	ANSES	10	Métolachlore	Herbicide	ANSES	4	CGA-369873	Dimetachlore	BRGM	10
Chlorpyrifos-ethyl	Insecticide	ANSES	10	Metsulfuron-methyl	Herbicide	ANSES	10	CGA 373464	Dimetachlore	BRGM	10
Chlortoluron	Herbicide	ANSES	4	Napropamide	Herbicide	ANSES	4	SYN 530561	Dimetachlore	BRGM	10
Cléthodime	Herbicide	ANSES	40	Nicosulfuron	Herbicide	ANSES	10	SYN 528702	Dimetachlore	BRGM	35
Clodinafop-propargyl	Herbicide	ANSES	100	Pendiméthaline	Herbicide	ANSES	10	Dimethenamide OXA	Dimethenamide-P	BRGM	20
Clomazone	Herbicide	ANSES	4	Picoxystrobine	Fongicide	ANSES	4	Dimethenamide ESA	Dimethenamide-P	BRGM	20
Clopyralid	Herbicide	ANSES	100	Prochloraze	Fongicide	ANSES	4	AMPA	Glyphosate	ANSES	25
Cyproconazole	Fongicide	ANSES	4	Procymidone	Fongicide	ANSES	40	Isoproturon 2CH3	Isoproturon	BRGM	20
Cyprodinil	Fongicide	ANSES	10	Prohexadione-calcium	Regulateur de croissance	ANSES	0	Isoproturon 1CH3	Isoproturon	BRGM	10
Dicamba	Herbicide	ANSES	100	Propiconazole	Fongicide	ANSES	4	Metazachlore OXA	Metazachlore	BRGM	35
Dichloropropane	Herbicide	ANSES	20	Propoxy-carbazone-sodium	Herbicide	ANSES	40	Metazachlore ESA	Metazachlore	BRGM	20
Diffufenicanil	Herbicide	ANSES	10	Propyzamide	Herbicide	ANSES	10	Metolachlore OXA	Metolachlore	BRGM	20
Dimétachlore	Herbicide	ANSES	4	Prosulfocarbe	Herbicide	ANSES	4	Metolachlore ESA	Metolachlore	BRGM	20
Diméthénamide-P	Herbicide	ANSES	4	Prosulfuron	Herbicide	ANSES	4				
Dinosébe	Herbicide	ANSES	10	Prothioconazole	Fongicide	ANSES	40				
Diuron	Herbicide	ANSES	4	Pyraclostrobine	Fongicide	ANSES	4				
Epoxyconazole	Fongicide	ANSES	10	Quinméac	Herbicide	ANSES	4				
Fenpropidine	Fongicide	ANSES	4	Spiroxamine	Fongicide	ANSES	4				
Florasulame	Herbicide	ANSES	10	Tébuconazole	Fongicide	ANSES	4				
Flufénacet (Fluthiamide)	Herbicide	ANSES	4	Thifensulfuron-methyl	Herbicide	ANSES	20				
Fluoxastrobine	Fongicide	ANSES	10	Triallate	Herbicide	ANSES	10				
Fluquinconazole	Fongicide	ANSES	10	Tritosulfuron	Herbicide	ANSES	10				
Fluoxypyry	Herbicide	ANSES	20								

Légende	
Herbicide	
Fongicide	
Insecticide	
Regulateur de croissance	

Annexe 7 : Matériel complémentaire de l'article "Is pesticide sorption by constructed wetland sediments governed by water level and water dynamics?"

Les tables et figures de ce matériel complémentaire sont identifiés avec une étiquette EMC. signifiant Elément du Matériel Complémentaire suivi de la numérotation.

EMC. 1: Sorption kinetics characteristics for the four pesticides studied (boscalid: BSC, cyproconazole: CYP, isoproturon: IPU and dimethachlor: DMT) and the four conditions tested for Ville-sur-Ilion: time equilibrium (t_{eq}) and equilibrium percentage (P_{eq}).

P_{eq} adsorption (at equilibrium) is in % of the initial amount applied (4 mg.L^{-1}), and P_{eq} desorption (at equilibrium) is in % of amount adsorbed at equilibrium.

		Adsorption				Desorption			
		BSC	CYP	IPU	DMT	BSC	CYP	IPU	DMT
t_{eq} (h)	ratio 1/1 - shaking	24	24	48	48	24	8	24	24
	ratio 1/1 - no shaking	48	96	72	96	24	8	48	48
	ratio 1/5 - shaking	96	96	72	> 120	2	8	8	8
	ratio 1/5 - no shaking	96	96	48	72	8	24	72	72
P_{eq} (%)	ratio 1/1 - shaking	$85 \pm 0.3 \text{ a}$ (a)	$70 \pm 1.1 \text{ b}$ (b)	$61 \pm 0.5 \text{ a}$ (c)	$61 \pm 0.3 \text{ a}$ (c)	$5 \pm 0.2 \text{ a}$ (c)	$9 \pm 0.7 \text{ a}$ (bc)	$23 \pm 0.4 \text{ c}$ (a)	$19 \pm 0.4 \text{ b}$ (ab)
	ratio 1/1 - no shaking	$86 \pm 0.1 \text{ a}$ (a)	$80 \pm 0.6 \text{ a}$ (a)	$65 \pm 0.1 \text{ a}$ (b)	$67 \pm 0.5 \text{ a}$ (b)	$5 \pm 0.1 \text{ a}$ (b)	$9 \pm 0.2 \text{ a}$ (b)	$27 \pm 0.3 \text{ c}$ (a)	$21 \pm 0.3 \text{ b}$ (a)
	ratio 1/5 - shaking	$58 \pm 1.0 \text{ b}$ (a)	$36 \pm 1.2 \text{ c}$ (b)	$21 \pm 0.8 \text{ b}$ (c)	$29 \pm 0.4 \text{ b}$ (c)	$7 \pm 0.5 \text{ a}$ (c)	$20 \pm 1.9 \text{ a}$ (b)	$43 \pm 4.4 \text{ b}$ (a)	$39 \pm 4.4 \text{ a}$ (a)
	ratio 1/5 - no shaking	$35 \pm 1.5 \text{ c}$ (a)	$28 \pm 1.4 \text{ d}$ (a)	$12 \pm 1.8 \text{ c}$ (b)	$15 \pm 2.3 \text{ c}$ (b)	$11 \pm 0.2 \text{ a}$ (b)	$20 \pm 0.3 \text{ a}$ (b)	$56 \pm 0.6 \text{ a}$ (a)	$45 \pm 0.2 \text{ a}$ (a)

Letters in bold shown significative differences between the four conditions studied for the same molecule (comparison in column).

Letters in parenthesis shown significative differences between the four molecules for the same condition studied (comparison in line).

Statistics were performed with ANOVA following with a Tukey HSD post-hoc test with a degree of significance of $\alpha = 0,05$.

EMC. 2: Adsorption coefficients (K_f^{ads} in $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$) obtained for the four pesticides studied (boscalid: BSC, cyproconazole: CYP, isoproturon: IPU and dimethachlor: DMT) and the four conditions tested for Ville-sur-Ilion.

		K_f^{ads}	$1/n^{\text{ads}}$	R^2
BSC	ratio 1/1 - shaking	14.3 ± 3.3	1.13 ± 0.17	0.9
	ratio 1/1 - no shaking	11.0 ± 1.2	1.20 ± 0.11	0.97
	ratio 1/5 - shaking	6.3 ± 0.1	0.80 ± 0.03	0.99
	ratio 1/5 - no shaking	2.9 ± 0.2	0.87 ± 0.09	0.96
CYP	ratio 1/1 - shaking	6.1 ± 0.6	1.23 ± 0.15	0.94
	ratio 1/1 - no shaking	8.4 ± 0.7	1.72 ± 0.14	0.98
	ratio 1/5 - shaking	2.2 ± 0.1	0.64 ± 0.06	0.95
	ratio 1/5 - no shaking	1.8 ± 0.2	0.74 ± 0.09	0.97
IPU	ratio 1/1 - shaking	2.4 ± 0.0	0.94 ± 0.03	1,00
	ratio 1/1 - no shaking	2.0 ± 0.0	1.01 ± 0.02	1.00
	ratio 1/5 - shaking	1.7 ± 0.1	0.92 ± 0.05	0.99
	ratio 1/5 - no shaking	0.8 ± 0.0	0.85 ± 0.04	0.99
DMT	ratio 1/1 - shaking	2.8 ± 0.1	0.80 ± 0.04	0.99
	ratio 1/1 - no shaking	2.1 ± 0.0	0.73 ± 0.02	1.00
	ratio 1/5 - shaking	1.8 ± 0.1	0.92 ± 0.06	0.98
	ratio 1/5 - no shaking	0.9 ± 0.0	0.61 ± 0.04	0.98

Letters in bold shown significant differences between the four conditions studied for the same molecule (comparison in column).

Statistics were performed with ANOVA following with a Tukey HSD post-hoc test with a degree of significance of $\alpha = 0,05$.

EMC. 3: Values of the Freundlich desorption isotherm parameters K_f^{des} ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$) and $1/n_{\text{des}}$ for the four pesticides studied (boscalid: BSC, cyproconazole: CYP, isoproturon: IPU and dimethachlor: DMT) and the four conditions tested at a $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ initial concentration for Ville-sur-Illon. Initial adsorbed amount was determined at equilibrium (96 h) and expressed in mg of pesticide adsorbed per kg of sediment. Total desorbed amount was determined after three successive steps of desorption and expressed in mg of pesticide desorbed per kg of sediment. Total desorbed percentage was expressed in % of amount adsorbed at equilibrium (96 h) and determined after three successive steps of desorption.

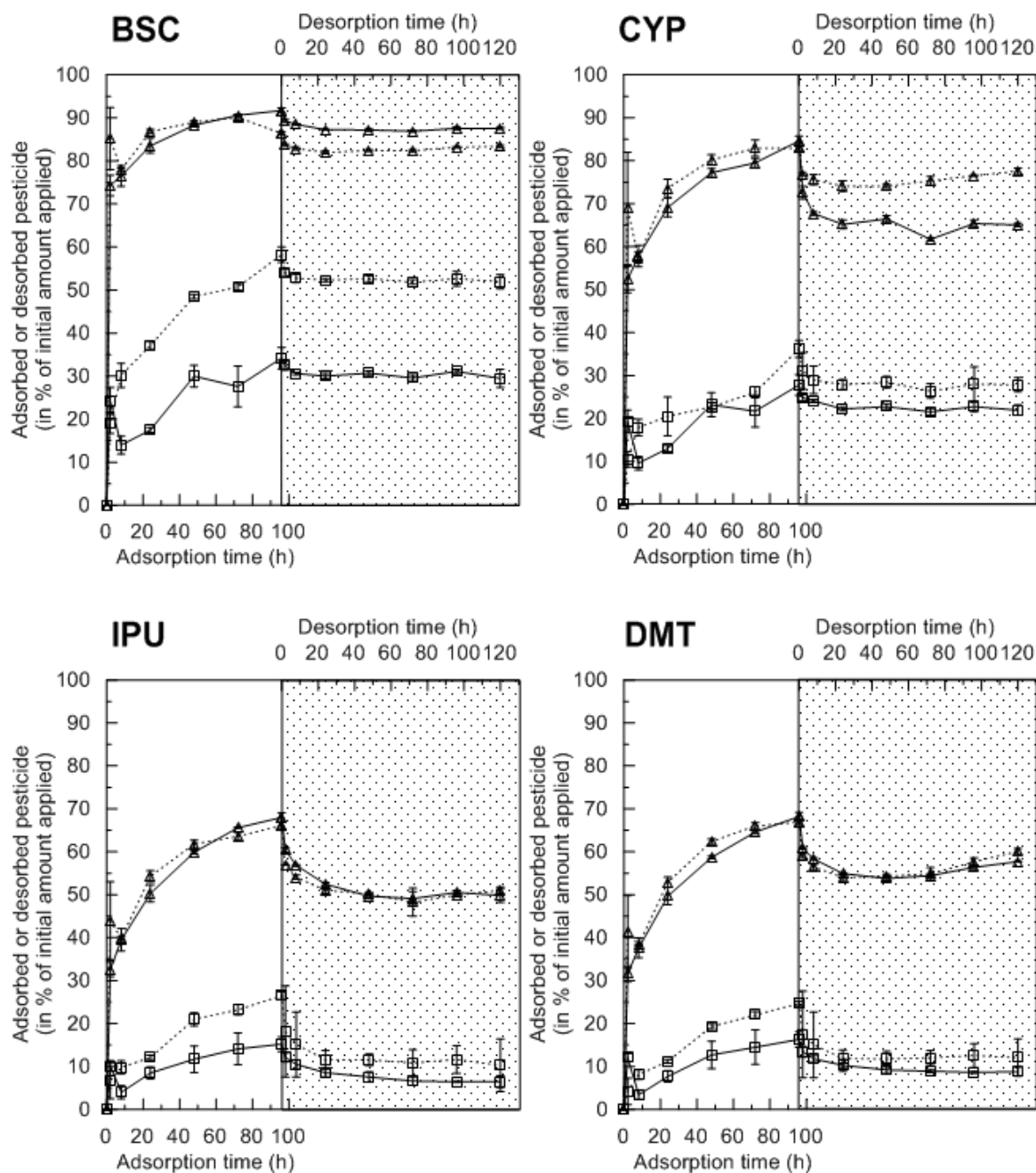
		K_f^{des}	$1/n_{\text{des}}$	R^2	Initial adsorbed amount ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Total desorbed amount ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Total desorbed percentage	H
BSC	ratio 1/1 - shaking	1.16 ± 0.04	0.06 ± 0.01	0.80	0.99 ± 0.008	0.01 ± 0.000	9 ± 0 b	0.05 a
	ratio 1/1 - no shaking	1.10 ± 0.01	0.05 ± 0.00	0.96	0.98 ± 0.001	0.09 ± 0.001	9 ± 0 b	0.04 a
	ratio 1/5 - shaking	2.95 ± 0.04	0.05 ± 0.01	0.93	2.80 ± 0.029	0.46 ± 0.015	16 ± 1 a	0.06 a
	ratio 1/5 - no shaking	1.81 ± 0.14	0.02 ± 0.02	0.12	1.79 ± 0.169	0.17 ± 0.009	10 ± 1 b	0.02 a
CYP	ratio 1/1 - shaking	1.14 ± 0.05	0.09 ± 0.02	0.78	0.98 ± 0.021	0.15 ± 0.004	15 ± 1 b	0.07 b
	ratio 1/1 - no shaking	0.97 ± 0.02	0.06 ± 0.01	0.92	0.89 ± 0.012	0.13 ± 0.001	14 ± 0 b	0.03 b
	ratio 1/5 - shaking	1.84 ± 0.10	0.12 ± 0.02	0.72	1.74 ± 0.144	0.62 ± 0.013	35 ± 1 a	0.19 a
	ratio 1/5 - no shaking	1.58 ± 0.06	0.04 ± 0.01	0.60	1.56 ± 0.083	0.23 ± 0.004	15 ± 0 b	0.05 b
IPU	ratio 1/1 - shaking	1.29 ± 0.07	0.36 ± 0.03	0.94	0.84 ± 0.019	0.34 ± 0.003	40 ± 1 b	0.38 a
	ratio 1/1 - no shaking	1.07 ± 0.04	0.35 ± 0.02	0.96	0.77 ± 0.003	0.35 ± 0.012	46 ± 1 b	0.35 a
	ratio 1/5 - shaking	1.46 ± 0.06	0.28 ± 0.02	0.95	1.31 ± 0.013	0.81 ± 0.027	62 ± 2 a	0.29 b
	ratio 1/5 - no shaking	0.70 ± 0.03	0.27 ± 0.02	0.96	0.66 ± 0.018	0.42 ± 0.018	64 ± 2 a	0.32 b
DMT	ratio 1/1 - shaking	1.11 ± 0.09	0.21 ± 0.03	0.79	0.83 ± 0.030	0.24 ± 0.003	29 ± 1 c	0.26 b
	ratio 1/1 - no shaking	1.07 ± 0.04	0.23 ± 0.02	0.94	0.80 ± 0.007	0.26 ± 0.002	33 ± 0 c	0.31 a
	ratio 1/5 - shaking	1.38 ± 0.08	0.21 ± 0.03	0.85	1.28 ± 0.009	0.68 ± 0.060	53 ± 5 a	0.23 b
	ratio 1/5 - no shaking	0.83 ± 0.02	0.15 ± 0.01	0.95	0.80 ± 0.022	0.35 ± 0.009	43 ± 1 b	0.25 b

