



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 pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université de Lorraine
en Géosciences

Par Romain VALLEE

Efficacité de zones tampons humides à réduire les teneurs en pesticides des eaux de drainage

Soutenue publiquement le 24 avril 2015

Membre du Jury :

M. Enrique BARRIUSO, DR, INRA, Grignon
Mme Véronique GOUY, IR, IRSTEA, Lyon
M. David LANDRY, MCf, Université d'Angers
Mme Béatrice MARIN, MCf, Université de Reims
M. Marc BENOIT, DR, INRA, Mirecourt
Mme Sylvie DOUSSET, Pr, Université de Lorraine
Mme Nathalie LACAZE, Chargée d'étude, AERM

Rapporteur
Rapporteuse
Examinateur
Examinatrice
Co-directeur de thèse
Co-directrice de thèse
Invitée



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



Remerciements

En premier lieu, je tenais à remercier ma directrice de thèse Sylvie DOUSSET de m'avoir proposé ce sujet. Merci pour votre disponibilité, votre optimisme, vos conseils avisés et nos nombreux échanges... en bref merci pour votre encadrement (et ce depuis mes premières années de Master).

Je tenais également à remercier mon co-directeur de thèse Marc BENOIT pour son encadrement et pour la richesse de nos conversations, au cours desquelles j'ai beaucoup appris.

Je remercie les membres du Jury : Mme Véronique Gouy, Ingénieur de recherche à l'IRSTEA-Lyon, et M Enrique BARRIUSO, Directeur de recherche à l'INRA-Grignon, qui ont accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Je remercie également Mme Béatrice MARIN, Maître de Conférences à l'Université de Reims, M David LANDRY, Maître de Conférences à l'Université d'Angers, examinateurs de mes travaux. Je tiens aussi à remercier Mme Nathalie LACAZE de l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse, pour sa présence.

Je remercie l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse, la Zone Atelier Moselle et le Ministère de l'éducation nationale, de l'enseignement supérieur et de la recherche pour leur soutien financier, sans qui ce projet n'aurait pu voir le jour.

Je remercie également, l'équipe de direction du LIMOS devenu le LIEC, merci à Mme Corinne LEYVAL, M Christian MUSTIN et M Fabien THOMAS de m'avoir permis d'apprendre le métier de chercheur dans les meilleures conditions.

Depuis mon arrivée en 2010, pour un stage, j'ai eu la chance de côtoyer des personnes exceptionnelles au sein du LIEC. Je vous salue et je vous tire mon chapeau (casque) pour votre accueil et votre bonne humeur. Je tiens particulièrement à remercier celles et ceux qui ont œuvrés au bon déroulement de ma thèse : Alexis de JUNET, Cécile LORENTZ, Christine FRIRY, David BILLET (Le Taulier), Florence COSTE, Géraldine KITZINGER, Geneviève MAGNIN, Hervé MARMIER, Marie-Christine PELTRE et Thierry BEGUIRISTAIN (Titi). Je remercie également tous les permanents du laboratoire : Anne POSZWA, Aurélie CEBRON, Asfaw ZEGEYE, Damien BLAUDEZ, Laurence MANSUY-HUAULT, Patrick BILLARD et Pierre FAURE.

Le turn-over important des thésards, post-docs et autres non-permanents m'a permis de rencontrer de nombreuses personnes, toutes aussi géniales les unes que les autres : Amélia (Mélo), Aurélie O., Cécile C., Céline (à qui je cède le témoin des pesticides), Charlotte (Chaton) Damien P., Dimitri (Ken), Djihad, Fabien, Fabrice (Le Vosgien, à tous nos kilomètres parcourus), Fadi, Florent, François (Merci pour tes conseils), Jessica, Johanne, Laurence L. (Camille), Léa (et nos nombreux « restos »), Marie, Marina, Olivier (La grande chiche), Quentin et ceux que j'ai malencontreusement oubliés (désolé). Merci à tous pour ces bons moments : « drink », « tea time »...

Remerciements

Aux stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer de près ou de loin. Merci pour votre aide et votre bonne humeur : Céline (tu vois où cela t'as mené !), Florence D., Gérard, Mohamed (quelle joie de t'avoir rencontré, bonne chance à toi pour ton séjour en Espagne), Pauline et Olivier.

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à toutes celles et ceux, extérieures du laboratoire, qui m'ont aidé et avec qui j'ai eu la chance de travailler. Un grand merci à Nicolas CHARTIER, Richard CHERRIER et François-Xavier SCHOTT de la CRAL avec qui j'ai surmonté de nombreuses « galères » sur le terrain, à Xavier DAUCHY, Jean-François MUNOZ, Agnès OTAR, Christelle PALLEZ et les autres personnes de l'ANSES, à Gilles BESSAQUE, Frédéric DIOT et Régine MOSSER-RUCK de Géoressources, à Thierry MAHEVAS et Guy SEZNEC du Jardin Botanique de Nancy, à Emmanuelle MONTARGES-PELLETIER et les autres personnes rencontrées dans le cadre de la ZAM et toutes celles que j'oublie. Je remercie Michel Gury pour sa précieuse aide lors de la description des profils pédologiques. Merci de m'avoir aidé. Je remercie également Météo-France de m'avoir fourni l'ensemble des données souhaitées.

Il est important pour moi de remercier l'ensemble des personnes qui m'ont entouré, soutenu et supporté, en particulier dans ces derniers mois :

- Aux Alsaciens, selon les Mayennais : merci aux Membres de la « Communauté » (pour ne citer qu'eux, Ju et Max, merci pour ces bons « restos » et ces conversations très enrichissantes, quelle évasion !!!), à tous les sportifs et parfois également collègues (Cyclistes, Nageurs, Runners et Trailers, Volleyeurs), à ma coloc' Manue et nos Voisins, à Inès qui en ce jour de Saint-Valentin dort pendant que je rédige.

- Aux Bretons, selon les Meurthe-et-Mosellans : Une pensée très particulière à toi, Paul (dont j'ai appris la naissance il y a quelques heures), bienvenu. Tu verras, on rigole bien. A tes parents, Nanane et Paco, Louison ton frère, mais également à Vio, Gigi et Malo, à Jupette, Bilou (et ... ?), à Lili, Brice (et ... ?), à Slavy et Démis. Laure, tu ne liras très certainement jamais ces lignes, mais je tiens malgré tout à te remercier pour ton accompagnement et ton soutien dans mes débuts de thésard. Je te souhaite beaucoup de réussite et de bonheur.

Pour finir, et puisque c'est toujours la dernière idée que l'on garde en mémoire. Je ne sais comment vous le dire. Peut-être simplement en disant « MERCI » ou plus ! Il a parfois fallu remettre « l'église au milieu du village » mais « c'est à la fin ~~de la foire~~ du bal que l'on ~~compte les bouses~~ paye les musiciens ». Votre obstination, vos encouragements, votre soutien, ... m'ont très largement aidé à mener à bien ce projet.

A Mes Parents, Mon Frère et Ma Famille.

Résumé

En Lorraine, le drainage fréquent des sols argileux favorise les transferts des intrants agricoles (pesticides et engrais) vers les eaux de surface. Dans ce cas, les bandes enherbées réglementaires (BCAE de la PAC) installées en bordure de cours d'eau sont court-circuitées et ne jouent plus leur rôle épurateur vis-à-vis des eaux de surface. Ainsi, des zones tampons humides artificielles (ZTHA) sont préconisées pour prendre le relais des bandes enherbées. Généralement, ces ZTHA sont installées à l'échelle du bassin versant ou du groupe de parcelles et sont donc de taille conséquente, les rendant concurrentielles de la surface agricole utile (SAU). L'objectif de ce projet de recherche est donc d'évaluer l'efficacité de deux ZTHA de taille réduite, installées dans la bande enherbée entre la parcelle drainée et le ruisseau. Pour cela, une approche multi-échelles intégrant des expériences de laboratoire en batch, des suivis dynamiques en bacs pilotes et un monitoring à la parcelle a été mise en place.

Afin d'évaluer l'efficacité des ZTHA au cours des saisons de drainage 2012/13 et 2013/14, le suivi des teneurs en nitrate et de 79 pesticides a été réalisé dans les eaux en entrée et en sortie des ZTHA, ainsi que dans diverses matrices environnementales (sols, sédiment, paille, végétaux). Pour les deux dispositifs, la réduction du flux de nitrate s'est montrée stable, comprise entre 5,4 et 10,9 %, alors que la réduction du flux de pesticides s'est montrée très variable, comprise entre -618,5 et 100 %. Cette variabilité a été expliquée par quatre comportements distincts des molécules. Les fortes valeurs négatives d'efficacité ont été expliquées par une contamination des dispositifs à la suite d'épisodes de ruissellement connexes pour des molécules solubles telles que le 2,4-MCPA ou l'isoproturon. Pour ces deux molécules, l'étude de sorption a montré leur faible affinité avec les matrices environnementales, facilitant leur transport par les eaux de ruissellement et de drainage. D'autres molécules, telles que le boscalide ou l'OH-atrazine, ont présenté des abattements proches de 0. Pour le boscalide, ce comportement a été montré au laboratoire, en accord avec ses fortes capacités d'adsorption et de désorption observées lors des études de sorption et en bacs pilotes. Enfin, certaines molécules ont montré des abattements, allant de 9,9 à 100 %, en lien avec leur faible persistance (2,4-MCPA, clopyralid, mésosulfuron-méthyl,...) ou leur forte affinité pour les matrices environnementales (diflufenicanil, propiconazole, propyzamide,...).

Ces ZTHA de taille réduite, installées dans les bandes enherbées, sont donc efficaces pour limiter la contamination des eaux de surface par les eaux de drainage agricole. Ainsi, la multiplication de ces dispositifs à l'échelle de la parcelle dans le paysage agricole permettrait de réduire la contamination des eaux de surface par les pesticides et les nitrates tout en préservant la SAU. Toutefois, l'efficacité de ces ZTHA restant limitée vis-à-vis de certains pesticides présentant un K_{oc} faible et une DT_{50} élevée, leur installation ne doit pas remettre en cause la réduction en amont des apports phytosanitaires sur les parcelles.

Mots Clés : Dissipation, Drainage, Pesticides, Remédiation, Sorption, Zone humide.

Abstract

In Lorraine, the drainage of clay soils contributes to transfer of agricultural inputs (pesticides and fertilizers) towards surface waters. In this case, the regulatory grass strips (CAP regulation) installed along rivers are bypassed and no longer effective in purifying surface water. Thus, constructed wetlands (CWs) are recommended to take over grass cover bands. Generally, these CWs are installed at watershed scale or at that of several plots and they are therefore quite huge, making them competitive in the cultivated land. The objective of this project is to assess the effectiveness of two small CW, installed in the grass cover band between the drained plot and the river. For this, a multi-scale approach was set up integrating laboratory experiments in batch, pilot study taking into account the water dynamics and monitoring at field scale.