Letters in bold shown significative differences between the four conditions studied for the same molecule.

Statistics were performed with ANOVA following by a Tukey HSD post-hoc test with a degree of significance of $\alpha = 0,05$ (% des) and $\alpha = 0,001$ (H).

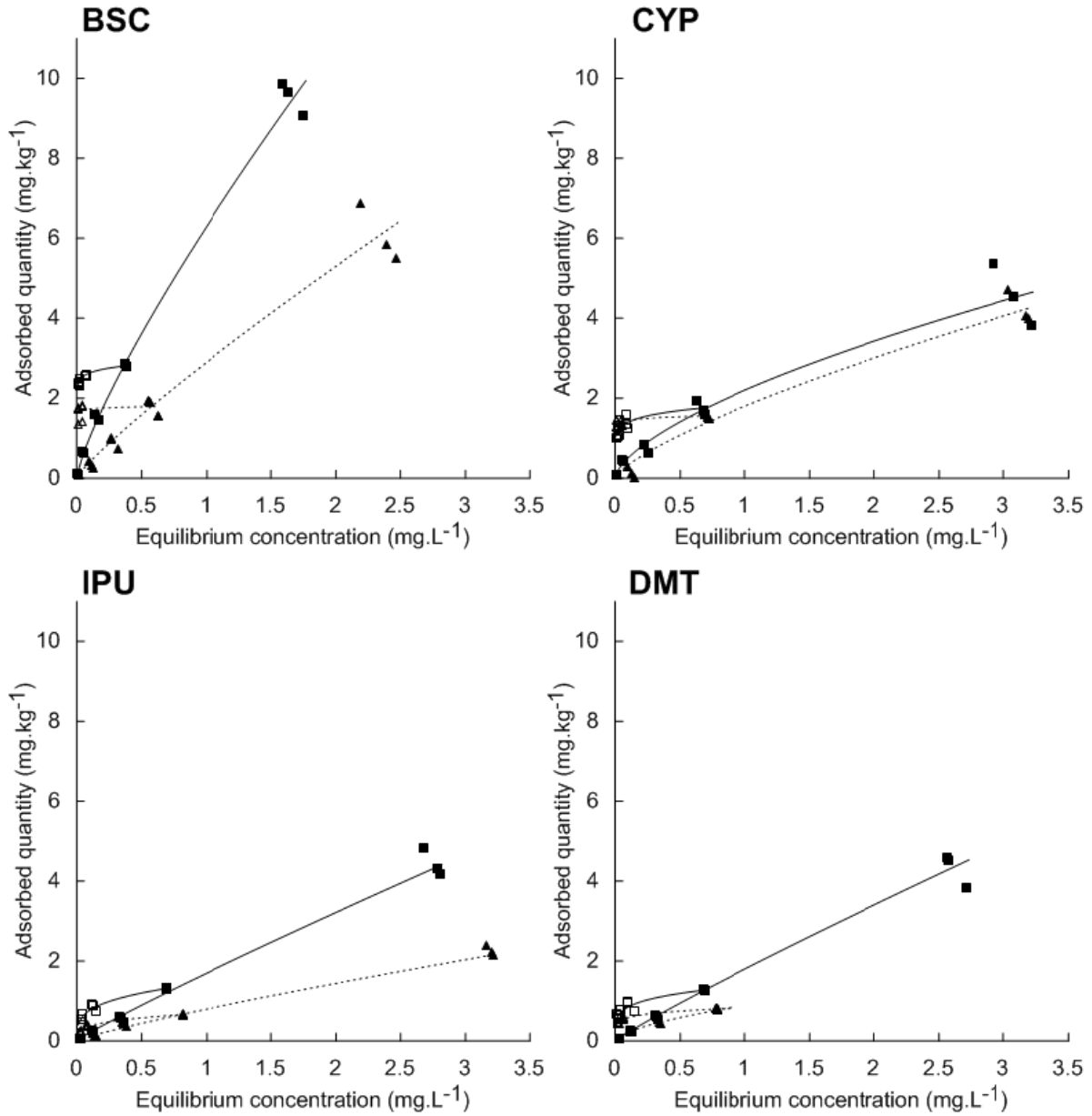
EMC. 4: Effect of the solid/liquid ratio and the agitation speed on the boscalid (BSC), cyproconazole (CYP), isoproturon (IPU), and dimethachlor (DMT) sorbed percentage for Ville-sur-Illon.

Data points represent means, and error bars indicate the standard errors of the triplicate samples. Triangles represent the 1/1 ratio and squares the 1/5 ratio. Dashed lines represent the gentle horizontal agitation condition and solid lines represent the no agitation condition. The desorbed percentage was determined from the amount adsorbed at 96 h (pseudo equilibrium time).



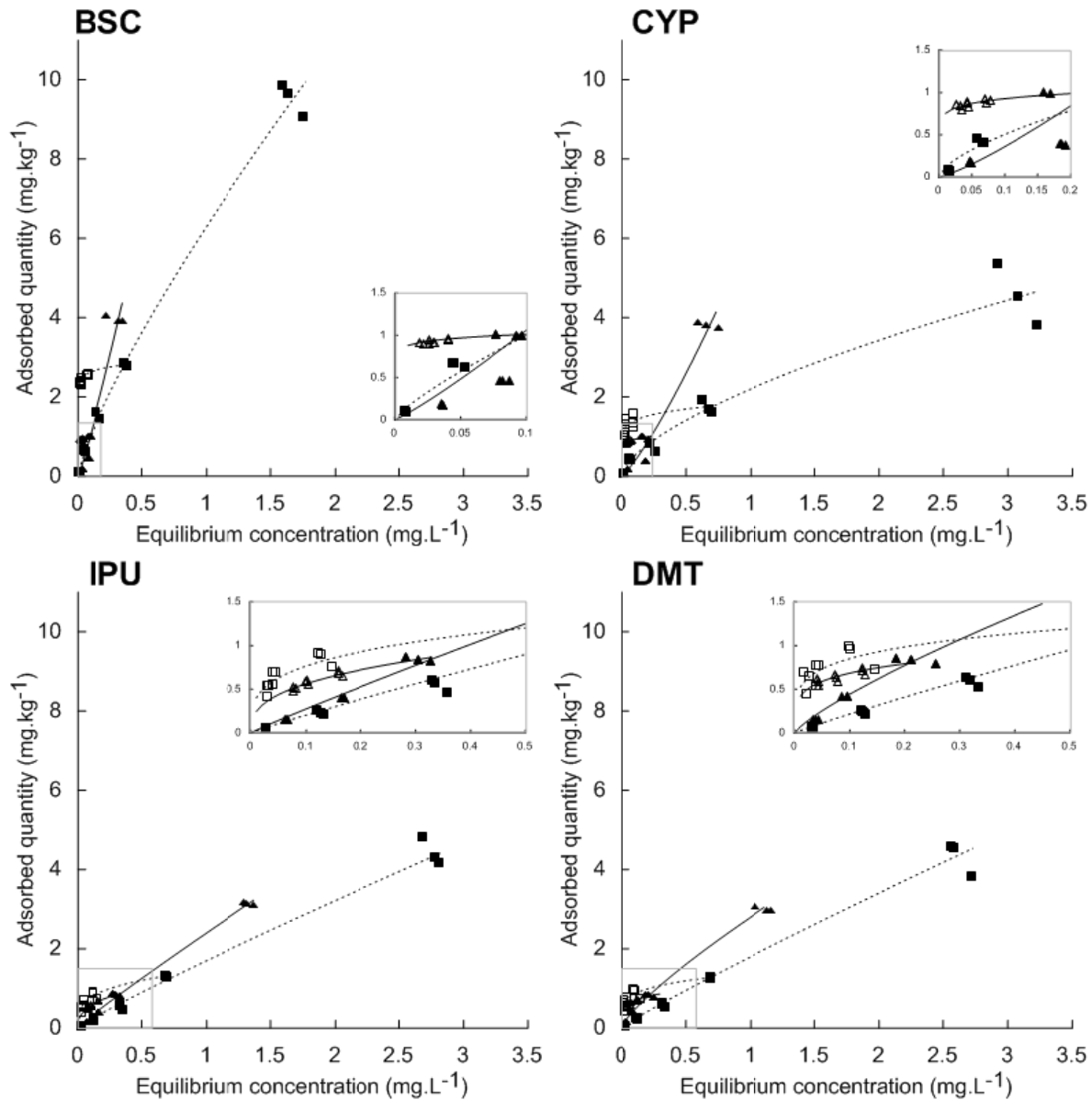
EMC. 5: Agitation effect on sorption isotherms of boscalid (BSC), cyproconazole (CYP), isoproturon (IPU), and dimethachlor (DMT) for the 1/5 ratio for Ville-sur-Illon.

Adsorption isotherms (full symbols) fitted with the Freundlich model and desorption isotherms (empty symbols) fitted with the Freundlich model for horizontal agitation (solid lines, squares) and no agitation (dashed lines, triangles). Desorption isotherms from a 1 mg.L⁻¹ initial concentration.



EMC. 6: Solid/liquid ratio effect on sorption isotherms of boscalid (BSC), cyproconazole (CYP), isoprotruron (IPU), and dimethachlor (DMT) for the gentle horizontal agitation condition for Ville-sur-Illon.

Adsorption isotherms (full symbols) fitted with the Freundlich model and desorption isotherms (empty symbols) fitted with the Freundlich model for the 1/1 ratio (solid lines) and the 1/5 ratio (dashed lines). Square in the upper or bottom right is a zoom on the desorption isotherm determined from a 1 mg.L^{-1} initial concentration.



Annexe 8 : Matériel complémentaire de l'article "Wetlands hydrodynamics and pesticide mitigation at pilot-scale"

Table A.1: Physico-chemical characteristics of soils and sediments used in the pilots.

	Clay	Silt	Sand	pH _{H2O}	Organic carbon	Total nitrogen	Total iron	Total calcareous	CEC	Specific surface
	g.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹		g.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	g.100 g ⁻¹	g.kg ⁻¹	cmol*.kg ⁻¹	m ² .g ⁻¹
SOIL-Ditch	352	508	140	6.7	12.9	1.07	6.4	<1	15.0	35.5
SOIL-Pond	429	533	38	7.9	17.3	1.85	4.1	<1	25.8	36.3
SEDIMENT-Ditch	405	519	76	6.7	25.5	2.15	5.0	<1	20.4	27.8
SEDIMENT-Pond	383	569	48	7.9	30.9	2.95	4.2	49	28.1	31.5

Table A.2: Dimension characteristics of the pilots.

Type of CW	Entity	Length (cm)	Width (cm)	Area (cm ²)	Length-to-width ratio
Ditch	Channel	225	2.5	562	
	Enlargement	25	6.5	163	
	Total	225	4.5^a	725^b	50^c
Pond	First pond	40	20	628	
	Second pond	135	20	2120	
	Third pond	60	32	1508	
	Total	235	24^a	4256^b	10^c

^amean width of the entity, used to calculate length-to-width ratio

^bsum of the entire area

^ccalculated with the total length and width

Table A.3: Properties of the four pesticides: boscalid (BSC), cyproconazole (CYP), isoproturon (IPU) and dimethachlor (DMT) (Lewis et al. 2016).