The effectiveness of CW was assessed during the 2012/13 and 2013/14 drainage seasons. The nitrate and 79 pesticides concentrations were monitored at inlet and outlet of CWs and in various substrates (soils, sediment, straw and plants). For both devices, the removal efficiencies measured for nitrate were stable and ranged from 5.4 to 10.9 % of inlet amounts while the reduction of pesticide flows was very variable, ranging from -618.5 to 100 %. This variability was explained by four distinct behaviors. The high negative efficiency values were attributed to neighbored runoff events after heavy rains, for soluble molecules such as 2,4-MCPA or isoproturon. For both molecules, the sorption study showed low affinity for environmental substrates, facilitating their transport by runoff and drainage water. Other molecules such as boscalid or OH-atrazine showed effectiveness close to 0 %. For boscalid, this behavior has been observed in laboratory sorption and pilots studies, in agreement with its strong adsorption and desorption capacities. Finally, some molecules have shown reductions ranging from 9.9 to 100 %, in agreement with their low persistence (2,4-MCPA, clopyralid, mesosulfuron-methyl, ...) or their high affinity for environmental substrates (diflufenican, propiconazole or propyzamide).

These small CWs, located in the grass cover bands, are effective in minimizing the contamination of surface waters by agricultural drainage water. Thus, multiplying the number of these devices at the plot scale in the agricultural landscape would reduce the contamination of surface waters by pesticides and nitrates while preserving the cultivated land. However, the effectiveness of these CWs are limited for pesticides with a low K_{oc} and a long DT_{50} ; thus their installation in plot must not call into question the reduction in the use of pesticides.

Key words: Dissipation, Drainage, Pesticides, Remediation, Sorption, Constructed wetland.

SOMMAIRE :

Liste des abréviations.....	5
Liste des figures.....	7
Liste des tableaux.....	8
Liste des annexes	9
INTRODUCTION GENERALE.....	10
CHAPITRE 1	17
LE CONTEXTE AGROPEDOCLIMATIQUE LORRAIN ET LA CONTAMINATION DES EAUX DE SURFACE PAR LE DRAINAGE AGRICOLE — QUELLES SOLUTIONS POSSIBLES ?	17
1. Contexte et problématique générale de l'étude	16
1.1. Les conditions agropédoclimatiques en Lorraine.....	16
1.1.1. La géologie	16
1.1.2. La pédologie.....	17
1.1.3. Le climat	17
1.2. L'agriculture	18
1.3. Le drainage	20
2. La contamination des eaux de surface par les eaux de drainage	21
2.1. Les pesticides : réglementation et diversité.....	21
2.2. L'exportation de pesticides par les eaux de drainage	21
2.3. Les facteurs influençant l'exportation des pesticides	22
2.3.1. Propriétés physico-chimiques des molécules	23
2.3.2. Texture et structure du sol	24
2.3.3. Conditions climatiques.....	25
2.3.4. Itinéraire cultural	25
3. Contamination des eaux de surface par les eaux de drainage, quelles solutions possibles ?.....	26
3.1. Quels leviers possibles pour limiter la contamination ?	26
3.2. Les zones tampons humides : définition et état des connaissances	27
3.3. Compréhension des mécanismes de remédiation	28
3.3.1. Processus non-destructifs.....	28
Phénomènes d'adsorption/désorption.....	29
L'absorption par les végétaux	32
La volatilisation	33
La sédimentation	33
3.3.2. Processus destructifs	34
La biodégradation	34
L'hydrolyse et la photolyse	36
3.4. Facteurs influençant l'efficacité des zones humides.....	36
3.4.1. Facteurs liés aux zones humides et leur environnement	36
3.4.2. Facteurs liés aux pesticides.....	37
3.5. L'efficacité des zones humides.....	38
3.5.1. Efficacité d'une zone humide en conditions de terrain	38
3.5.2. Cas particulier des fossés.....	43
3.5.3. Cas particulier des mares.....	44
Conclusion.....	46

CHAPITRE 2	49
LES DISPOSITIFS RUSTIQUES DE FILTRATION DES EAUX DE DRAINAGE EN LORRAINE.....	49
1. Un bref historique du projet	47
2. Mise en place et évaluation des dispositifs	47
2.1. Localisation et mise en place des dispositifs.....	47
2.2. Méthode d'évaluation des dispositifs	50
3. Les dispositifs suivis dans le cadre de la thèse	50
3.1. Choix des dispositifs	50
3.2. Présentation des dispositifs	51
3.2.1. Jallaucourt (Moselle).....	51
Localisation et description du dispositif	51
Profil pédologique.....	52
Végétation et évolution des populations.....	54
3.2.2. Ollainville (Vosges).....	55
Localisation et description du dispositif	55
Profil pédologique.....	56
Végétation et évolution des populations.....	58
3.3. Choix des substrats et des pesticides étudiés au laboratoire	58
4. Les autres dispositifs lorrains de filtration des eaux de drainage	59
CHAPITRE 3	60
SORPTION DE SIX PESTICIDES SUR DES SOLS, DES SEDIMENTS ET DE LA PAILLE ISSUS DE DEUX ZONES HUMIDES	60
Résumé synthétique	60
Article: "Sorption of selected pesticides on soils, sediment and straw from a constructed agricultural drainage ditch or pond"	62
1. Abstract	62
2. Introduction	63
3. Materials and Methods	64
3.1. Experimental sites and sampling procedure	64
3.2. Selection of pesticides and chemicals	65
3.3. Sorption studies	66
3.4. Adsorption and desorption modelling	66
3.5. Chromatographic analysis	67
3.6. Statistical analysis	68
4. Results and discussion.....	68
4.1. Sorption Modelling.....	68
4.2. Adsorption isotherms.....	68
Presentation of data	68
Comparing data.....	71
Effect of matrix substrates.....	73
4.3. Desorption isotherms.....	74
Presentation of data	74
Comparing data.....	74
Effect of matrix substrates.....	75
5. Conclusions	76
Acknowledgements.....	76
6. References.....	77

CHAPITRE 4	82
INFLUENCE DE LA SATURATION EN EAU DES SUBSTRATS SUR LA DISSIPATION DES PESTICIDES DANS LES ZONES TAMPONS HUMIDES	82
Résumé synthétique	79
Article: “Influence of substrate water saturation on pesticide dissipation in constructed wetlands”	81
1. Abstract	81
2. Introduction	82
3. Materials and methods	83
3.1. Field sites and sampling procedure	83
3.2. Chemicals	84
3.3. Dissipation studies	84
3.4. Measurements and analysis	85
Mineralisation, and bacteria and fungi abundances	85
Pesticides extraction	85
Pesticide analysis	86
Data analysis	86
4. Results	87
4.1. Soil respiration and the abundances of bacteria and fungi	87
4.2. Global dissipation of pesticides	88
4.3. Effect of water content on dissipation	89
5. Discussion	90
6. Conclusion	95
Acknowledgements	96
7. References	96
CHAPITRE 5	103
INFLUENCE DE LA DYNAMIQUE DE L’EAU SUR LA REDUCTION DU FLUX DE PESTICIDES DANS LES ZONES TAMPONS HUMIDES — ETUDE EN MESOCOSME.	103
Résumé synthétique	99
Article: “Impacts of water flow on pesticide removal from drainage water using pilot-scale wetlands	101
1. Abstract	101
2. Introduction	102
3. Materials and methods	103
3.1. Experimental sites	103
3.2. Selected Pesticides	103
3.3. Pilot set-up	104
3.4. Simulated drainage	105
3.5. Monitoring and sampling	105
3.6. Pesticide analysis	106
3.7. Data analysis	107
4. Results	108
4.1. Physico-chemical parameters of water	108
4.2. Exportations during the S1 to S5 steps	108
4.3. Persistence of the pesticides in water	110
4.4. Pesticide accumulation in pilots	111
5. Discussion	112
5.1. Pilot effectiveness	112
Spreading peaks and remobilisation process	114
Influence of WRT on the effectiveness of the pilots	114
5.2. Fates of accumulated pesticides in the pilots	114
6. Conclusions	115

Acknowledgements.....	116
7. References.....	116
CHAPITRE 6	117
EFFICACITE DE ZONES HUMIDES INSTALLEES DANS LES BANDES ENHERBEES A REDUIRE LA POLLUTION DES EAUX DE DRAINAGE	117
Résumé synthétique	118
Constructed wetlands in grass strips to reduce water contamination from drained fields	121
1. Abstract	121
2. Introduction	122
3. Materials and methods	123
3.1. Site description.....	123
Catchment description and agricultural crops.....	123
Constructed wetland design	123
3.2. Monitoring and sampling	124
3.3. Chemical analysis	125
Pesticide extractions	125
Pesticide analyses	125
Nitrate analyses	126
4. Results	126
4.1. Rainfall and drainage.....	126
4.2. Water contamination by nitrate and pesticides	127
4.3. Substrate contamination by pesticides	129
4.4. Pollutant exportation and effectiveness of the CW	130
5. Discussion.....	138
5.1. Rainfall and drainage.....	138
5.2. Drainage pollutant exportations	138
5.3. Efficiency of constructed wetlands	139
5.4. Environmental and agricultural implications	141
Acknowledgements.....	142
6. References.....	142
CONCLUSION GENERALE	144
1. Rappel de la problématique.....	145
2. Questionnement et démarche scientifique	145
3. Synthèse des résultats	146
4. Apport du travail mené et perspectives	149
BIBLIOGRAPHIE GENERALE	153
ANNEXES	165
RESUME.....	207
ABSTRACT	207

Liste des abréviations

AERM : Agence de l'Eau Rhin-Meuse.

ALPA : Association Lorraine pour la Promotion en Agricole.

AMPA : AminoMéthylPhosphonique Acide.

ANSES : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail.

BCAE : Bonnes Conditions Agro-Environnementales.

CC : Capacité au Champ

CEC : Capacité d'Echange Cationique.

CRAL : Chambre Régionale d'Agriculture de Lorraine.

CW : Constructed Wetland.

DRAAF : Direction Régionale de l'Alimentation, de l'Agriculture et de la Forêt.

DCE : Directive Cadre sur l'Eau.

DT₅₀ : Temps de Demi-vie

ENSAIA : Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Agroalimentaires.

ETP : Evapotranspiration

HPLC : High Performance Liquid Chromatography.

INRA : Institut National de la Recherche Agronomique.

K_f : Coefficient de Freundlich.

K_{foc} : Coefficient de Freundlich normalisé à la teneur en carbone organique.

K_{OC} : Coefficient de distribution normalisé à la teneur en carbone organique.

LHN : Laboratoire d'Hydrologie de Nancy (ANSES).

LIEC : Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux.

LQ ou **LOQ** : Limite de Quantification

MES : Matières En Suspension.

MO : Matière Organique.

OC : Organic Carbon.

PAC : Politique Agricole Commune.

PCR : Polymerase Chain Reaction.

QuECHERS : Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe.

RRZ : Rustic Remediation Zone.

SAD-ASTER : Service pour l'Action et le Développement, unité AgroSystèmes Territoires Ressources.

SAU : Surface Agricole Utile.

SF/SD : Ratio Surface Foncière/Surface Drainée.

SSLRC : Soil Survey and Land Research Center

VD/SD : Ratio Volume du Dispositif/Surface Drainée.

UL : Université de Lorraine.

UIPP : Union des Industries de la Protection des Plantes.

WHC : Water Holding Capacity.

WRT : Water Time Residence.

ZAM : Zone Atelier Moselle.

ZTHA : Zone Tampon Humide Artificielle.

Molécules :

- **BCL** : Boscalide
- **IPU** : Isoproturon
- **MCPA** : 2,4-MCPA
- **NPP** : Napropamide
- **PCZ** : Prochloraze
- **TBZ** : Tébuconazole

Matrices étudiées :

- **J_{So}** : Jallaucourt Soil
- **J_{St}** : Jallaucourt Straw
- **O_{So}** : Ollainville Soil
- **O_{Se}** : Ollainville Sediment

Liste des figures

Figure I-1 : Molécules les plus fréquemment retrouvées dans les eaux de surface (SOeS 2013) ; H pour les herbicides, I pour les insecticides et m pour les métabolites.	11
Figure I-2 : Devenir des pesticides dans l'environnement (Dousset 2005).	12
Figure I-3 : Proportion de terre drainée par rapport à la surface agricole totale des différents pays Européens. Données De la Cueva (2006), et données issues de l'analyse des unités de sols drainés au sein des bases de données Soil Geographic pour l'Europe et de la base de données CORINE LAND COVER 2000.	14
Figure I-4 : Carte géologique de la Lorraine (http://www.cartograf.fr/regions/lorraine.php).	16
Figure I-5 : Cartographie des normales climatologiques. a) Cumul des précipitations quotidiennes (en mm, 1981-2010), b) Moyenne des températures moyennes quotidiennes (en °C, 1981-2010) et c) Cumul des insolation quotidiennes (en heures, 2001-2010). (Source : Météo France).	18
Figure I-6 : a) Les régions agricoles lorraines (source : CRAL) et b) Orientation des exploitations agricoles par cantons (Recensement Agricole 2010).	19
Figure I-7 : a) Part de la SAU drainée (Recensement Agricole 2010) et b) Classes de vulnérabilité des eaux de surface aux transferts de pesticides (source : DRAAF Lorraine), notice en Annexe 2.	20
Figure I-8 : Courbes théoriques des isothermes linéaires, de Freundlich et de Langmuir (Louchart 1999).	32
Figure I-9 : Efficacité de zones humides (% d'abattement) en relation avec (A) le coefficient de partage Octanol-Eau (K_{ow}) et (B) le ratio log (K_{ow} /Solubilité) des résultats obtenus dans le suivi de dispositifs luttant contre la contamination des eaux de drainage ou de ruissellement (disponibles dans le Tableau I-2).	39
Figure II-1: Localisation des 9 dispositifs rustiques de filtration des eaux de drainage.	48
Figure II-2 : Photographie du dispositif de Jallaucourt prise depuis l'entrée (13/11/13).	53
Figure II-3 : Photographie du profil de sol de Jallaucourt et description des horizons.	54
Figure II-4 : Evolution du nombre d'espèces végétales et du recouvrement (en %) du dispositif de Jallaucourt par la végétation, de mai 2012 à septembre 2014.	55
Figure II-5: Photographie du dispositif d'Ollainville prise depuis la sortie (23/04/12).	56
Figure II-6 : Photographie du profil de sol d'Ollainville et description des horizons.	57
Figure II-7 : Evolution du nombre d'espèces végétales et du recouvrement (en %) du dispositif d'Ollainville par la végétation, de mai 2012 à septembre 2014.	58
Figure III-1: Location map and schematic diagram of the vegetated ditch (Jallaucourt and pond (Ollainville).	65
Figure III-2: Adsorption (cross symbols) and desorption (triangle symbols) isotherms for all molecules on the straw (J_{st}) and sediments (O_{se}). Desorption isotherms from 2 mg/L initial concentration.	70
Figure IV-1 : Cumulative evolution of global mineralisation from contaminated (Δ) and blank samples (+) with modelling curves for contaminated (—) and blank (- - -) samples for each step (T_0 , T_{40-80} , and T_{80-120}).	89

Figure IV-2: Experimental points (+) of isoproturon, napropamide, and tebuconazole dissipation during 120 days of incubation and fit according to different steps T_{0-120} (—), T_{0-40} (---), T_{40-80} (----), and T_{80-120} (- - -).....	93
Figure V-1: Experimental pilots of Jallaucourt (A) and Ollainville (B) in the phytotronic room after 75 days of experiment.	104
Figure V-2: Pesticide concentrations in the effluents during the S1 to S5 steps and in water during the S6 step for the Ollainville and Jallaucourt pilot.	109
Figure V-3: Pesticide concentrations in the different matrices of the Ollainville (soil and plants) and Jallaucourt (soil, plants and straw at up and down device) pilots at 7 (or S1 step), 14 (S2), 21 (S3), 28 (S4), 33 (S5), 47, 61 and 75 days.	111
Figure VI-1: Location map and schemes of the constructed wetlands.	124
Figure VI-2: Meteorology and hydrology at Jallaucourt and Ollainville device locations: (1) daily rainfall (mm) and mean daily temperature ($^{\circ}\text{C}$), (2) drain discharge ($\text{m}^3 \text{ day}^{-1} \text{ ha}^{-1}$) and estimated water residence time (hrs).	128
Figure VI-3: Total pesticide concentrations (ng.L^{-1}) and nitrate concentrations (mg.L^{-1}) at the inflow and at the outflow over time at Jallaucourt and Ollainville.	129
Figure VI-4: Pesticide concentrations ($\mu\text{g kg}^{-1}$) in straw and sediment at Jallaucourt and in plants and sediment at Ollainville.	130

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Diverses classes de solubilité, de persistance (DT_{50}) et de mobilité dans les sols pour divers fongicides d'après Komárek et al. (2010).	22
Tableau I-2 : Données issues de 8 études traitant de l'efficacité de zones tampons humides artificielles pour lutter contre la contamination des eaux de surface par les eaux de drainage ou de ruissellement en conditions de terrain.	40
Tableau I-3 : Données issues de 6 études traitant de l'efficacité de fossés ou de mares pour lutter contre la contamination des eaux de surface par les pesticides en conditions de terrain ou simulées.	45
Tableau II-1 : Synthèse des principales caractéristiques des 9 dispositifs de filtration des eaux de drainage installés en Lorraine.	49
Tableau II-2 : Principales propriétés physico-chimiques des horizons du profil de sol réalisé dans la bande enherbée à Jallaucourt.	53
Tableau II-3 : Principales propriétés physico-chimiques des horizons du profil de sol réalisé dans la bande enherbée à Ollainville.	57
Tableau II-4 : Principales caractéristiques physico-chimiques des échantillons prélevés.	59
Tableau II-5 : Principales propriétés physico-chimiques des molécules sélectionnées (University of Hertfordshire, 2013).	59
Table III-1: Physico-chemical characteristics of the studied substrates.	65
Table III-2: Main properties of the six studied pesticides (FootPrint, 2011).	66
Table III-3: Values of the Freundlich adsorption parameters K_{fads} ($\text{mg}^{1-n} \text{ L}^n \text{ kg}^{-1}$) and n_{ads} for the six pesticides studied on substrates and K_{foc} ($\text{mg}^{1-n} \text{ L}^n \text{ kg}^{-1}$).	69
Table III-4: Values of the Freundlich desorption parameters K_{fdes} ($\text{mg}^{1-n} \text{ L}^n \text{ kg}^{-1}$) and n_{des} for pesticides studied on substrates ($\%_{\text{ads}}$ is the amount of pesticide adsorbed for the initial concentration, $\%_{\text{des}}$ is the cumulative amounts desorbed and $H = n_{\text{des}}/n_{\text{ads}}$).	71

Table III-5: Non-desorbable amounts pesticides on different substrates (mg/kg).	75
Table IV-1 : Main characteristics of the studied substrates.....	83
Table IV-2: Main properties of the six studied pesticides (University of Hertfordshire 2013).....	84
Table IV-3: Mineralisation parameters of blank and contaminated samples with C_{co2max} (g of carbon), k_{co2} (days ⁻¹) and the percentage of organic carbon mineralised (% of initial quantity).	88
Table IV-4: Results of qPCr (16S and 18S) for the contaminated and blank samples at T_0 , T_{40} , T_{80} , and T_{120}	90
Table IV-5: Pesticide dissipation rates during the 120 days of incubation and for each step (in % of the pesticides amount at beginning of each step).	91
Table IV-6: Modelled values of dissipation obtained for each step (T_{0-40} , T_{40-80} , and T_{80-120}) with C_0 (% of extracted at T_0) k (days ⁻¹) and $t_{1/2}$ (days).	94
Table V-1: Main properties of the studied pesticides (University of Hertfordshire, 2013).	104
Table V-2: Mains characteristics of the pilot substrates.....	105
Table V-3: Simulated drainage parameters and hydraulic characteristics of the pilots for each step (S1 to S6).	106
Table V-4: Pesticide contents (mg) in the pilot influents and effluents, cumulative exports for each charge step (%) in the pilot effluents and the sum of both (presented in bold).	110
Table V-5: Values of the dissipation model obtained for pesticides in aqueous and solid phases (soils and plants from the Ollainville pilot and soils, plants and straw from the Jallaucourt pilot), with C_0 ($\mu\text{g.L}^{-1}$ or mg.kg^{-1}), k (days ⁻¹) and $t_{1/2}$ (days).	113
Table VI-1 : Rainfall and drainage (mm) from October to January and from February to May for both seasons, and the 30-yr normal (1981-2010) of rainfall and evapotranspiration (ETP) (mm).	127
Table VI-2: Main characteristics of monitored pesticides and their limits of quantification using SPE-HPLC-MS/MS.....	132