	BSC	CYP	IPU	DMT
Water solubility at 20 °C (mg.L ⁻¹)	4.6	93	70.2	2300
Octanol-water distribution coefficient at pH 7, 20 °C	912	1230	316	148
Sorption coefficient Koc (L.kg ⁻¹)	772	364	122	69
Half-life* at 20 °C (days)	246	142	12	6.5

*half-life determined in the laboratory, in soils

Description of pesticides and ionic tracer analysis.

Analysis of pesticides

Of each water sample, 2 mL was placed in a PP 2 mL centrifuge tube and then centrifuged at 16,873xg for 5 min in order to eliminate any suspended particles. Then, 1 mL aliquot was transferred to an amber glass vial for pesticide analysis within 24 h after sampling (Method A). Finally, part of the centrifuged sample was frozen at -20 °C to analyse for IPU and DMT metabolites (methods B and C).

Method A used liquid chromatography on an Ultimate 3000 RSLC system and Diode Array Detector²⁰. The sample was flushed onto the online Solid Phase Extraction (SPE, Oasis HLB 25 µm, 2.1x20 mm, Waters) with water/methanol (90/10) (v/v) and then elution used a gradient of methanol and distilled water in the Kinetex C18 2.6 µm (4.6x100 mm), Phenomenex. The limits of quantification (LOQ) were 5.0, 4.9, 10.3 and 10.4 µg.L⁻¹ for BSC, CYP, IPU and DMT, respectively.

Methods B and C were done on an Acquity Ultra-Performance Liquid Chromatography system (UPLC, Waters) interfaced to a triple quadrupole mass spectrometer (Quattro Premier XE, Waters). Method B analysed mono-desmethyl-IPU (MD-IPU), di-desmethyl IPU (DD-IPU), DMT metabolite CGA 39981 and DMT metabolite CGA 42443. The sample was flushed onto the online SPE cartouche (Oasis HLB 25 µm, 2.1x20 mm, Waters) with water (neutral pH). Elution used a gradient of acidified water and acidified acetonitrile (0.05% Acid Formic - AF) in the Kinetex 1.7 µm C18 100A (100x2.1 mm), Phenomenex. The LOQ were 0.02 µg.L⁻¹ for CGA 39981 and CGA 42443, 0.025 µg.L⁻¹ for MD-IPU and 0.05 µg.L⁻¹ for DD-IPU. Method C analysed DMT metabolite CGA 42443 (DMT-OA), DMT metabolite CGA 354742 (DMT-ESA), DMT metabolite CGA 369873, DMT metabolite CGA 373464, DMT metabolite SYN 530561 and DMT metabolite SYN 528702. The sample was flushed onto the online SPE cartouche (Oasis HLB 25 µm, 2.1x20 mm, Waters) with acidified water (pH 3.4). Elution used a gradient of acidified water and acidified acetonitrile (0.007% AF) in the Kinetex PFP 1.7 µm (100x2.1 mm), Phenomenex. The LOQ were 0.1 µg.L⁻¹ for SYN 528702 and 0.02 µg.L⁻¹ for the other molecules.

Analysis of ionic tracers

Each water sample was filtered through a 0.22 µm cellulose acetate filter and then 1 mL aliquot was transferred to a polypropylene vial for analysis with a Dionex ICS-3000 ion-chromatographic instrument (Sunnyvale, CA, USA), using Chromeleon® software (V 6.80). Cl⁻ and Br⁻ concentrations were analysed using an AS20 guard column (4x50 mm), followed by a polymeric AS20 analytical column (4x250 mm). Certified standard solutions from Inorganic Ventures (Washington, USA) were used for calibration. The IC system was fitted with a 25 µL sample loop that was used to introduce the sample via an AS autosampler. The LOQ was 50 µg.L⁻¹ for both ions.

Description of the QuECHERS method used to extract pesticides from sediments.

Sediments were freeze-dried, manually crushed and homogenized, before their extraction by QuECHERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe). QuECHERS extractions were performed according the modified method of Fernandes et al. (2013)²⁶ in five steps:

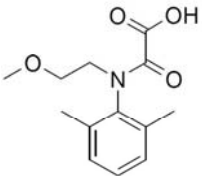
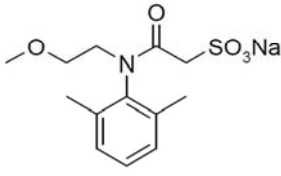
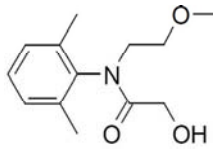
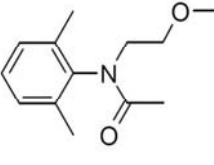
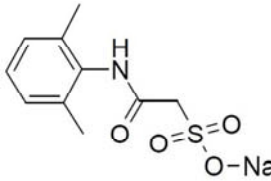
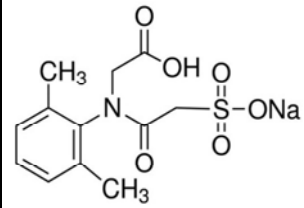
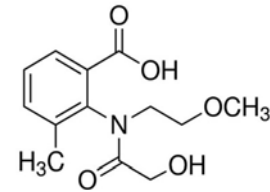
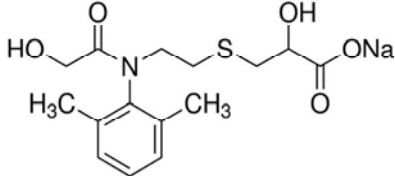
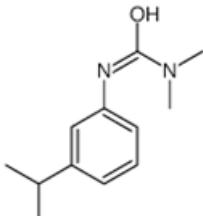
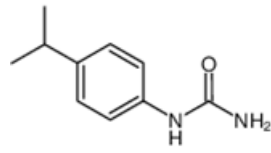
- (1) 1.0 ± 0.02 g of sediment was placed in a 50 mL polypropylene centrifuge tube, and 1 mL of water was added;
- (2) After 1 h of moistening, 10 mL of acetonitrile was added, and the tubes were vortexed for 30 s;
- (3) Extraction salts were added, 4 g MgSO_4 , 1 g NaCl, 1 g $\text{Na}_3\text{citrate}, 2\text{H}_2\text{O}$ and 0.5 g $\text{Na}_2\text{citrate}, 1,5\text{H}_2\text{O}$, shaken vigorously for 30 s and then vortexed for 15 s, sonicated for 5 min (50/60 Hz, 100 W) and centrifuged for 5 min at $3000\times g$;
- (4) 5 mL of the supernatant was purified with 150 mg MgSO_4 and 50 mg PSA, vortexed for 15 s and centrifuged for 5 min at $3000\times g$;
- (5) 3 mL of the supernatant was transferred in a glass vial and evaporated dry under N_2 flux. The residues were resuspended with 10 mL of water before analysis.

Extraction efficiencies of the QuECHERS method were 88.3 ± 0.7 %, 70.2 ± 3.8 %, 74.0 ± 4.4 % and 106.8 ± 1.9 % respectively for BSC, CYP, DMT and IPU. The efficiencies were determined in triplicate, for an initial spiked concentration of $200 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Briefly, 20 g of sediments were spiked with 20 mL of a solution at 10mg.L^{-1} containing the four pesticides and shaken for 5 days. Then, sediments were centrifuged at 3500 rpm and the supernatant was analysed (to know the real amount of pesticides in the sediments) while sediments were frozen at -20°C . After 24 h, sediments were freeze-dried and the QuECHERS extraction was done 2 weeks after.

Table A.4: Characteristics of the analysed metabolites of isoprotruron (IPU) and dimethachlor (DMT).

The metabolites DMT-OA, DMT-ESA, CGA 39981, CGA 42443, CGA 369873, CGA 373464, SYN 530561 and SYN 528702 are metabolized from the DMT.
The metabolites MD-IPU and DD-IPU are metabolized from the IPU.

Metabolite	DMT-OA*	DMT-ESA*	CGA 39981	CGA 42443	CGA-369873
Chemical name	<i>N</i> -(2,6-dimethylphenyl)- <i>N</i> -(2-methoxyethyl) oxalamic acid	((2,6-dimethylphenyl)-2-methoxyethyl)carbamoyl) methanesulfonic acid sodium salt	<i>N</i> -(2,6-dimethylphenyl)-2-hydroxy- <i>N</i> -(2-methoxyethyl) acetamide	<i>N</i> -(2,6-dimethylphenyl)- <i>N</i> -(2-methoxyethyl) acetamide	(2,6-dimethylphenylcarbamoyl)-methanesulfonic acid sodium salt
					
Formula	C ₁₃ H ₁₇ NO ₄	C ₁₃ H ₁₈ NNaO ₅ S	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂	C ₁₀ H ₁₂ NNaO ₄ S
Molecular mass (g.mol ⁻¹)	251.28	323.35	237.3	221.3	256.27
Metabolite	CGA 373464	SYN 530561	SYN 528702	MD-IPU*	DD-IPU*
Chemical name	(2,6-Dimethylphenyl)(2-sulfoacetyl)amino]acetic acid sodium salt	2-[(2-Hydroxyacetyl)(2-methoxyethyl)amino]-3-methylbenzoic acid	Sodium 3-[2-[(2,6-dimethylphenyl)(2-hydroxyacetyl)amino]ethylsulfanyl]-2-hydroxypropionate	<i>N</i> -(4-isopropylphenyl)- <i>N'</i> -methylurea	<i>N</i> -(4-isopropylphenyl) urea
					
Formula	C ₁₂ H ₁₄ NNaO ₆ S	C ₁₃ H ₁₇ NO ₅	C ₁₅ H ₂₀ NNaO ₅ S	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O
Molecular mass (g.mol ⁻¹)	323.3	267.28	349.38	192.26	178.24

* DMT-OA: dimethachlor oxalamic acid, DMT-ESA: dimethachlor methane sulfonic acid, MD-IPU: mono-desmethyl-isoprotruron, DD-IPU: di-desmethyl-isoprotruron

Detailed calculation of the hydraulic parameters.

The normalized hydraulic retention time (HRT), t_{θ} , was defined as the ratio between the mean HRT (t_{mean}) and the nominal HRT (t_n) (Eq. S1) and corresponding also to the effective volume e_v of wetland:

$$t_{\theta} = e_v = \frac{t_{mean}}{t_n} \quad (S1)$$

where t_n was the nominal HRT, calculated as the ratio between the CW volume (mL) and the flow rate through the CW ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$) and t_{mean} was the mean HRT described as the average time that the fluid spends in the flow system (Eq. S2):

$$t_{mean} = \frac{\int_0^{\infty} (t \times \frac{dt}{2}) E(t) dt}{\int_0^{\infty} E(t) dt} \quad (S2)$$

where $E(t)$ was the Residence Time Distribution (RTD) function and defined by Eq. (S3) in the case of stepped injection:

$$E(t) = \frac{d}{dt} \left[\frac{C(t)}{C_0} \right] \quad (S3)$$

where $C(t)$ was the ion concentration ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) at time t and C_0 was the injected concentration ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Generally, pure plug flow conditions never occur in CW systems, inducing a deviation of the mean HRT compared to the nominal HRT. The variance (σ^2) is a measure of the spread of the RTD and was defined by Eq. (S4). The greater the variance, the greater will be distribution dispersion. The dimension variance (σ_{θ}^2) provides information on the amount of mixing present in a CW system and is defined by Eq. (S5)³⁰. A plug flow condition will induce an RTD with a σ_{θ}^2 of 0, whereas a completely stirred flow induces a σ_{θ}^2 of 1.

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t_{mean} - t)^2 E(t) dt}{\int_0^{\infty} E(t) dt} \quad (S4)$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{t_n^2} \quad (S5)$$

Another common measure of the degree of plug flow is the number of cells (N) used in a tank-in-series model³¹. The higher the N , the more the flow will be a plug-flow. The N was defined by Eq. (S6):

$$N = \frac{t_n^2}{\sigma^2} \quad (S6)$$

In order to compare the hydraulic performance of different dimension CW, Persson et al. (1999)³² developed the hydraulic efficiency (λ) defined by Eq. (S7). The closer to 1 λ is, the better will be the hydraulic efficiency of the CW.

$$\lambda = t_{\theta} \left(1 - \frac{1}{N} \right) = t_{\theta} (1 - \sigma_{\theta}^2) \quad (S7)$$

Detailed calculation of dissipation and half-life of pesticides

Pesticide dissipation kinetics in water during the stagnation period were described using the second-order model (Eq. S8)

$$\frac{1}{A(t)} = kt + \frac{1}{A_0} \quad (\text{S8})$$

where $A(t)$ is the pesticide concentration in water ($\mu\text{g.L}^{-1}$) at time t (days), A_0 is the initial concentration of pesticide at time 0 and k is the rate constant (d^{-1}). The half-life of the pesticide was calculated with Eq. (S9):

$$t_{1/2} = \frac{1}{k A_0} \quad (\text{S9})$$

Table A.5: Table of observations and qualitative variables used for statistical analysis.

HRT = Hydraulic Residence Time; **VOLUME** = water volume of pilot; **DISCHARGE** = percentage of pesticides released during the discharge phase; **K_d** = calculated according to the results of Gaullier et al., 2017; **T_{eq}** = equilibrium time obtained in Gaullier et al. 2017; **P_{max}** = percentage of pesticides adsorbed at equilibrium time (from Gaullier et al., 2017); **LTW** = length-to-width ratio.

Q1, Q2, Q3 and Q4 correspond to the four groups determined by quartile distribution: Q1 consists of samples belonging to the first quartile; Q2 are samples of the second quartile; Q3 are samples belonging to the third quartile; and Q4 are samples of the fourth quartile.