Liste des annexes

Annexe 1 : Esquisse pédologique des sols lorrains (Source INRA-ENSAIA-CRAL, L. Florentin)...	163
Annexe 2 : Regroupement typologique réalisé pour constituer des classes de vulnérabilité pour les eaux de surface.	166
Annexe 3 : Résumé d'études sur le transport des pesticides via les eaux de drainage.	167
Annexe 4 : Le fonctionnement hydrologique des zones humides et des dispositifs filtrants.	168
Annexe 5 : Liste des molécules recherchées dans les eaux de drainage, leur limite de quantification ainsi que leurs principales propriétés physico-chimiques.	169
Annexe 6 : Description du dispositif d'Avillers-sainte-Croix (Meuse).	171
Annexe 7 : Description du dispositif de Broussey-en-Woëvre (Meuse).	173
Annexe 8 : Description du dispositif de Domprix (Meurthe et Moselle).	175
Annexe 9 : Description du dispositif d'Haroué (Meurthe et Moselle).	177
Annexe 10 : Description du dispositif de Manoncourt-sur-Seille (Meurthe et Moselle).	178
Annexe 11 : Description du dispositif de « La Bouzule » (Meurthe et Moselle).	180
Annexe 12 : Description du dispositif de Ville-sur-Ilon (Vosges).	181
Annexe 13 : Chapitre 3 ; article publié dans « Environmental Science and Pollution Research ».	183
Annexe 14 :Chapitre 4 ; article publié dans « Environmental Science and Pollution Research ».	195

Introduction générale

Les termes de pesticides, produits phytopharmaceutiques ou encore produits phytosanitaires désignent l'ensemble des préparations contenant une ou plusieurs molécules actives à usage biocide. Leur utilisation a pour objectif de protéger les végétaux cultivés et les denrées contre des organismes considérés par les producteurs comme nuisibles (maladies, insectes, adventices,...) en prévenant leurs actions, en exerçant une action sur leurs processus vitaux (Domange 2005). En France, la consommation de pesticides est essentiellement due à l'agriculture et s'est élevée à 48 800 T de matières actives (molécules organiques) en 2011 selon l'union des industries de la protection des plantes (UIPP) dont une part importante correspond aux herbicides (34 %).

L'utilisation intensive des produits phytosanitaires et des engrais en agriculture, ainsi que l'amélioration génétique et la mécanisation ont, par exemple, permis de multiplier par 4 la production de blé en France, depuis les années 1950 (Gnis, 2014). Toutefois, le recours important aux substances chimiques de synthèse industrielle en agriculture n'est pas sans conséquence sur l'environnement. En effet, la problématique du transfert des pesticides vers les eaux a été très rapidement mise en évidence, dès les années 70, par Schiavon and Jacquin (1973) dans les eaux de drainage, par Hörmann et al. (1979) dans les eaux de surface ou encore Pionke and Glotfelty (1990) dans les eaux souterraines. De plus, l'eau n'est pas le seul compartiment de l'environnement concerné par cette problématique. Une contamination généralisée est observée. Barrie et al. (1992) ont révélé la présence de pesticides en Arctique, Peterle (1969) et Tanabe et al. (1983) en Antarctique (air, eau, glace et neige). En Europe, les glaciers des Alpes n'échappent pas à cette contamination puisque des pesticides organochlorés ont été retrouvés jusqu'à 1800 m d'altitude (Kirchner et al. 2009). D'autres études ont montré la présence de pesticides en milieu urbain, sur les bords de routes, en sortie de stations d'épuration ou encore au sein de bassin versant forestier (Holoubek et al. 2009; Villanneau et al. 2011).

Suite à cette contamination généralisée de l'environnement, les eaux de surface et souterraines sont apparues comme des ressources à préserver ou restaurer. En France métropolitaine, ce sont les eaux de surface qui sont les plus touchées. Le réseau d'observation mis en place en janvier 2007 dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) (JOCE, 2000) révèle que 93 % des 2552 points de mesure des eaux de surface sont touchés par la présence d'au moins une molécule et 19 % des points présentent plus de 20 pesticides quantifiés au moins une fois en 2011 (SOeS 2013). Il est tout de même important de noter que 70 % des points présentent une concentration totale moyenne en pesticides inférieure à 0,5

$\mu\text{g.L}^{-1}$ et seulement 17 points montraient une concentration moyenne annuelle supérieure à $5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les molécules les plus régulièrement quantifiées sont essentiellement des herbicides ou leurs métabolites. Dans les eaux de surface, le glyphosate et son métabolite l'AMPA sont respectivement détectés dans plus de 30 % et 60 % des analyses (Figure I-1). Pour ce qui est des eaux souterraines, celles-ci sont moins touchées que les eaux de surface (SOeS 2013). Seulement 63 % des 1862 points de mesures présentaient une contamination par au moins une molécule en 2011 et 37 % des points de suivi présentaient des contaminations totales moyennes inférieures à $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$. Comme pour les eaux de surface, les molécules les plus détectées sont des herbicides et leurs métabolites. L'atrazine et l'atrazine-déséthyl sont respectivement quantifiés dans 22 % et 44 % des analyses. Par contre, le glyphosate et l'AMPA sont peu quantifiés dans les eaux souterraines. Bien que les niveaux de contamination ne soient pas forcément très élevés, la pollution semble persistante puisque des molécules telles que l'atrazine et le L-métolachlore, respectivement interdites en 2003 et 2008, sont régulièrement retrouvées dans les eaux de surface et souterraines, ainsi que leurs métabolites. Toutefois, le S-métolachlore est toujours autorisé et ces énantiomères peuvent être confondus lors des analyses.

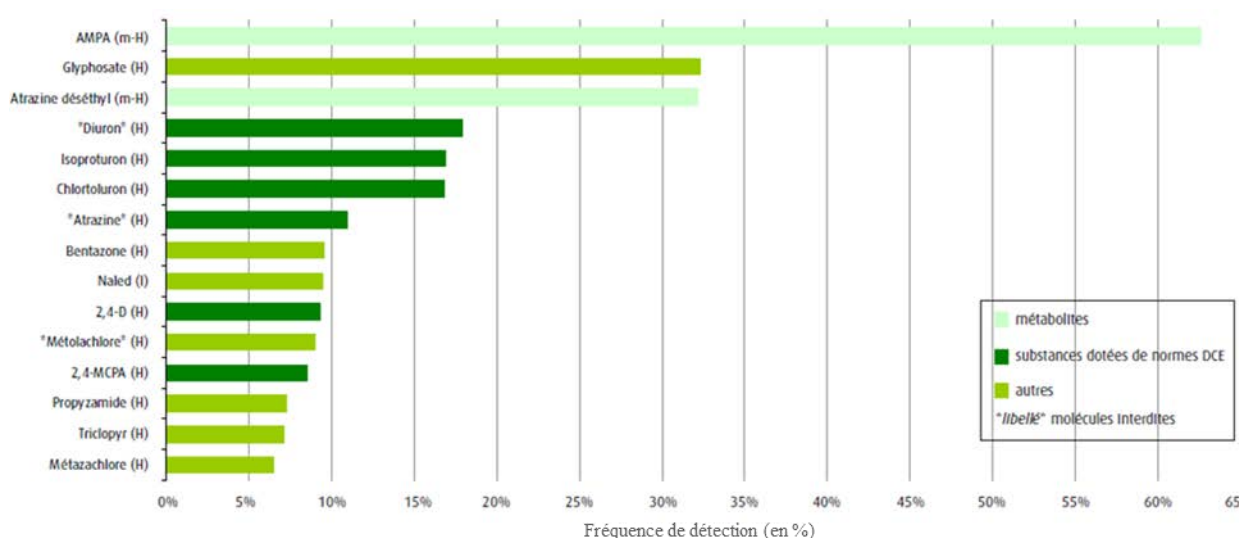


Figure I-1 : Molécules les plus fréquemment retrouvées dans les eaux de surface (SOeS 2013) ; H pour les herbicides, I pour les insecticides et m pour les métabolites.

Différentes voies de transfert sont mises en cause pour expliquer cette contamination. La présence de produits phytosanitaires dans l'environnement peut être le résultat de pollutions ponctuelles ou diffuses. Les pollutions ponctuelles correspondent principalement à des sources accidentelles ou à des erreurs de manipulation. Les pollutions diffuses correspondent à un ensemble de processus permettant la dispersion des produits

phytosanitaires depuis leurs lieux d'application vers l'environnement. En effet, les conditions d'utilisation des pesticides impliquent que seule une faible part des substances actives atteint sa cible (Domange 2005). Les mécanismes impliqués dans la dispersion des produits phytosanitaires dans l'environnement sont la volatilisation, le transport aérien puis les dépôts atmosphériques pendant et après application mais aussi le ruissellement et le lessivage. La Figure I-2 recense les principales voies de transfert rencontrées en agriculture. A l'échelle du bassin versant et de la parcelle, les pertes de produits phytosanitaires par dispersion aérienne sont généralement comprises entre 20 et 30 %, lors de l'application (Van den Berg et al. 1999; Aubertot et al. 2005). Ces mêmes auteurs reportent des pertes par volatilisation après application comprises entre 40 et 50 % de la quantité appliquée. Les exportations de produits phytosanitaires via le ruissellement représentent généralement 1 % de la quantité appliquée mais peuvent atteindre 10 % (Carter 2000; Aubertot et al. 2005). Pour ce qui est des eaux de drainage, les pertes généralement admises se situent autour de 0,5 % de la quantité appliquée mais peuvent atteindre 5 % ou plus dans certaines conditions (Carter 2000). Dans le cas d'une parcelle agricole drainée, une partie des pertes par lessivage participera à la contamination des eaux de surface. Dans le cas d'une parcelle non drainée, les pertes par lessivage contamineront principalement les eaux souterraines.

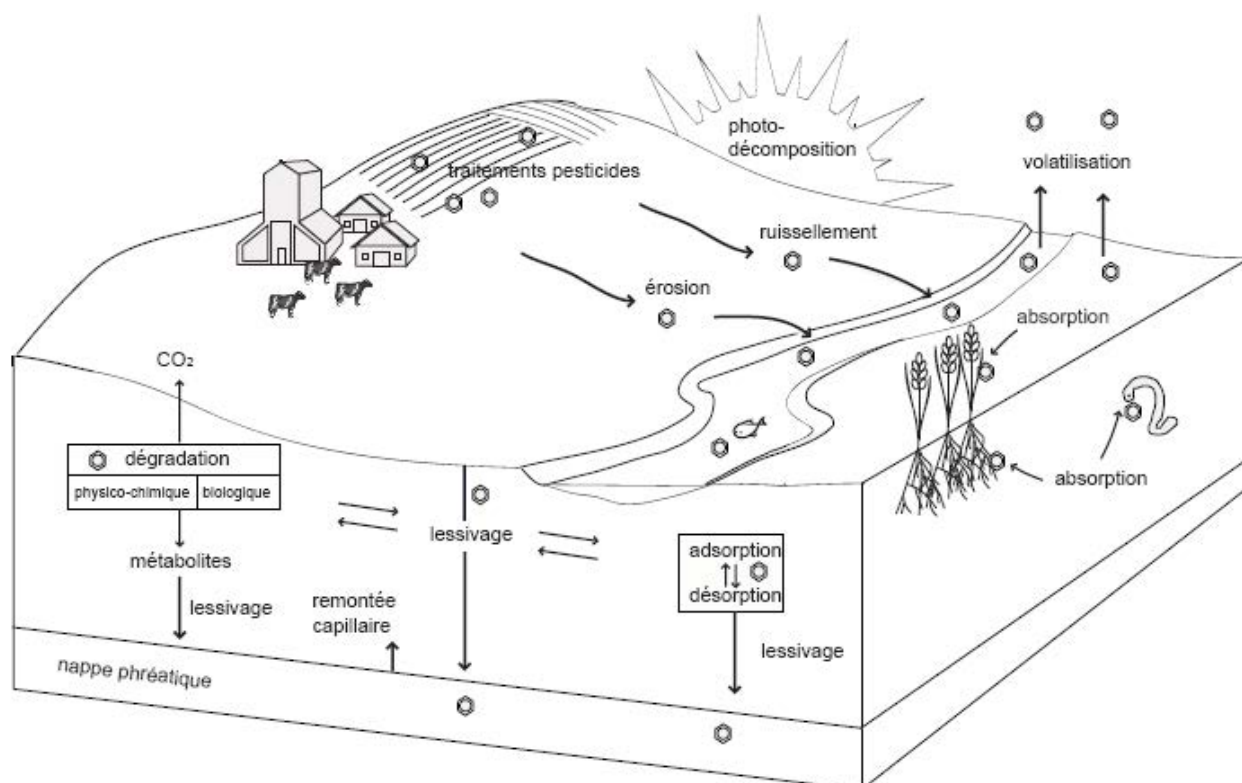


Figure I-2 : Devenir des pesticides dans l'environnement (Dousset 2005).

Afin de lutter contre la pollution liée à ces voies de transfert des produits phytosanitaires, des mesures telles que l'installation de bandes enherbées et de zones non traitées aux abords des points d'eau ont fait l'objet de réglementation ou de mesures incitatives (PAC, BCAE). Ces outils ont pour objectif de limiter les transferts via le ruissellement ou la dérive des produits phytosanitaires lors de leur utilisation, essentiellement pour la protection des eaux de surface.

Bien que les exportations et les concentrations (de quelques ng.L^{-1} à plusieurs centaines de $\mu\text{g.L}^{-1}$) observées dans les eaux de drainage soient généralement plus faibles que celles rencontrées dans les eaux de ruissellement (Flury 1996; Louchart et al. 2001; Freitas et al. 2008), aucune régulation réglementaire visant à limiter leur impact sur l'environnement n'est disponible. Pourtant, les eaux de drainage court-circuitent les bandes enherbées et sont, dans la grande majorité des cas, directement déversées dans le réseau hydrographique ou atteignent celui-ci via de petits fossés collecteurs. Ainsi, la contamination des eaux de surface par les eaux de drainage peut être un frein à la réalisation des objectifs définis par la DCE.

Ce manque de législation autour de la problématique des eaux de drainage est d'autant plus important puisque cette technique est très utilisée au niveau européen (Figure I-3). En effet, la proportion de surface agricole drainée est très variable en Europe et s'étend de 0,5 % en Espagne à 93 % de la SAU en Finlande (De la Cueva 2006). En France, 2 861 000 d'hectares sont drainés, soit 10,3 % de la SAU (Recensement Agricole 2010). De ce fait, la mise en place de mesures pouvant limiter l'exportation des pesticides vers les eaux de surface pourrait donc être un levier supplémentaire permettant la réalisation des objectifs de la DCE, à savoir le maintien voire la restauration de la qualité chimique des eaux. Ainsi, généraliser à grande échelle ce type de mesures pourrait permettre de protéger durablement la ressource en eau.

Afin de lutter contre la contamination des eaux de surface, des bonnes pratiques d'aménagement de l'espace agricole sont régulièrement proposées (Moore et al. 2001; Gregoire et al. 2009). Dans ce cadre, les eaux de drainage qui court-circuitent les bandes enherbées peuvent être interceptées et temporairement stockées dans des zones tampons humides artificielles (ZTHA) avant de rejoindre le réseau hydrographique. Cette gestion des eaux de drainage peut se faire à différentes échelles, de la parcelle jusqu'au bassin versant. Actuellement, les données bibliographiques disponibles reportent essentiellement des études à l'échelle du groupe de parcelles (Maillard et al. 2011; Passeport et al. 2013; Tournebize et al. 2013). A cette échelle, il est possible de mettre en place des ZTHA de taille et de volume

conséquents permettant une optimisation de leur fonctionnement. Toutefois, ce type de dispositif présente certains inconvénients. En effet, en raison de leur taille importante, de plusieurs centaines à plusieurs milliers de mètres carrés, ces zones humides sont difficilement reproductibles car en concurrence avec l'espace cultivable. De plus, cette concurrence les rend peu acceptables auprès des agriculteurs. A l'instar de ces études, les ZTHA proposées dans ce programme de recherche ont été installées dans les bandes enherbées, pour une gestion des eaux de drainage à l'échelle de la parcelle. Cependant, la contrainte de les placer dans les bandes enherbées limite leur taille et donc réduit le temps de stockage des eaux de drainage. Les objectifs de cette thèse sont donc *i)* d'évaluer l'efficacité de deux ZTHA installées dans une bande enherbée en Lorraine et *ii)* de comprendre leur fonctionnement ainsi que les processus mis en jeu dans l'efficacité de ces dernières.

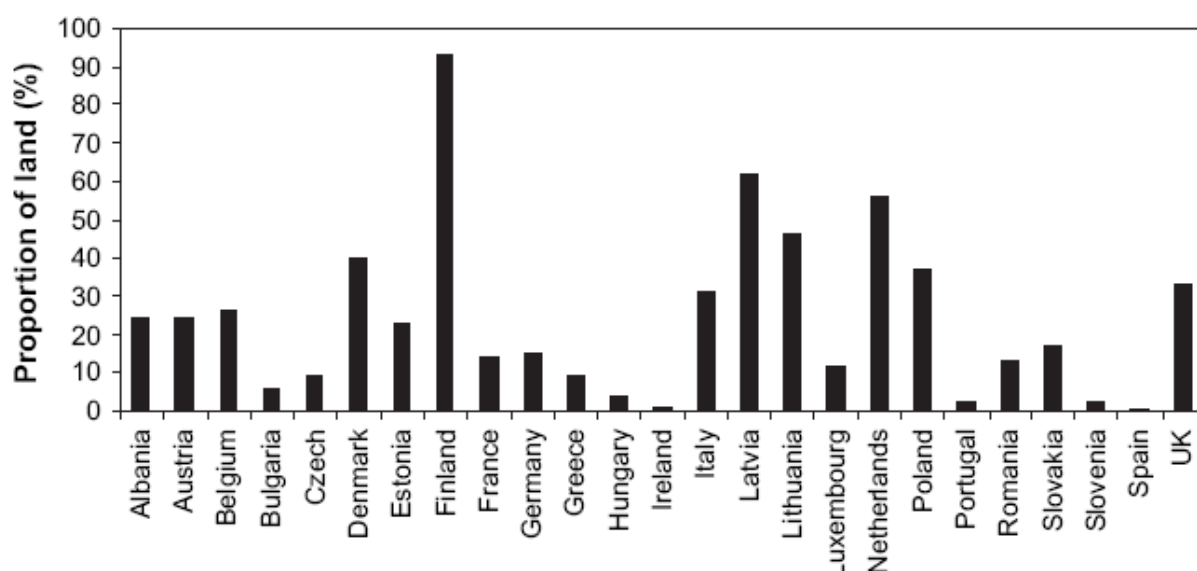


Figure I-3 : Proportion de terre drainée par rapport à la surface agricole totale des différents pays Européens. Données De la Cueva (2006), et données issues de l'analyse des unités de sols drainés au sein des bases de données Soil Geographic pour l'Europe et de la base de données CORINE LAND COVER 2000.

Dans ce sens, une étude bibliographique a permis d'évaluer l'état des connaissances et d'identifier les principaux facteurs expliquant l'efficacité et le fonctionnement des ZTHA (**Chapitre 1**). Le **Chapitre 2** de ce manuscrit a pour objectif de présenter les différents partenaires associés dans ce programme de recherches et les neuf zones tampons humides installées en Lorraine. De plus, il y est justifié le choix des deux dispositifs qui ont fait l'objet d'un suivi particulier au cours de ce projet ainsi que le choix des six pesticides et des quatre matrices étudiées au laboratoire. A la suite de l'étude bibliographique, deux processus majeurs ont été identifiés comme conditionnant fortement l'efficacité des ZTHA. Ainsi, des

isothermes de sorption (**Chapitre 3**) et des cinétiques de dissipation (**Chapitre 4**) de six pesticides ont été réalisées en « batch » au laboratoire sur quatre matrices. Ces études ont été réalisées afin de reproduire certaines conditions de terrain (faibles concentrations, alternance de périodes inondées et sèches...). La dynamique de l'eau jouant un rôle primordial dans le fonctionnement des ZTHA, une étude en bacs pilotes (à l'échelle 1/10 ou 1/20^{ième}) a donc été mise en place (**Chapitre 5**). Au cours de cette étude, les exportations des six pesticides ont été suivies en faisant varier les temps de résidence dans les bacs pilotes et les concentrations d'entrée. De plus, cette étude constitue une échelle intermédiaire, permettant de faire le lien entre les résultats obtenus lors des études en « batch » et ceux obtenus au terrain, lors du suivi des ZTHA au cours des saisons de drainage 2012/2013 et 2013/2014 (**Chapitre 6**). Dans ce chapitre, la qualité des eaux d'entrée et de sortie de deux ZTHA a été suivie, dans lesquelles 79 pesticides et les nitrates ont été recherchés. L'efficacité des ZTHA a été évaluée, en comparant les flux entrants et sortants pour ces molécules. Afin de mieux comprendre le fonctionnement des ZTHA, les principales matrices rencontrées (paille, sédiment et végétaux) ont été prélevées et des extractions de pesticides ont été réalisées sur ces matrices. Enfin, une **Conclusion générale** synthétise l'ensemble des résultats obtenus et permet de proposer des perspectives à ces travaux.