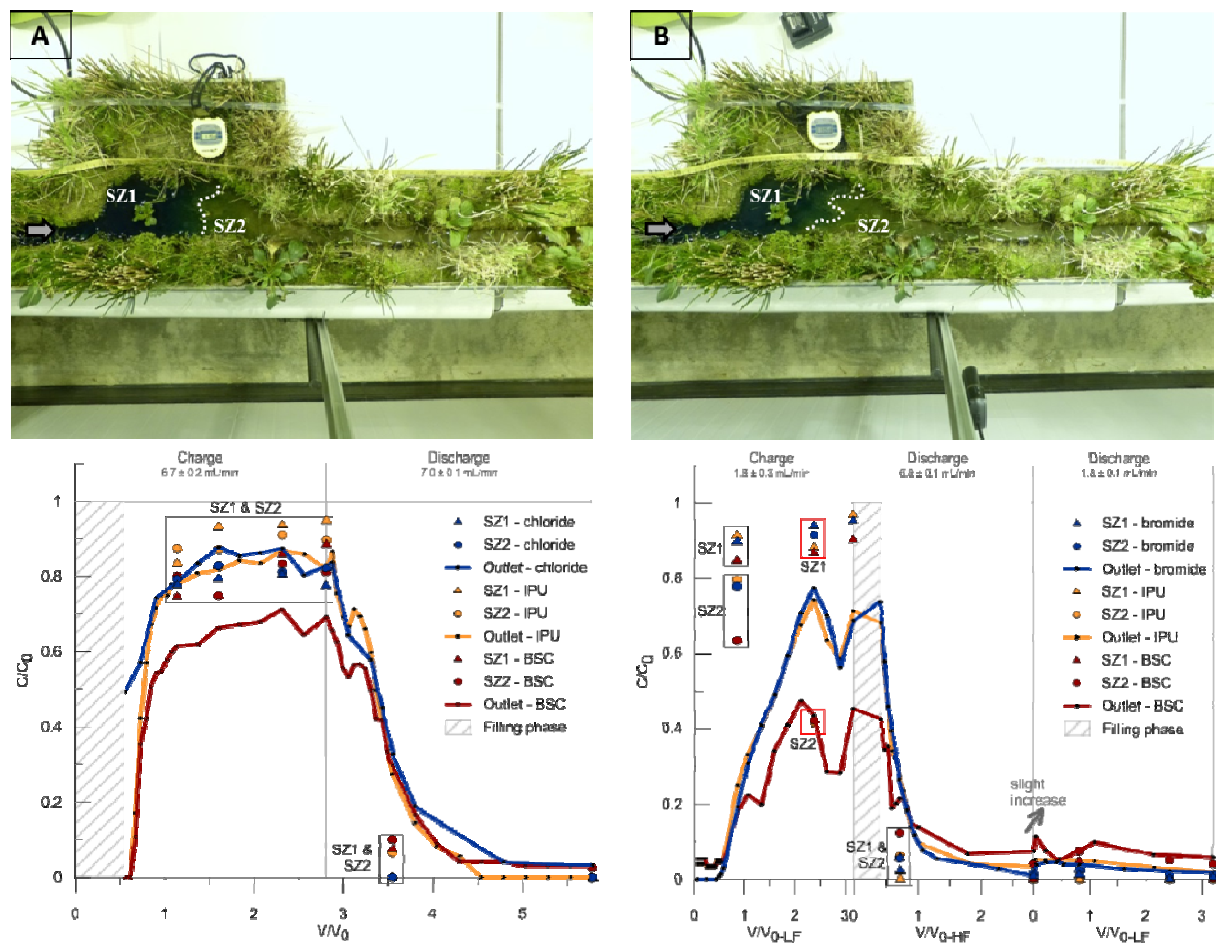
n°	SITE	MOLECULE	HRT	VOLUME	FLOW RATE	DEPTH	HYDRAULIC EFFICIENCY	DISCHARGE	DT50 water	Kd	Teq	Pmax	LTW
1	pond	IPU	4.6 (low)	9.4 (high)	55.5 (high)	3.0 (high)	-0.8 (very low)	20.0 (Q3)	1.98 (Q4)	0.55 (Q1)	72	21 (Q1)	10 (Q1)
2	pond	DMT	4.6 (low)	9.4 (high)	55.5 (high)	3.0 (high)	-0.8 (very low)	19.1 (Q2)	0.91 (Q2)	0.44 (Q1)	120	29 (Q1)	10 (Q1)
3	pond	BSC	4.6 (low)	9.4 (high)	55.5 (high)	3.0 (high)	-0.8 (very low)	19.8 (Q3)	1.18 (Q3)	2.18 (Q3)	96	58 (Q2)	10 (Q1)
4	pond	CYP	4.6 (low)	9.4 (high)	55.5 (high)	3.0 (high)	-0.8 (very low)	19.5 (Q3)	1.95 (Q4)	1.12 (Q2)	96	36 (Q2)	10 (Q1)
5	pond	IPU	23.3 (high)	4.7 (middle)	8.0 (middle)	1.5 (middle)	0.2 (low)	23.0 (Q4)	1.98 (Q4)	1.19 (Q2)	48	61 (Q2)	10 (Q1)
6	pond	DMT	23.3 (high)	4.7 (middle)	8.0 (middle)	1.5 (middle)	0.2 (low)	18.4 (Q1)	0.91 (Q2)	1.12 (Q2)	48	61 (Q2)	10 (Q1)
7	pond	BSC	23.3 (high)	4.7 (middle)	8.0 (middle)	1.5 (middle)	0.2 (low)	21.0 (Q4)	1.18 (Q3)	6.57 (Q4)	24	85 (Q4)	10 (Q1)
8	pond	CYP	23.3 (high)	4.7 (middle)	8.0 (middle)	1.5 (middle)	0.2 (low)	22.5 (Q4)	1.95 (Q4)	2.81 (Q4)	24	70 (Q4)	10 (Q1)
9	ditch	IPU	5.2 (low)	1.7 (low)	8.0 (middle)	1.5 (middle)	0.6 (middle)	19.4 (Q2)	1.15 (Q3)	0.66 (Q1)	120	31 (Q1)	50 (Q2)
10	ditch	DMT	5.2 (low)	1.7 (low)	8.0 (middle)	1.5 (middle)	0.6 (middle)	22.8 (Q4)	0.94 (Q2)	0.42 (Q1)	120	29 (Q1)	50 (Q2)
11	ditch	BSC	5.2 (low)	1.7 (low)	8.0 (middle)	1.5 (middle)	0.6 (middle)	17.7 (Q1)	0.62 (Q1)	2.18 (Q3)	120	64 (Q3)	50 (Q2)
12	ditch	CYP	5.2 (low)	1.7 (low)	8.0 (middle)	1.5 (middle)	0.6 (middle)	18.4 (Q1)	0.70 (Q1)	1.33 (Q3)	120	53 (Q2)	50 (Q2)
13	ditch	IPU	24.0 (high)	1.2 (very low)	1.8 (low)	1.0 (low)	1.0 (high)	15.3 (Q1)	1.15 (Q3)	1.31 (Q3)	72	65 (Q3)	50 (Q2)
14	ditch	DMT	24.0 (high)	1.2 (very low)	1.8 (low)	1.0 (low)	1.0 (high)	10.8 (Q1)	0.94 (Q2)	1.19 (Q2)	72	65 (Q3)	50 (Q2)
15	ditch	BSC	24.0 (high)	1.2 (very low)	1.8 (low)	1.0 (low)	1.0 (high)	20.3 (Q3)	0.62 (Q1)	5.82 (Q4)	24	83 (Q4)	50 (Q2)
16	ditch	CYP	24.0 (high)	1.2 (very low)	1.8 (low)	1.0 (low)	1.0 (high)	18.9 (Q2)	0.70 (Q1)	3.52 (Q4)	24	74 (Q4)	50 (Q2)

Figure A.1: Flow dynamic of the ditch at high inflow rate (A) and low inflow rate (B). Flow dynamic of the pond at high inflow rate (C) and low inflow rate (D).

V/V_0 corresponds to the recycling of water inside the pilot: V_0 is the starting volume of experiment and V is the injected volume from inlet. The V/V_0 for B and D are distinguished because of the different inflow rate simulated during this part of the experiment: LF for low inflow rate and HF for high inflow rate and its impact on the volume of water.

SZ1 and SZ2 correspond to the specific zones manually sampled.

The progression front of dye tracer is highlighted by the white dotted line. The time after injection of BB for each photos is : A=1h15, B=3h05, C=30 min, D=1h30.



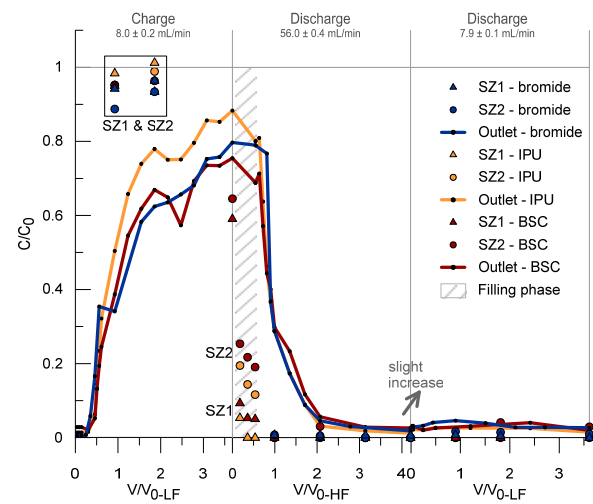
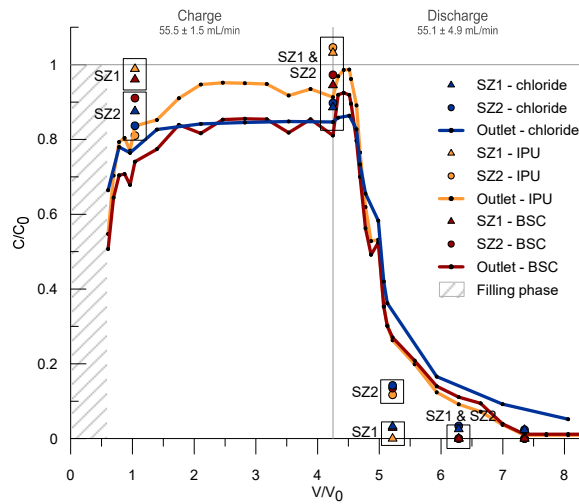
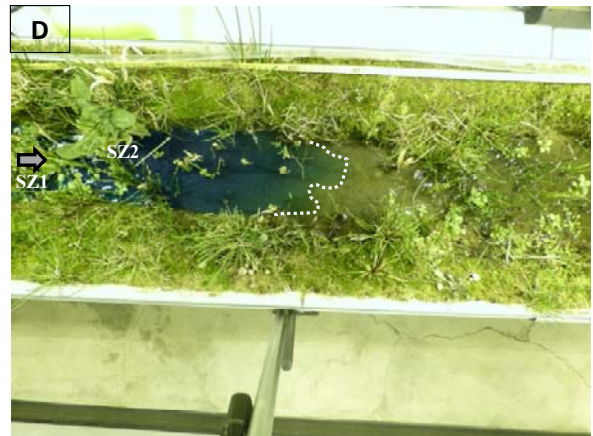
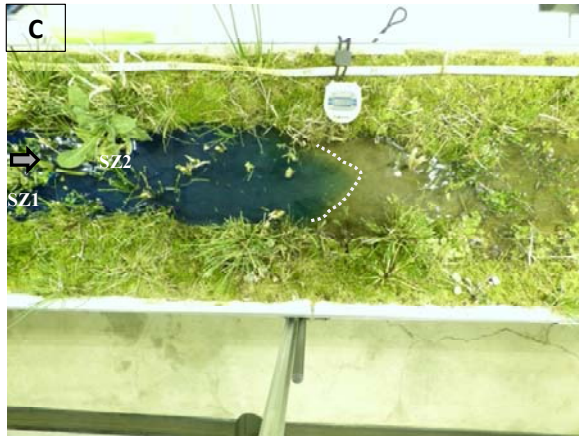


Figure A.2: Details of the sum of metabolites exported in water during drainage at high flow rate (HF) and low flow rate (LF).

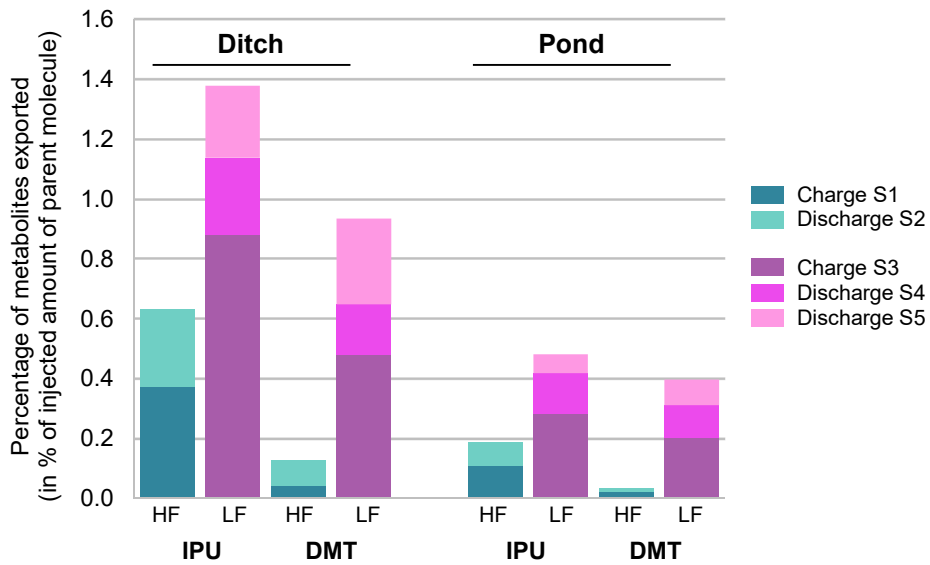


Figure A.3: Classification tree obtained with the ascending hierarchical classification test.