Chapitre 1

Le contexte agropédoclimatique Lorrain et la contamination des eaux de surface par le drainage agricole — Quelles solutions possibles ?

1. Contexte et problématique générale de l'étude

1.1. Les conditions agropédoclimatiques en Lorraine

1.1.1. La géologie

La Lorraine présente trois ensembles géologiques distincts dont les subdivisions géologiques sont cartographiées en Figure I-4. Les Hautes Vosges ou Vosges cristallines, situées à l'extrême sud-est de la Lorraine, se caractérisent par la présence de roches cristallines (granites, gneiss, migmatites) mises en place lors de l'orogénèse Hercynienne. S'ensuivent vers l'ouest, les Basses Vosges ou Vosges gréseuses qui forment une ceinture autour des Vosges Cristallines. Cette formation, datant essentiellement du Buntsandstein, est caractérisée par l'affleurement de grès et de conglomérats laissés par les dépôts des grands fleuves du Trias inférieur. Enfin, le reste de la Lorraine est défini par un ensemble de couches géologiques dont l'affleurement est organisé en une série d'auréoles correspondant à l'extrémité est du Bassin Parisien. Cette aire est représentée par une succession de cuestas et de dépressions, mise en place entre le Trias moyen et le Crétacé. Ces ères géologiques sont marquées par l'alternance de sédimentation marine sur de vastes plateformes carbonatées à récifs coralliens et de dépôts de matériel terrigène en milieu calme et plus profond. Les marnes, calcaires et argilites sont les roches les plus couramment rencontrées dans cette partie.

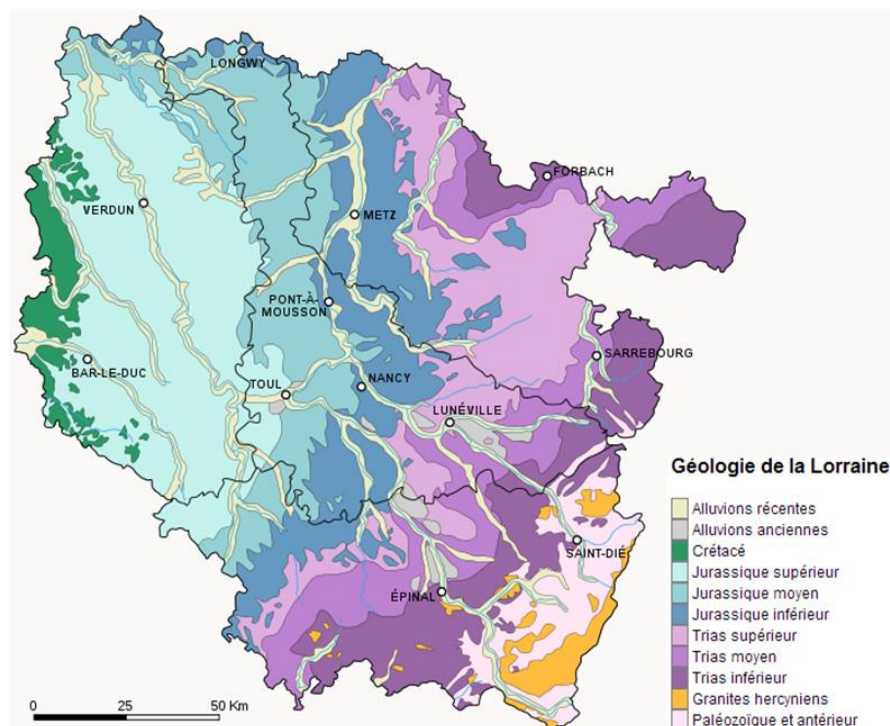


Figure I-4 : Carte géologique de la Lorraine (<http://www.cartograf.fr/regions/lorraine.php>).

1.1.2. La pédologie

L'altération de ces formations est à l'origine de sols très différents et peut être amplifiée par certains facteurs de station (végétation, pente, climat,...). La pédogénèse des formations géologiques cristallines et gréseuses des Vosges conduit à la formation de sols à dominante sableuse avec une acidité plus ou moins marquée. Le sol le plus rencontré dans cette zone est donc l'alocrisol, selon la classification du référentiel pédologique (Baize and Girard 2008). Certains facteurs de station tels que la richesse en cations de la roche mère, la végétation ou encore le climat peuvent engendrer des processus de podzolization. Ainsi, il est fréquent de rencontrer des podzosols et ses intermédiaires dans cette partie de la Lorraine. La région géologique sédimentaire de la Lorraine est quant à elle caractérisée par des sols aux propriétés très différentes issus de l'altération des marnes, calcaires, argilites... Dans cette partie, les paysages rencontrés correspondent à une succession de cuestas, de plateaux aux sols filtrants et de plaines aux sols argileux et humides. Par ailleurs, de nombreux placages de limons sont observables dans cette partie de la Lorraine ce qui influence la pédogénèse. Les profils de sols les plus régulièrement rencontrés sont des brunisols, des calcosols, des calcisols, des régosols ou encore des pélosols et des luvisols. Une esquisse cartographique de la pédologie des sols Lorrains est disponible en Annexe 1. Ces sols présentent des potentiels agronomiques satisfaisants grâce à une importante réserve en nutriments et une forte réserve utile. Malgré tout, l'altération des marnes et calcaires amène à la libération d'importantes quantités de particules fines (argiles, limons). Aussi, la forte proportion d'argile observée au sein de ces profils limite la conductivité hydraulique et engendre ainsi des problèmes de circulation de l'eau dans ces sols. Ce phénomène peut être amplifié par l'apparition d'une nappe perchée temporaire, à certaines périodes de l'année, induite par la présence d'un substratum imperméable.

1.1.3. Le climat

Le climat de la Lorraine est le résultat d'une dominance des influences océaniques mais selon les vents dominants, des influences septentrionales et continentales s'y exercent également. Ces influences impliquent des changements rapides et brutaux du climat ainsi que des saisons marquées et contrastées. Compte tenu du relief vosgien, le massif présente un climat différent du reste de la Lorraine, en particulier la pluviométrie qui y est nettement supérieure avec l'augmentation de l'altitude. Par ailleurs, la zone de Nancy-Metz présente des normales climatologiques légèrement différentes à celle du reste du plateau Lorrain (Figure I-

5). En effet, cette zone présente une pluviométrie un peu plus faible et une moyenne des températures sensiblement plus importante.

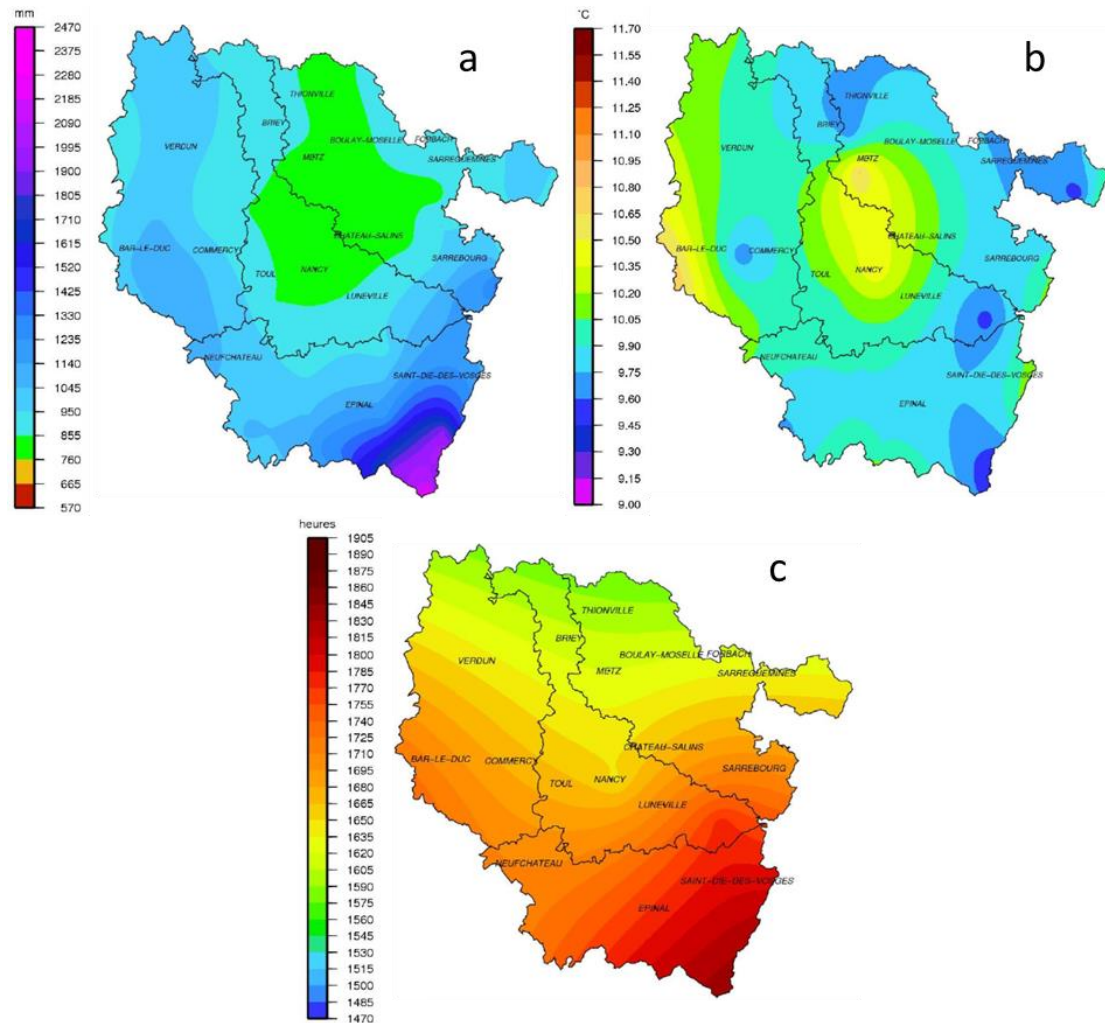


Figure I-5 : Cartographie des normales climatologiques. a) Cumul des précipitations quotidiennes (en mm, 1981-2010), b) Moyenne des températures moyennes quotidiennes (en °C, 1981-2010) et c) Cumul des insolation quotidiennes (en heures, 2001-2010). (Source : Météo France).

1.2. L'agriculture

Le territoire lorrain, comme le territoire français, peut être subdivisé en régions agricoles. Ces zones ont été définies en 1946 et stabilisées par Klatzmann (1955) afin de mettre en évidence des zones agricoles homogènes qui couvrent un nombre entier de communes. Il existe 411 régions agricoles en France dont 13 en Lorraine (Figure I-6). Le sud-est de la Lorraine correspond aux régions de la Montagne Vosgienne et de la Vôge, caractérisées par des sols sableux et acides aux faibles potentiels agronomiques. L'agriculture de ces régions est fortement dominée par l'élevage (prairie permanente et alpage) et la sylviculture. Vers l'ouest se situe la région agricole du plateau Lorrain, immense et

hétérogène, qui présente de bons potentiels agronomiques mais nécessitant souvent d’être drainés. Les régions agricoles de la Woëvre, du Pays haut et du Pays de Montmédy présentent des sols argileux, ‘lourds’ avec une tendance marquée à l’hydromorphie qui impose la mise en place de drainage afin d’optimiser l’utilisation de ces sols aux potentiels agronomiques élevés.

D’après le recensement agricole (2010), le territoire Lorrain est recouvert à 49 % par les activités agricoles et à 36 % par les activités sylvicoles. La surface agricole utile (SAU) est utilisée pour moitié par les activités liées à l’élevage telles que les prairies temporaires, les cultures fourragères et 38 % de la SAU correspondent à des surfaces toujours en herbe. L’autre moitié est utilisée pour les productions de grandes cultures, fortement dominées par la culture du blé tendre (21 %) suivie de l’orge/escourgeon (13 %). Les oléagineux occupent également 13 % de la SAU, dont 98 % de colza (CRAL, 2010) Les zones dominées par l’élevage se situent essentiellement dans le sud et l’est de la Lorraine alors que les zones céréalières se trouvent au centre et à l’ouest (Figure I-6).

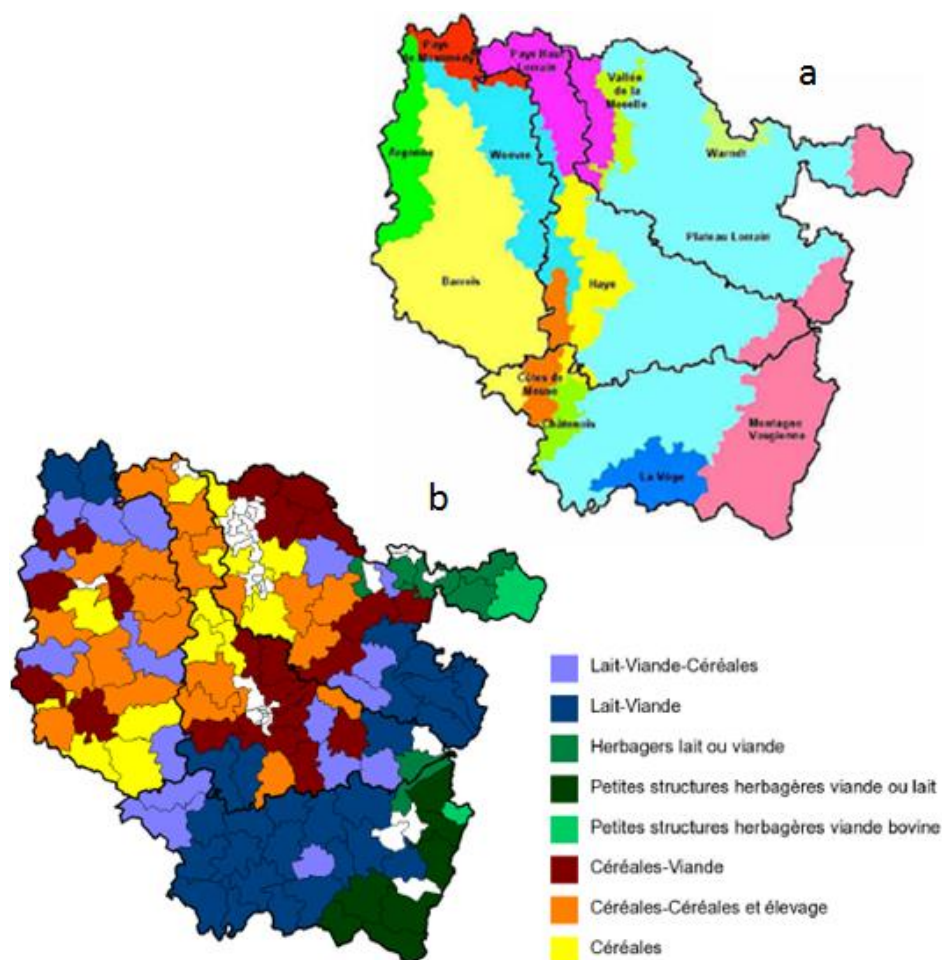


Figure I-6 : a) Les régions agricoles lorraines (source : CRAL) et b) Orientation des exploitations agricoles par cantons (Recensement Agricole 2010).

1.3. Le drainage

Les sols « lourds » associés aux conditions climatiques lorraines, peuvent limiter l'utilisation de certaines parcelles agricoles. Le drainage permet d'apporter une solution à ce problème mais engendre des contraintes environnementales. En effet, le drainage facilite la connexion entre la solution du sol et les eaux de surface, favorisant ainsi le transport des intrants agricoles (produits phytosanitaires, engrais...) vers le réseau hydrographique. En 2010, la superficie drainée était de 185 000 ha, soit 16 % de la SAU (Recensement Agricole 2010) mais des pourcentages plus élevés peuvent être observés et atteindre près de 70 % dans certains bassins versants. Ainsi, plusieurs classes de vulnérabilité des eaux de surface aux transferts de pesticides ont été définies pour lesquelles le drainage joue un rôle important (Figure I-7). Bien que le rythme des travaux de drainage ait diminué entre les recensements de 2000 et 2010, cette pratique reste fortement utilisée. En effet, entre 1988 et 2000, la superficie des parcelles drainées a augmenté de 35 % alors que cette augmentation n'a été que de 14 % entre 2000 et 2010, soit un rythme de 2 200 ha.an⁻¹. Cependant, compte tenu de l'augmentation constante du prix mondial des céréales, le rythme de drainage semble s'accélérer ces dernières années. De plus, l'installation de nouveaux drainages se fait généralement au détriment des prairies. En effet, les surfaces toujours en herbe qui représentent 38 % de la SAU ont diminué de 30 % depuis les années 1970 au profit des grandes cultures.

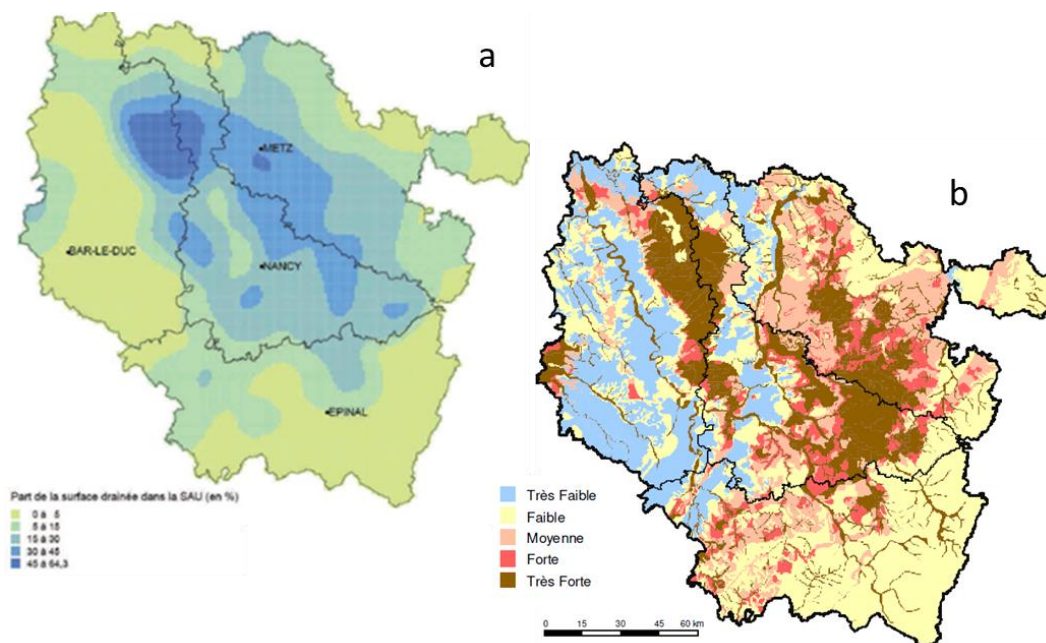


Figure I-7 : a) Part de la SAU drainée (Recensement Agricole 2010) et b) Classes de vulnérabilité des eaux de surface aux transferts de pesticides (source : DRAAF Lorraine, 2006), notice en Annexe 2.

2. La contamination des eaux de surface par les eaux de drainage

2.1. Les pesticides : réglementation et diversité

Au niveau mondial, les termes généralistes produits phytosanitaires ou phytopharmaceutiques abusivement désignés sous le terme plus générique de pesticides regroupent un panel très important de molécules, réparties dans plus de 100 familles différentes pour environ 10 000 formulations. Les principaux usages sont ceux des herbicides pour lutter contre les adventices des cultures, des fongicides pour lutter contre les champignons pathogènes et des insecticides pour lutte contre les insectes. En France, environ 4 000 solutions commerciales, issues des 423 matières actives autorisées en 2013 au niveau européen, bénéficient d'une autorisation de mise sur le marché. Suite aux problématiques environnementales liées aux pesticides, une réévaluation tous les 10 ans des molécules a été exigée par l'Europe (JOCE, 2006), ce qui a engendré une forte diminution du nombre de molécules autorisées, puisqu'en 1993 environ 1 000 matières actives bénéficiaient d'une autorisation.

Cette diversité importante de molécules est à l'origine d'une grande diversité de comportement dans l'environnement. Les critères les plus couramment utilisés pour décrire et étudier le devenir des pesticides sont la solubilité dans l'eau (mg.L^{-1}), le temps de demi-vie (jours), le coefficient de distribution dans le sol (K_d) normalisé au pourcentage de carbone organique K_{oc} (mL.g^{-1}). La table définie par Komárek et al. (2010) présente diverses classes de solubilité, de temps de demi-vie (DT_{50}) et de mobilité en accord avec le SSLRC au Royaume-Uni, ainsi que quelques exemples de pesticides (Tableau I-1).