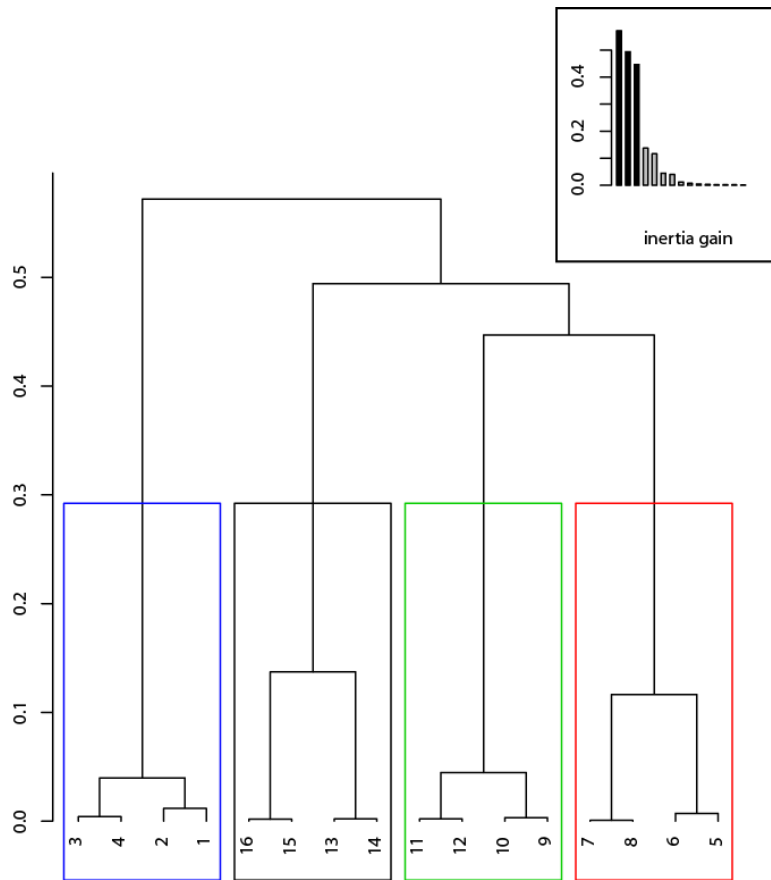


Figure A.4: Distribution of the 16 observations (A) and contribution of the variables (B) obtained from the MCA analysis.

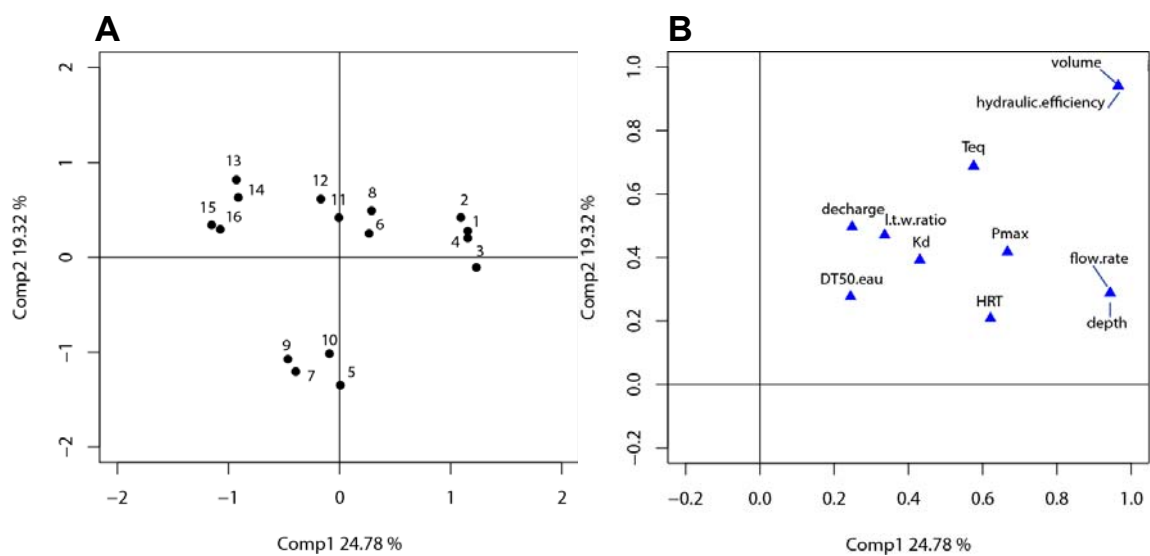


Table A.6: DT_{50} dissipation values (days) of the four pesticides from the aqueous phase.

	Ditch	Pond
BSC	0.5	0.8
CYP	0.6	1.1
IPU	0.8	1.2
DMT	0.7	0.7

Figure A.5: Dissipation of DMT and IPU and appearance of their metabolites for the pond and the ditch during the 50 day stagnation phase.

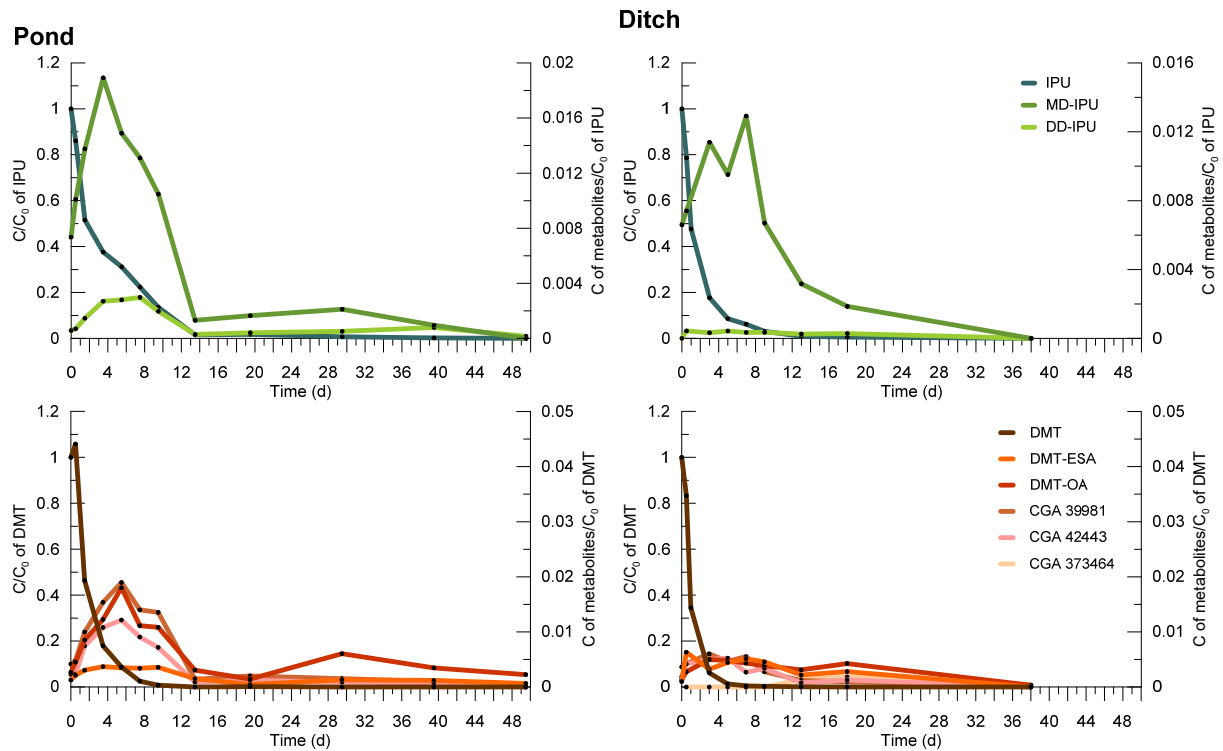
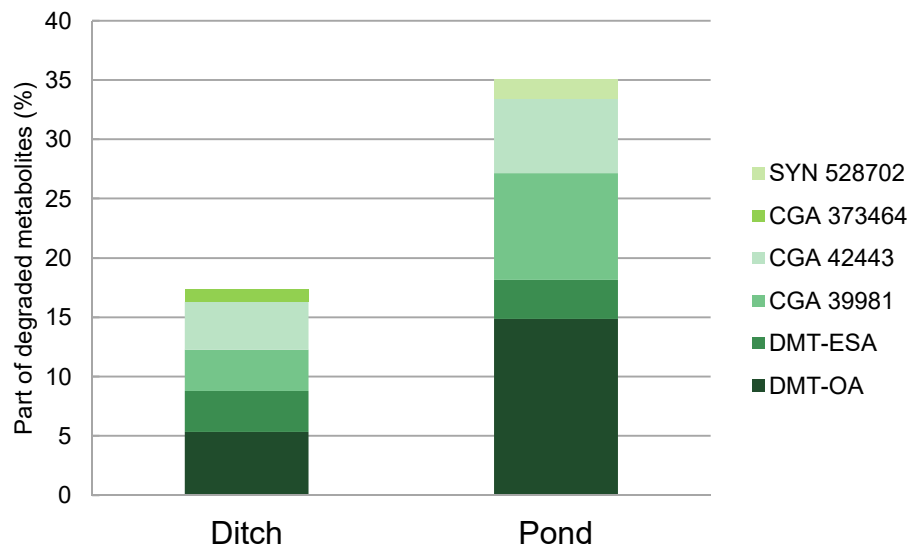


Figure A.6: The detailed distribution of each produced DMT metabolite (17.5 % for the ditch and 35 % for the pond) during the 50 days of stagnation phase.



Annexe 9 : Matériel complémentaire de l'article " Influence of hydrodynamic on water pathway and spatial distribution of pesticides and metabolites concentration in Constructed Wetlands "

Table A1: Details of interval sampling during tracer tests.

	Pond				Ditch
Sampling points	1 to 4	5 to 8	9 to 12	13 to 15	All sampling points
First interval sampling...	2 min	5 min	10 min	15 min	5 min
...during	30 min	1 h	until end of time	until end of time	1 h
Second interval sampling	15 min	15 min			10 min
...during	until end of time	until end of time			1 h
Third interval sampling...					30 min
...during					until end of time

As a reminder, the sampling time was 7 h, 5 h, and 9h, respectively for pond-HF, pond-MF and pond-LF; and 4 h and 6 h for ditch-MF and ditch-LF, respectively.

Table A2: Limit of quantification (LOQ) of analyzed molecules in dissolved phase with Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC).

Method A			Method B		
Molecule	Type	LOQ (µg/L)	Molecule	Type	LOQ (µg/L)
Acetochlor	Herbicide	0.025	Acetochlor OXA	Acetochlor metabolite	0.02
Alachlor	Herbicide	0.05	Acetochlor ESA	Acetochlor metabolite	0.02
Boscalid	Fungicide	0.1	Alachlor OXA	Alachlor metabolite	0.02
Chlortoluron	Herbicide	0.025	Alachlor ESA	Alachlor metabolite	0.02
Clomazone	Herbicide	0.02	CGA-369873	Dimethachlor metabolite	0.01
Cyproconazole	Fungicide	0.02	CGA 373464	Dimethachlor metabolite	0.01
Dimethachlor	Herbicide	0.02	Dimethachlor OXA	Dimethachlor metabolite	0.01
Epoxyconazole	Fungicide	0.02	Dimethachlor ESA	Dimethachlor metabolite	0.01
Isoproturon	Herbicide	0.01	Dimethenamid OXA	Dimethenamid-P metabolite	0.02
Metazachlor	Herbicide	0.025	Dimethenamid ESA	Dimethenamid-P metabolite	0.02
Metolachlor	Herbicide	0.025	Metazachlor OXA	Metazachlor metabolite	0.035
Napropamide	Herbicide	0.05	Metazachlor ESA	Metazachlor metabolite	0.02
Propiconazole	Fungicide	0.02	Metolachlor OXA	Metolachlor metabolite	0.02
Propyzamid	Herbicide	0.05	Metolachlor ESA	Metolachlor metabolite	0.02
MD-IPU**	Isoproturon metabolite	0.05			
DD-IPU**	Isoproturon metabolite	0.025			
CGA 39981	Dimethachlor metabolite	0.02			
CGA 42443	Dimethachlor metabolite	0.02			

**MD-IPU: mono-desmethyl isoproturon and DD-IPU: di-desmethyl isoproturon

Description of the QuEChERS method used to extract pesticides from sediments.

Sediments were lyophilized, manually crushed and homogenized, before their extraction by QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe). QuEChERS extractions were performed according the modified method of Fernandes et al. (2013)²⁶ in 5 steps:

- (1) a portion of 1.0 ± 0.02 g of sediment was placed into a 50 mL polypropylene centrifuge tube, and 1 mL of water was added;
- (2) after 1 h of moistening, 10 mL of acetonitrile was added, and the tubes were vortexed for 30 s;
- (3) the extraction salts were added (4 g of MgSO_4 , 1 g of NaCl, 1 g of $\text{Na}_3\text{citrate}, 2\text{H}_2\text{O}$ and 0.5 g of $\text{Na}_2\text{citrate}, 1,5\text{H}_2\text{O}$, agitated vigorously for 30 s and then vortexed for 15 s, sonicated for 5 min (50/60 Hz, 100 W) and centrifuged for 5 min at $3000xg$;
- (4) 5 mL of the supernatant was purified with 150 mg of MgSO_4 and 50 mg of PSA, vortexed for 15 s and centrifuged for 5 min at $3000xg$;
- (5) 3 mL of the supernatant was transferred in a glass vial and evaporated dry under N_2 flux. The residues were resuspended with 10 mL of water before analysis.

The extraction efficiencies of the QuEChERS method were 88.3 ± 0.7 %, 70.2 ± 3.8 %, 74.0 ± 4.4 % and 106.8 ± 1.9 % respectively for BSC, CYP, DMT and IPU. The efficiencies were determined in triplicate, for an initial spiked concentration of $200 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Briefly, 20 g of sediments were spiked with 20 mL of a solution at 10mg.L^{-1} containing the 4 pesticides and under agitation for 5 days. Then, sediments were centrifuged at 3500 rpm and the supernatant was analyzed (i.e. to know the real amount of pesticides in sediments) while sediments were frozen at -20°C . After 24 h, sediments were lyophilized and the QuEChERS extraction was realized 2 weeks after.

Table A3: Limit of quantification (LOQ) of analyzed molecules in the sediment phase with a *multi-method based on liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry (LCeESI-MS/MS)*.

LOQ= limit of quantification in water samples (ng/L) and in TSS and sediments (ng/g).

Pesticides	Type	LOQ (ng/g)	Pesticides	Type	LOQ (ng/g)	Metabolites	Parent pesticide	LOQ (ng/g)
2,4 MCPA	Herbicide	0.1	Fluroxypyr	Herbicide	0.2	2-Hydroxy-Atrazine	Atrazine	0.2
Acetochlor	Herbicide	0.1	Flurtamone	Herbicide	0.04	Deisopropyl-Atrazine (DEA)	Atrazine	0.04
Amidosulfuron	Herbicide	0.1	Isoproturon	Herbicide	0.04	Deethyl-Atrazine (DIA)	Atrazine	0.1
Atrazine	Herbicide	0.04	Isoxaflutole	Herbicide	0.2			
Azoxystrobin	Fungicide	0.04	Kresoxim-methyl	Fungicide	0.4			
Benoxacor	Herbicide	0.1	Mecoprop (MCP)	Herbicide	0.1			
Bentazone	Herbicide	0.1	Mesosulfuron-methyl	Herbicide	0.1			
Bixafen	Fungicide	0.1	Mesotrione	Herbicide	0.2			
Boscalid	Fungicide	0.04	Metazachlor	Herbicide	0.04			
Bromoxynil	Herbicide	0.2	Metconazole	Fungicide	0.04			
Carbendazim	Fungicide	0.04	Methiocarb (Mercaptodimethur)	Insecticide	0.04			
Chloridazon (Pyrazon)	Herbicide	0.1	Metolachlor	Herbicide	0.04			
Chlorpyrifos-ethyl	Insecticide	0.1	Metsulfuron-methyl	Herbicide	0.1			
Chlortoluron	Herbicide	0.04	Napropamid	Herbicide	0.04			
Clethodim	Herbicide	0.4	Nicosulfuron	Herbicide	0.1			
Clodinafop-propargyl	Herbicide	1	Pendimethalin	Herbicide	0.1			
Clomazone	Herbicide	0.04	Picoxystrobin	Fungicide	0.04			
Clopyralid	Herbicide	1	Prochloraz	Fungicide	0.04			
Cyproconazole	Fungicide	0.04	Procymidone	Fungicide	0.4			
Cyprodinil	Fungicide	0.1	Prohexadione-calcium	Growth regulatory	0			
Dicamba	Herbicide	1	Propiconazole	Fungicide	0.04			
Dichlorprop	Herbicide	0.2	Propoxycarbazone-sodium	Herbicide	0.4			
Diflufenicanil	Herbicide	0.1	Propyzamide	Herbicide	0.1			
Dimethachlor	Herbicide	0.04	Prosulfocarb	Herbicide	0.04			
Dimethenamid-P	Herbicide	0.04	Prosulfuron	Herbicide	0.04			
Dinoseb	Herbicide	0.1	Prothioconazole	Fungicide	0.4			
Diuron	Herbicide	0.04	Pyraclostrobin	Fungicide	0.04			
Epoxyconazole	Fungicide	0.1	Quinmerac	Herbicide	0.04			
Fenpropidin	Fungicide	0.04	Spiroxamine	Fungicide	0.04			
Florasulam	Herbicide	0.1	Tebuconazole	Fungicide	0.04			
Flufenacet	Herbicide	0.04	Thifensulfuron-methyl	Herbicide	0.2			
Fluoxastrobin	Fungicide	0.1	Triallate	Herbicide	0.1			
Fluquinconazole	Fungicide	0.1	Tritosulfuron	Herbicide	0.1			

Figure A1: Flow pathway in the pond 1 (left) and pond 3 (right) under various flow rate.

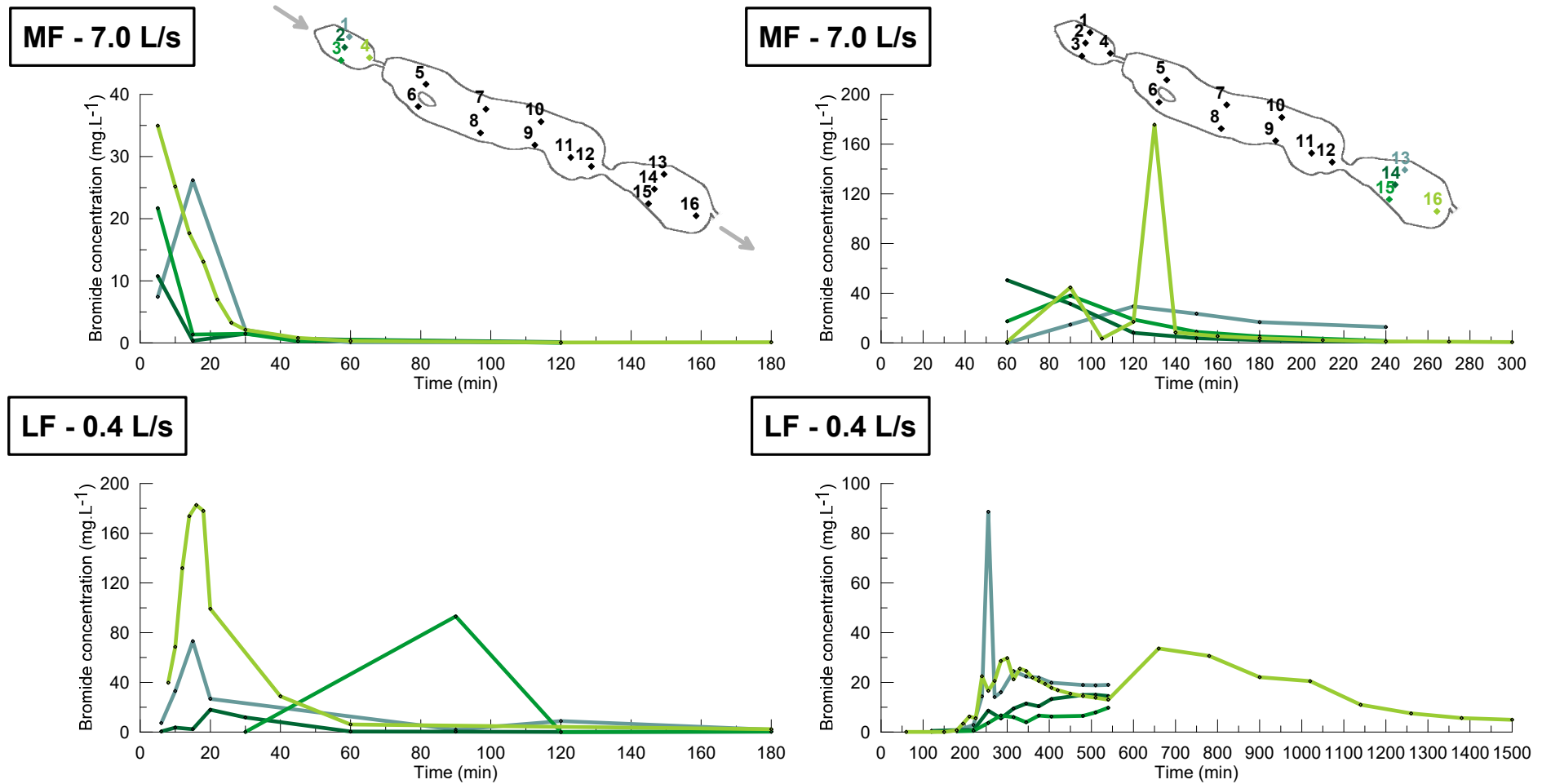


Figure A2: Flow pathway in the ditch for all sampling points under various flow rate.

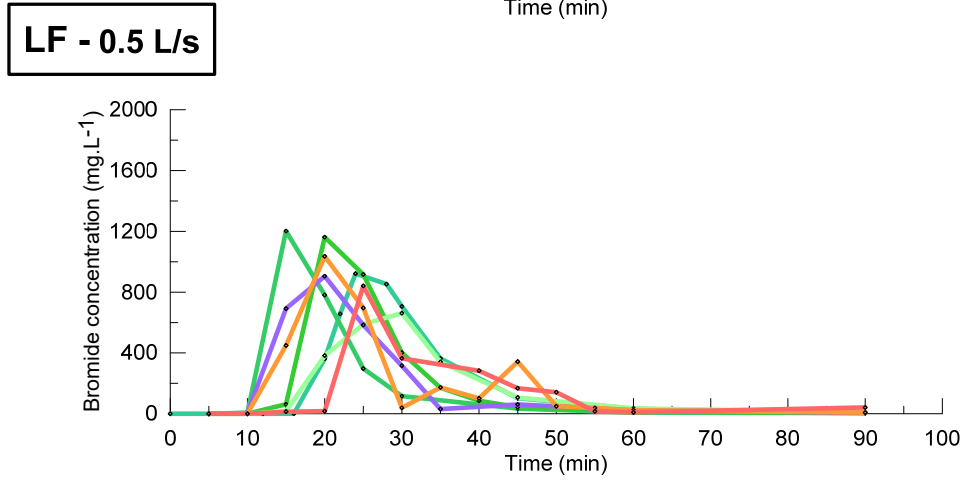
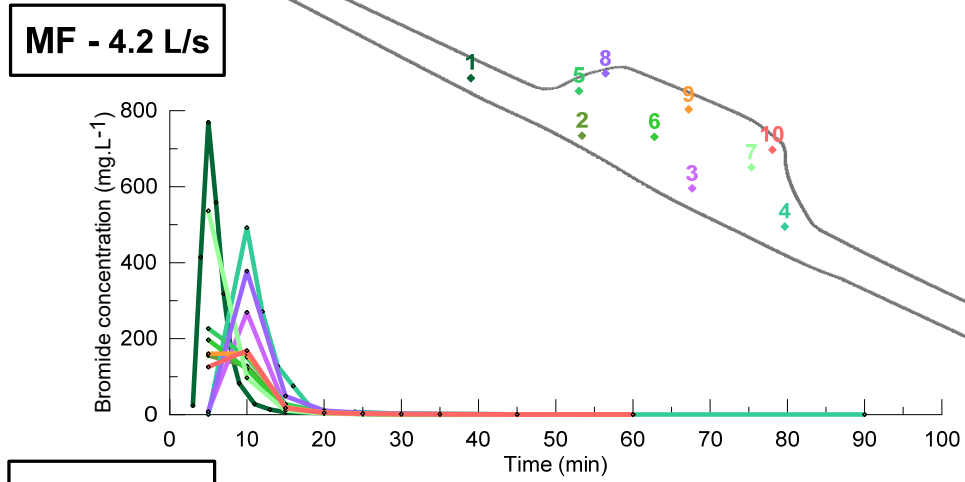


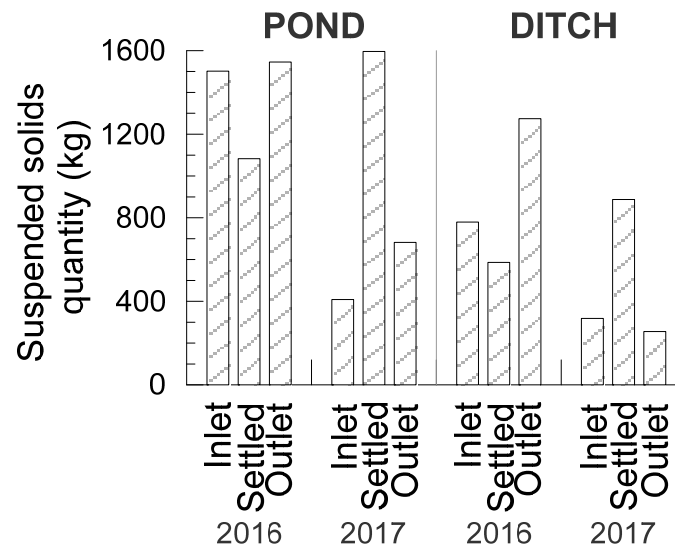
Table A4: Characteristics of hydraulic and dissolved pesticide and TSS concentrations for each sampling dates under drainage period (7 samples for the pond and 2 samples for the ditch).

POND	Sampling date	21/11/16	05/12/16	31/01/17	13/02/17	20/02/17	13/03/17	27/03/17	DITCH	13/02/17	13/03/17
	Letters	A	B	D	E	F	G	H		A	C
	Flow rate (L/s)	4.0	0.2	2.2	7.8	0.6	1.7	0.5		0.5	0.03
	CW volume (m3)	70	56	68	74	52	57	56		23	10
	HRT – t _n (h)	5	67	9	3	25	9	31		14	84
Chlortoluron	Inlet conc. (µg/L)	0.875	0.042	0.931	3.304	0.131	0.119	0.026	Metolachlor OA	0.47	0.15
	Outlet conc. (µg/L)	0.638	0.023	0.455	2.492	0.066	0.085	0.025		0.34	0.21
	Mitigation rate (%)	27	45	51	25	49	28	5		28	-37
Metazachlor OA	Inlet conc. (µg/L)	1.23	0.28	1.24	0.76	0.57	0.63	0.46	Metolachlor ESA	1.10	0.76
	Outlet conc. (µg/L)	1.11	0.35	1.13	0.59	0.37	0.51	0.32		0.77	1.22
	Mitigation rate (%)	10	-25	9	22	35	19	30		30	-62
Metazachlor ESA	Inlet conc. (µg/L)	2.29	0.76	1.73	1.66	1.95	1.64	0.69	Dimethachlor OA	0.15	0.12
	Outlet conc. (µg/L)	1.71	1.07	2.47	0.90	1.07	1.05	0.64		0.15	0
	Mitigation rate (%)	26	-41	-43	46	45	36	8		1	100
CGA 369873	Inlet conc. (µg/L)	0.36	0.33	0.29	0.20	0.38	0.35	0.30	Dimethachlor ESA	0.25	0.21
	Outlet conc. (µg/L)	0.39	0.35	0.31	0.21	0.36	0.33	0.34		0.17	0.24
	Mitigation rate (%)	-8	-7	-8	-3	4	7	-14		33	-14
TSS	Inlet conc. (mg/L)	4.0	1.4	30.8	5.9	2.4	4.8	2.4	TSS	5	2
	Outlet conc. (mg/L)	4.9		9.2	5.4	1.5	3.1	2.2		6	6
	Mitigation rate (%)	-23		70	8	40	34	8		-4	-172

Figure A3: Quantity of total suspended solids at inlet and outlet of the CWs and settled inside the CWs for 2016 and 2017.

In 2016, the settlement was monitoring during 227 and 156 days for the pond and the ditch, respectively.

In 2017, the settlement was monitoring during 143 and 117 days for the pond and the ditch, respectively.



Annexe 10 : Matériel complémentaire de l'article "Do hydrodynamic influence dissolved and particulate pesticide mitigation in constructed wetlands?"

Table S1: Details of applied pesticides on drained plots for 2014/2015 (2015), 2015/2016 (2016) and 2016/2017 (2017).

VILLE SUR ILLON				
Pesticide	Type	Season applied		
		2015	2016	2017
Boscalid	Fongicide	X		
Chlorpyrifos-ethyl	Insecticide		X	
Chlortoluron	Herbicide	X		X
Clethodim	Herbicide	X		
Clomazone	Herbicide	X		
Diflufenicanil	Herbicide	X		X
Dimethachlor	Herbicide	X		
Epoxyconazole	Fongicide	X	X	X
Florasulam	Herbicide		X	X
Flufenacet	Herbicide	X		
Metazachlor	Herbicide		X	
Napropamide	Herbicide	X		
Picoxystrobin	Fongicide		X	
Prothioconazole	Fongicide	X	X	X
Pyraclostrobin	Fongicide	X	X	X
Tebuconazole	Fongicide		X	

MANONCOURT SUR SEILLE				
Pesticide	Type	Season applied		
		2015	2016	2017
Bixafen	Fongicide		X	
Boscalid	Fongicide	X		
Clomazone	Herbicide	X		
Diflufenicanil	Herbicide		X	
Dimethachlor	Herbicide	X		
Dimethenamid-P	Herbicide			X
Fenpropidin	Fongicide		X	
Glyphosate	Herbicide	X		X
Isoxaflutole	Herbicide			X
Mesosulfuron-methyl	Herbicide		X	
Metconazole	Fongicide	X		
Napropamide	Herbicide	X		
Propiconazole	Fongicide		X	
Prothioconazole	Fongicide		X	
Tebuconazole	Fongicide		X	

Description of the QuEChERS method used to extract pesticides from sediments.

Sediments were lyophilized, manually crushed and homogenized, before their extraction by QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe). QuEChERS extractions were performed according the modified method of Fernandes et al. (2013)²⁶ in 5 steps:

- (1) a portion of 1.0 ± 0.02 g of sediment was placed into a 50 mL polypropylene centrifuge tube, and 1 mL of water was added;
- (2) after 1 h of moistening, 10 mL of acetonitrile was added, and the tubes were vortexed for 30 s;
- (3) the extraction salts were added (4 g of MgSO_4 , 1 g of NaCl, 1 g of $\text{Na}_3\text{citrate}, 2\text{H}_2\text{O}$ and 0.5 g of $\text{Na}_2\text{citrate}, 1,5\text{H}_2\text{O}$, agitated vigorously for 30 s and then vortexed for 15 s, sonicated for 5 min (50/60 Hz, 100 W) and centrifuged for 5 min at $3000xg$;
- (4) 5 mL of the supernatant was purified with 150 mg of MgSO_4 and 50 mg of PSA, vortexed for 15 s and centrifuged for 5 min at $3000xg$;
- (5) 3 mL of the supernatant was transferred in a glass vial and evaporated dry under N_2 flux. The residues were resuspended with 10 mL of water before analysis.

The extraction efficiencies of the QuEChERS method were 88.3 ± 0.7 %, 70.2 ± 3.8 %, 74.0 ± 4.4 % and 106.8 ± 1.9 % respectively for BSC, CYP, DMT and IPU. The efficiencies were determined in triplicate, for an initial spiked concentration of $200 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Briefly, 20 g of sediments were spiked with 20 mL of a solution at 10mg.L^{-1} containing the 4 pesticides and under agitation for 5 days. Then, sediments were centrifuged at 3500 rpm and the supernatant was analyzed (i.e. to know the real amount of pesticides in sediments) while sediments were frozen at -20°C . After 24 h, sediments were lyophilized and the QuEChERS extraction was realized 2 weeks after.

Table S2: Distribution of particle size classes given by the granulometer (Helos, Sympatec GmbH).

Lower class limit (μm)	Upper class limit (μm)
0.2	0.45
0.45	0.55
0.55	0.65
0.65	0.75
0.75	0.9
0.9	1.1
1.1	1.3
1.3	1.55
1.55	1.85
1.85	2.15
2.15	2.5
2.5	3
3	3.75
3.75	4.5
4.5	5.25
5.25	6.25
6.25	7.5
7.5	9
9	10.5
10.5	12.5
12.5	15
15	18
18	21.5
21.5	25.5
25.5	30.5
30.5	36.5
36.5	43.5
43.5	51.5
51.5	61.5
61.5	73.5
73.5	87.5

Table S3: List of the 67 pesticides and the 24 metabolites analyzed.

LOQ= limit of quantification in water samples (ng/L) and in TSS and sediments (ng/g).

Pesticides	Type	Analyse method	LOQ (ng/L)	LOQ (ng/g)	Pesticides	Type	Analyse method	LOQ (ng/L)	LOQ (ng/g)	Métabolites	Parent pesticide	Analyse method	LOQ (ng/L)
2,4 MCPA	Herbicide		10	0.1	Flurtamone	Herbicide		4	0.04	2-Hydroxy-Atrazine	Atrazine	multi-method	20
Acetochlor	Herbicide		10	0.1	Glyphosate	Herbicide		100	1	Déisopropyl-Atrazine (DEA)	Atrazine	LCeESI-	4
Amidosulfuron	Herbicide		10	0.1	Isoproturon	Herbicide		4	0.04	Deséthyl-Atrazine (DIA)	Atrazine	MS/MS	10
Atrazine	Herbicide		4	0.04	Isoxaflutole	Herbicide		20	0.2	AMPA	Glyphosate		25
Azoxystrobin	Fongicide		4	0.04	Kresoxim-methyl	Fongicide		40	0.4	Acetochlor OA	Acetochlor		50
Benoxacor	Herbicide		10	0.1	Mecoprop (MCP)	Herbicide		10	0.1	Acetochlor ESA	Acetochlor		50
Bentazone	Herbicide		10	0.1	Mesosulfuron-méthyl	Herbicide		10	0.1	Alachlor OA	Alachlor		50
Bixafen	Fongicide		10	0.1	Mesotrione	Herbicide		20	0.2	Alachlor ESA	Alachlor		50
Boscalid	Fongicide		4	0.04	Metazachlor	Herbicide		4	0.04	Dimethachlor OA	Dimethachlor		20
Bromoxynil	Herbicide		20	0.2	Metconazole	Fongicide		4	0.04	Dimethachlor ESA	Dimethachlor		20
Carbendazim	Fongicide		4	0.04	Methiocarbe (Mercaptodiméthur)	Insecticide		4	0.04	CGA 39981	Dimethachlor		20
Chloridazone (Pyrazon)	Herbicide		10	0.1	Metolachlor	Herbicide		4	0.04	CGA 42443	Dimethachlor		20
Chlorpyrifos-ethyl	Insecticide		10	0.1	Metsulfuron-methyl	Herbicide		10	0.1	CGA-369873	Dimethachlor		20
Chlortoluron	Herbicide		4	0.04	Napropamid	Herbicide		4	0.04	CGA 373464	Dimethachlor	UPLC +	20
Clethodim	Herbicide		40	0.4	Nicosulfuron	Herbicide		10	0.1	SYN 530561	Dimethachlor	Quattro	20
Clodinafop-propargyl	Herbicide		100	1	Pendimethalin	Herbicide	multi-method	10	0.1	SYN 528702	Dimethachlor	Premier XE	100
Clomazone	Herbicide	multi-method	4	0.04	Picoxystrobin	Fongicide	LCeESI-	4	0.04	Dimethenamid OA	Dimethenamid-P		50
Clopyralid	Herbicide	LCeESI-	100	1	Prochloraze	Fongicide	MS/MS	4	0.04	Dimethenamid ESA	Dimethenamid-P		50
Cyproconazole	Fongicide	MS/MS	4	0.04	Procymidone	Fongicide		40	0.4	Isoproturon 2CH3	Isoproturon		50
Cyprodinil	Fongicide		10	0.1	Prohexadione-calcium	Growth regulatory		0	0	Isoproturon 1CH3	Isoproturon		25
Dicamba	Herbicide		100	1	Propiconazole	Fongicide		4	0.04	Metazachlor OA	Metazachlor		100
Dichlorprop	Herbicide		20	0.2	Propoxycarbazone-sodium	Herbicide		40	0.4	Metazachlor ESA	Metazachlor		50
Diflufenicanil	Herbicide		10	0.1	Propyzamide	Herbicide		10	0.1	Metolachlor OA	Metolachlor		50
Dimethachlor	Herbicide		4	0.04	Prosulfocarbe	Herbicide		4	0.04	Metolachlor ESA	Metolachlor		50
Dimethenamid-P	Herbicide		4	0.04	Prosulfuron	Herbicide		4	0.04				
Dinoseb	Herbicide		10	0.1	Prothioconazole	Fongicide		40	0.4				
Diuron	Herbicide		4	0.04	Pyraclostrobin	Fongicide		4	0.04				
Epoxyconazole	Fongicide		10	0.1	Quinmerac	Herbicide		4	0.04				
Fenpropidine	Fongicide		4	0.04	Spiroxamin	Fongicide		4	0.04				
Florasulam	Herbicide		10	0.1	Tebuconazole	Fongicide		4	0.04				
Flufenacet	Herbicide		4	0.04	Thifensulfuron-méthyl	Herbicide		20	0.2				
Fluoxastrobin	Fongicide		10	0.1	Triallate	Herbicide		10	0.1				
Fluquinconazole	Fongicide		10	0.1	Tritosulfuron	Herbicide		10	0.1				
Fluroxypyr	Herbicide		20	0.2									

Table S4: Climatology and hydrology corresponding to each drainage period, for both CW.

Wetland	Drainage season	Beginning of drainage	End of drainage*	Duration of season (d)	Rainfall	30-year average rainfall		Inlet volume	Inlet volume	ETP Monteith	Mean temperature	30-year average mean temperature	Rainfall	30-year average rainfall
					(mm)	(mm)		(m3)	(mm)	(mm)	(°C)	(mm)	(mm)	
					calculated for drainage period			calculated for drainage period					calculated for annual season (from September to August)	
Pond	2014/2015	13/10/14	07/05/15	207	472	545	dry	63982	800	198	5.9	5.4	644	
Pond	2015/2016	20/11/15	03/07/16	227	729	610	rainy	83530	1044	324	8.0	7.6	918	942
Pond	2016/2017	05/11/16	27/03/17	143	277	391	dry	23920	299	78	2.9	3.2	461	
Ditch	2014/2015	30/09/14	08/03/15	160	340	339	normal	4280	43	130	6.1	6.1	587	
Ditch	2015/2016	04/01/16	07/06/16	156	543	297	rainy	10475	105	274	7.9	7.5	815	775
Ditch	2016/2017	18/11/16	14/03/17	117	227	325	dry	2960	30	84	3.0	4.0	348	

*Date of end of drainage corresponds to zero flow in outlet

The pond is located at Ville/Illon (Vosges, France), and the ditch is located at Manoncourt/Seille (Meurthe-et-Moselle, France)

Figure S1: Details of the duration (days) and the total drained volume (m³) of each drainage event for the pond and the ditch, and for the three hydrological years: 2014/2015 (2015), 2015/2016 (2016) and 2016/2017 (2017).

The graphs shown that the total drained volume and duration of each event are variable for the same year and between the three hydrological years (2015, 2016 and 2017). In addition, the total drained volume was not correlated with the duration of the event.

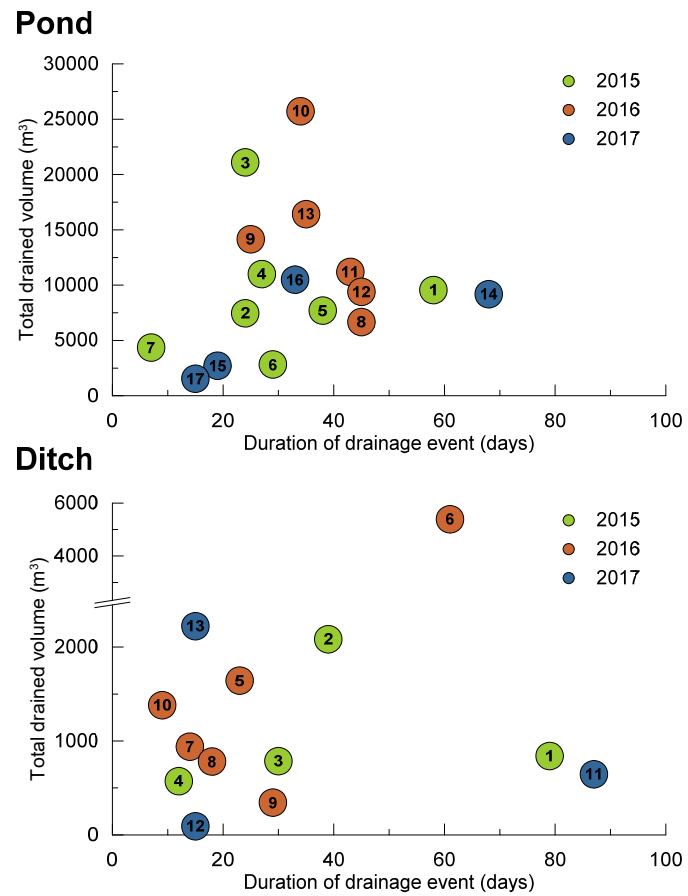


Table S5: List of all detected pesticides in drainage water.

POND	Date of last treatment	Winter barley	Rapeseed	Winter wheat
		2015	2016	2017
<i>Inlet in dissolved phase only</i>				
Epoxyconazole	16/05/2014	n.d.	X	X
	08/05/2015			
	10/05/2016			
Flufenacet	23/10/2014	X	n.d.	n.d.
Glyphosate	16/10/2012	X	n.d.	n.d.
Metazachlor	03/09/2015	n.d.	X	n.d.
Picoxystrobin	10/05/2016	n.d.	X	X
Propyzamide	n.a.	n.d.	n.d.	X
Quinmerac	n.a.	n.d.	X	X
Clomazone	17/08/2014	n.q.	n.q.	n.d.
Cyproconazole	29/05/2012	n.q.	n.d.	n.d.
Florasulam	02/04/2016	n.d.	n.q.	n.d.
	20/03/2017			
Pendimethalin	n.a.	n.d.	n.q.	n.q.
Pyraclostrobin	08/05/2015	n.d.	n.q.	n.q.
	10/05/2016			
Triallate	n.a.	n.d.	n.d.	n.q.
<i>Inlet in dissolved phase + particulate phase</i>				
Chlortoluron	18/10/2014	X - n.a.	X - n.d.	X - X
	29/10/2016			
Dimethachlor	17/08/2014	n.q. - n.a.	n.q. - X	n.d. - X
Boscalid	15/06/2013	X - n.a.	X - n.q.	X - n.q.
	11/05/2015			
Chlorpyrifos-ethyl	02/04/2016	n.d. - n.a.	X - n.q.	n.d. - n.q.
Diflufenicanil	18/10/2014	X - n.a.	X - n.q.	X - n.q.
	29/10/2016			
Tebuconazole	07/06/2016	n.d. - n.a.	X - n.q.	n.d. - n.q.
Azoxystrobin	29/05/2012	n.q. - n.a.	n.q. - n.q.	n.d. - n.q.
Napropamid	17/08/2014	n.q. - n.a.	n.d. - n.q.	n.d. - n.q.
<i>Inlet in particulate phase only</i>				
Isoproturon	n.a.	n.a.	X	n.q.
Prohexadium-calcium	16/05/2014	n.a.	n.q.	n.q.
	17/05/2017			

X: pesticide detected and quantified

n.q.: pesticide not quantified (but detected)

n.d.: pesticide not detected

n.a.: data not available

DITCH	Date of last treatment	Rapeseed	Winter wheat	Maize
		2015	2016	2017
<i>Inlet in dissolved phase only</i>				
Bentazone	n.a.	n.d.	X	n.d.
Cyproconazole	18/05/2014	X	X	X
Flufenacet	n.a.	X	n.d.	n.d.
Glyphosate	12/08/2014	X	X	X
Mesosulfuron-Methyl	15/03/2016	X	X	n.d.
Metolachlor	17/05/2012	X	X	X
Napropamide	11/08/2014	X	n.d.	n.d.
Prochloraze	n.a.	n.d.	X	n.d.
Procymidone	n.a.	X	X	X
DMTA-P*	20/04/2013	n.q.	n.q.	n.d.
Epoxyconazole	n.a.	n.q.	n.q.	n.q.
Metazachlor	n.a.	n.q.	n.d.	n.d.
Metconazole	29/05/2015	n.d.	n.q.	n.d.
Nicosulfuron	08/05/2012	n.q.	n.d.	n.d.
Pendimethalin	n.a.	n.d.	n.q.	n.d.
Quinmerac	n.a.	n.d.	n.q.	n.d.
<i>Inlet in dissolved phase + particulate phase</i>				
Dimethachlor	11/08/2014	n.q. - n.a.	n.q. - X	n.q. - X
Isoproturon	29/10/2011	n.q. - n.a.	n.q. - X	n.q. - X
Azoxystrobin	n.a.	n.d. - n.a.	X - n.q.	X - n.q.
Boscalid	15/04/2011	X - n.a.	X - n.q.	X - n.q.
	29/04/2015			
Diflufenicanil	15/03/2016	X - n.a.	X - n.q.	X - n.q.
Propyzamid	28/10/2010	X - n.a.	X - n.q.	X - n.q.
Chlorpyrifos-ethyl	n.a.	n.d. - n.a.	n.q. - n.q.	n.q. - n.q.

Figure S2: Pesticides clustering in 6 groups according to their main properties (Koc, DT_{50-soil} and solubility).

Pesticides in blue were transferred by dissolved phase only; in orange, they are transferred by both dissolved and particulate phases; and in brown, they are transferred only by particulate phase.

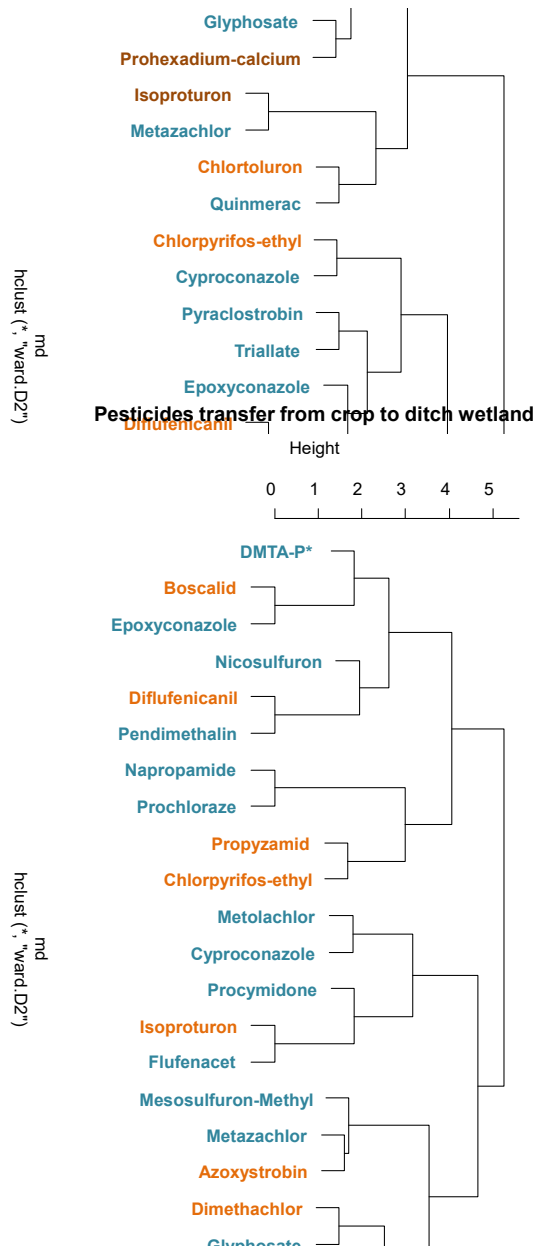


Table S6: List of pesticides quantified, detected or not detected in the sediments.

POND			DITCH		
Pesticides quantified in sediments	Pesticides detected in sediments	Pesticides not detected in sediments	Pesticides quantified in sediments	Pesticides detected in sediments	Pesticides not detected in sediments
Bixafen	Azoxystrobin	2.4 MCPA	Bixafen	Azoxystrobin	2.4 MCPA
Chlortoluron	Boscalid	Clomazone	Carbendazime	Boscalid	Benoxacor
Clopyralid	Chlorpyrifos-ethyl	Cyproconazole	Clopyralid	Chlorpyrifos-ethyl	Bentazone
Dimethachlor	Cletodime	Dichlorprop	Cyproconazole	Diflufenicanil	Clomazone
Epoxyconazole	Diflufenicanil	Florasulam	Dimethachlor	DMTA-P	Dicamba
Tebuconazole	Mesosulfuron-methyl	Flufenacet	Epoxyconazole	Fenpropidin	Flufenacet
	Napropamide	Fluoxastrobin	Metazachlor	Metolachlor	Isoproturon
	Pendimethalin	Fluquinconazole	Metconazole	Napropamide	Isoxaflutole
	Picoxystrobin	Flurtamone	Prochloraze	Pendimethalin	Mesosulfuron-methyl
	Prohexadium-calcium	Isoproturon	Propiconazole	Procymidone	Mesotrione
	Propyzamide	Mecoprop	Prothioconazole	Propoxycarbazone-sodium	Nicosulfuron
	Prothioconazole	Metazachlor	Tebuconazole	Propyzamide	Prosulfuron
	Pyraclostrobin	Metconazole			Quinmerac
	Triallate	Quinmerac			Tritosulfuron

The highlighted pesticides correspond to the pesticides studied for their efficiency: in the dissolved phase in grey; in the particulate phase in blue and in both phases in orange.

Table S7: Climatologic and hydraulic characteristics of each hydrologic phase composing an event (HF and LF phases).

POND									DITCH								
Drainage season	Event	Flowing period	Flow rate (m ³ /h)	HRT (h)	Days duration (d)	Total rainfall (mm)	Mean temperature (°C)	CW volume (m ³)	Drainage season	Event	Flowing period	Flow rate (m ³ /h)	HRT (h)	Days duration (d)	Total rainfall (mm)	Mean temperature (°C)	CW volume (m ³)
2014/2015	event 1	HF	34.5	1.9	9	41.5	7.5	65	2014/2015	event 1	HF	4.8	3.0	6	31.8	7.5	14.2
2014/2015	event 1	LF	3.0	18.4	26	56.5	9.1	55	2014/2015	event 1	LF	0.1	62.0	48	133.4	11.5	8.4
2014/2015	event 2	HF	22.9	2.6	11	14.5	3.6	64	2014/2015	event 2	HF	5.2	5.6	16	45.7	3.5	29.0
2014/2015	event 2	LF	4.5	11.8	13	24.5	2.1	52	2014/2015	event 2	LF	0.3	73.9	14	31.6	4.3	20.9
2014/2015	event 3	HF	41.1	1.8	21	63.5	2.8	73	2014/2015	event 3	HF	3.6	8.4	9	28.9	1.9	30.0
2014/2015	event 3	LF	5.1	8.2	3	16.0	0.0	42	2014/2015	event 3	LF	0.2	60.9	4	8.1	1.3	9.8
2014/2015	event 4	HF	29.5	2.3	14	28.3	0.9	68	2014/2015	event 4	HF	3.8	3.8	6	8.8	4.9	14.2
2014/2015	event 4	LF	4.7	11.9	9	4.0	1.3	49	2014/2015	event 4	LF	0.2	45.8	6	15.7	4.8	8.4
2014/2015	event 5	HF	23.0	2.8	12	31.0	3.7	65	2015/2016	event 5	HF	4.8	5.3	14	31.4	2.9	25.3
2014/2015	event 5	LF	1.8	27.9	24	27.0	6.1	50	2015/2016	event 5	LF	0.2	39.9	7	7.6	3.2	9.8
2014/2015	event 6	HF	16.9	3.3	5	18.5	4.4	55	2015/2016	event 6	HF	7.4	2.3	30	105.4	5.6	16.7
2014/2015	event 6	LF	1.8	19.4	16	22.0	11.3	52	2015/2016	event 6	LF	0.3	72.3	10	5.8	4.6	20.9
2014/2015	event 7	HF	34.2	1.8	5	22.0	14.7	61	2015/2016	event 7	HF	4.8	6.3	8	22.1	10.0	30.0
2014/2015	event 7	LF	5.2	7.5	2	17.5	10.2	39	2015/2016	event 7	LF	0.3	32.8	4	9.1	8.4	8.4
2015/2016	event 8	HF	27.3	2.3	9	61.5	2.3	64	2015/2016	event 8	HF	5.3	1.8	6	28.3	10.0	9.8
2015/2016	event 8	LF	1.8	138.0	14	7.4	5.0	55	2015/2016	event 8	LF	0.4	23.5	2	0.0	9.1	9.1
2015/2016	event 9	HF	33.0	2.2	17	58.0	3.0	72	2015/2016	event 9	HF	6.8	2.1	2	0.0	11.0	14.2
2015/2016	event 9	LF	3.5	20.6	8	12.5	1.5	72	2015/2016	event 9	LF	0.4	22.2	2	1.2	9.6	8.4
2015/2016	event 10	HF	33.1	2.2	32	139.0	4.6	73	2015/2016	event 10	HF	9.5	1.0	6	61.2	15.8	9.8
2015/2016	event 10	LF	6.3	-	2	1.0	2.0	-	2015/2016	event 10	LF	0.2	43.7	3	11.7	18.6	9.8
2015/2016	event 11	HF	27.2	2.3	14	32.0	3.7	64	2016/2017	event 11	HF	6.5	1.4	4	13.0	9.0	9.1
2015/2016	event 11	LF	2.9	18.3	29	63.5	7.4	54	2016/2017	event 11	LF	0.1	117.0	8	16.5	6.5	13.9
2015/2016	event 12	HF	24.2	2.9	14	61.0	7.8	63	2016/2017	event 12	HF	1.1	18.6	2	0.0	2.2	20.9
2015/2016	event 12	LF	2.5	23.0	19	50.0	10.3	58	2016/2017	event 12	LF	0.3	77.7	5	4.2	6.2	20.9
2015/2016	event 13	HF	25.9	2.8	25	143.5	15.4	73	2016/2017	event 13	HF	7.1	4.1	13	61.9	7.1	29.0
2015/2016	event 13	LF	3.6	16.4	10	39.5	18.9	59	2016/2017	event 13	LF	0.1	181.2	2	0.0	8.3	21.0
2016/2017	event 14	HF	21.4	2.9	15	45.5	6.3	63									
2016/2017	event 14	LF	3.2	16.5	16	27.5	2.1	52									
2016/2017	event 15	HF	18.3	3.0	5	9.5	0.5	56									
2016/2017	event 15	LF	1.7	39.8	12	10.5	-5.4	68									
2016/2017	event 16	HF	25.0	2.7	17	56.5	4.3	68									
2016/2017	event 16	LF	3.2	16.7	4	2.0	5.0	54									