2.2. L'exportation de pesticides par les eaux de drainage

L'exportation des pesticides via les eaux de drainage a largement été étudiée dans les années 1990-2000 au niveau européen (Brown et van Beinum 2009) et mondial. Un tableau résumant des études significatives, réalisées sur le transfert de pesticides via les eaux de drainage est disponible en Annexe 3. Ces recherches ont montré la présence de pesticides, en particulier des herbicides, dans les eaux de drainage favorisant ainsi la contamination des eaux de surface. Les quantités exportées par cette voie sont généralement assez faibles par rapport à celles provenant de la volatilisation ou des eaux de ruissellement. En effet, l'exportation des pesticides par les eaux de drainage ne représente, en conditions normales (pédoclimatiques, itinéraire cultural,...) que 0,1 à 1 % de la quantité appliquée. En conditions particulières, les exportations peuvent atteindre 5 % (Carter 2000), voire 10 % (Accinelli et al.

2002). Bien que les quantités de pesticides exportées soient très faibles, les concentrations mesurées dans les eaux de drainage peuvent être supérieures aux normes autorisées par la DCE pour les eaux brutes destinées à la production d'eau potable ($2 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour une molécule et $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la somme des pesticides). Généralement, les concentrations de pesticides dans les eaux de drainage s'échelonnent de quelques ng.L^{-1} à quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$. Mais certaines études montrent des concentrations supérieures à $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Brown et al. 1995; Accinelli et al. 2002) et peuvent atteindre pour les points les plus élevés des concentrations proches de $400 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Novak et al. 2001; Fletcher et al. 2004).

Tableau I-1 : Diverses classes de solubilité, de persistance (DT_{50}) et de mobilité dans les sols pour divers fongicides d'après Komárek et al. (2010).

Solubilité à 20–30 °C (mg.L^{-1})	
Insoluble < 1	Quinoxifen
Faiblement soluble 1–100	Azoxystrobin, cyprodinil, fludioxonil, mancozeb, penconazole, procymidone, tébuconazole, vinclozolin
Soluble 100–10 000	Metalaxyl, propiconazole, pyrimethanil
Très soluble > 10 000 mg	
Temps de demi-vie (DT_{50}) dans les sols (jours)	
Faible persistance < 30	Cyprodinil, mancozeb, metalaxyl, procymidone, propiconazole, pyrimethanil, quinoxifen, vinclozolin
Persistance modérée 30–100	Azoxystrobin, cyprodinil, fludioxonil, metalaxyl, procymidone, propiconazole, pyrimethanil, quinoxifen.
Haute persistance > 100	Fludioxonil, penconazole, pyrimethanil, quinoxifen, tébuconazole
Pesticide mobilité (K_{oc}; mL g^{-1})^a	
Très mobile < 15	
Mobile 15–74	Metalaxyl
Modérément mobile 75–499	Procymidone, pyrimethanil, vinclozoline
Faiblement mobile 500–4000	Azoxystrobin, cyprodinil, mancozeb, tébuconazole, vinclozoline, penconazole, propiconazole, pyrimethanil
Non-mobile > 4000	Fludioxonil, quinoxifen
^a Mobilité en accord avec la classification SSLRC (Soil Survey and Land Research Centre, Cranfield University, UK)	

2.3. Les facteurs influençant l'exportation des pesticides

De nombreux paramètres tels que les propriétés physico-chimiques des molécules, la nature du sol, l'agrégation des particules du sol, la teneur en carbone organique, les conditions

climatiques, ou encore l'itinéraire technique influencent les quantités de produits phytosanitaires exportés (Flury 1996; Carter 2000).

2.3.1. Propriétés physico-chimiques des molécules

Les propriétés physico-chimiques des pesticides jouent un rôle important dans leur mobilité dans l'environnement. Les études au champ permettent de suivre plusieurs molécules appliquées dans les mêmes conditions (date, dose, culture...). Ainsi, il est possible de comparer les quantités exportées via les eaux de drainage en fonction de ces propriétés. Les critères les plus souvent évoqués sont les coefficients de distribution K_d et K_{oc} , la solubilité dans l'eau ou encore le temps de demi-vie qui déterminent la mobilité et le devenir d'une molécule dans le sol (Carter 2000).

Accinelli et al. (2003) ont comparé la mobilité de trois pesticides (diflufenican, isoproturon, imazamethabenz-methyl) sur une même parcelle et les quantités exportées sont en accord avec leurs propriétés physico-chimiques. En effet, le diflufenican présente une faible mobilité dans les sols (K_{oc} ; 3700 mL.g⁻¹) et n'a pas été détecté dans les eaux de drainage (fraction filtrée, < 0,2 µm) au cours de l'étude. Par contre l'isoproturon et l'imazamethabenz-methyl, plus mobiles, ont été détectés et exportés respectivement à hauteur de 0,002 et 0,043 % des quantités appliquées. Ces deux herbicides présentent des K_{oc} semblables, respectivement de 156,7 et 101,3 mL.g⁻¹. Les auteurs expliquent ces résultats par le fait que l'imazamethabenz-methyl a un temps de demi-vie de 90 jours contre 17 jours pour l'isoproturon. Ainsi, l'imazamethabenz-methyl, plus persistant, présente des risques de lessivage vers les eaux de drainage sur une période plus importante, ce qui a pour conséquence d'augmenter les quantités exportées, à l'inverse de l'isoproturon plus rapidement dégradé dans les sols.

Les propriétés physico-chimiques ont un impact sur la mobilité des pesticides mais aussi sur leurs modes de transport et leur répartition dans les eaux. En effet, le lessivage des molécules les plus solubles aura tendance à se faire via la fraction dissoute alors que les molécules les moins solubles, possédant des coefficients d'adsorption importants, seront préférentiellement lessivées sous forme particulaire, via les fractions minérales et organiques en suspension (Kjær et al. 2011). Petersen et al. (2002) ont montré une corrélation positive entre les quantités de pendiméthaline, herbicide non mobile (S : 0,33 mg.L⁻¹ à 20 °C et K_{oc} : 17 581 mL.g⁻¹), et sa teneur sur les particules solides dans les eaux de drainage. Cette corrélation met en évidence le transport facilité de cette molécule par les colloïdes. Kjær et al. (2011) ont aussi montré cette corrélation pour le glyphosate et la pendiméthaline. Ils

suggèrent que 13-16 % et 16-31 %, respectivement, pour le glyphosate et la pendimethaline bénéficient d'un transport facilité sur les particules en suspension (particules $> 0,24 \mu\text{m}$).

2.3.2. Texture et structure du sol

La texture et la structure d'un sol impactent les transferts d'eau et les solutés présents. Novak et al. (2001) et Dousset et al. (2004), sur le site de la Bouzule, ont montré l'influence du type de sol en comparant la contamination des eaux de drainage en alachlore, bentazone et en metolachlore d'un sol argileux (54,2 % d'argile) et d'un sol limoneux (26 % d'argile). Le sol limoneux a montré des exportations plus faibles que le sol argileux, respectivement comprises entre 0,00-0,19 % et 0,02-2,4 % des quantités appliquées. Les auteurs expliquent ces résultats par la formation de voies préférentielles (macroporosité) dans le sol argileux au cours de la période estivale, facilitant ainsi le transfert des pesticides appliqués au printemps. En effet les sols argileux, contenant une forte proportion d'argiles gonflantes, subissent des phénomènes d'humectation/dessiccation à l'origine de flux préférentiels en été. Cette hypothèse a été vérifiée car une forte contamination des eaux a été observée dès les premiers centimètres de drainage. Par ailleurs, Novak et al. (2001) reportent des concentrations en métolachlore pouvant atteindre $395,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans les eaux provenant du sol argileux alors que la concentration maximale mesurée dans le sol limoneux était de $171,6 \mu\text{g.L}^{-1}$. Ces fortes concentrations ont généralement été observées en période estivale lorsque les sols argileux présentent des fentes de dessiccation ce qui favorise le transfert rapide des molécules tout en limitant les interactions avec les constituants du sol.

Bien que la technique du drainage soit essentiellement utilisée pour les sols peu filtrants afin d'optimiser les conditions de culture, il arrive parfois que cette technique serve à assainir les sols rencontrés dans les zones humides ou les marais salants. Ces sols ne présentent pas forcément des problèmes de circulation d'eau et le drainage augmente la vitesse de transfert de l'eau mais aussi celle des contaminants potentiellement présents. Dans ces conditions de drainage, l'exportation des pesticides est très dépendante de la composition granulométrique du sol. Fletcher et al. (2004) ont étudié le mouvement du mécoprop dans une parcelle drainée d'un sol sablo-limoneux. Ce sol dominé par des sables a permis aux auteurs d'observer des concentrations importantes dans les eaux de drainage, jusqu'à $386 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour une exportation totale de 0,04 % des quantités appliquées en 20 jours seulement.

2.3.3. Conditions climatiques

Les conditions climatiques prennent une part importante dans le devenir, la mobilité des pesticides dans l'environnement et au sein d'un profil de sol. Les hauteurs, l'intensité et la répartition des précipitations ont un impact direct et particulièrement important sur le volume et l'intensité du drainage. La position temporelle des événements pluvieux dans le calendrier des épandages s'avère également essentielle vis-à-vis des quantités exportées de pesticides. De plus, la pluviométrie influence aussi la teneur en eau du sol et donc la biodégradation qui est un des facteurs pouvant limiter les quantités exportables de pesticides. La température est également un des paramètres pouvant modifier la biodégradation des molécules et limiter le volume d'eau drainé par évaporation (Carter 2000). Ces facteurs sont importants également pour l'adsorption des pesticides (Riise et al. 2004).

L'intervalle de temps entre le traitement et les premières pluies engendrant un drainage est un élément essentiel dans le transport des pesticides à travers le profil de sol. Plus celui-ci est court, plus les quantités de pesticides lessivables disponibles pourront être importantes. En effet, les pics de concentration les plus importants au cours de la saison de drainage interviennent lors des premiers épisodes pluvieux (Accinelli et al. 2003; Dousset et al. 2004; Scorza et al. 2004; Kjær et al. 2011). Ainsi, la majeure partie des exportations se fait lors de ces événements. Les résultats obtenus par Petersen et al. (2002), sur deux saisons culturales, montrent que 85 et 75 % des quantités de pendimethaline ainsi que 60 % de l'ioxynil sont exportées lors des quatre premiers événements de drainage. De plus, comme indiqué précédemment, les périodes sèches favorisent la formation de macropores, en particulier dans les sols argileux, facilitant ainsi le lessivage des molécules par flux préférentiel lors des événements pluvieux suivants.

2.3.4. Itinéraire cultural

L'itinéraire cultural peut lui aussi influencer les quantités de pesticides exportées par les eaux de drainage. La teneur et la nature du carbone organique d'un sol, fortement impactées par l'itinéraire cultural, sont des facteurs qui peuvent influencer les quantités exportées. En effet, plus la teneur en carbone organique d'un sol est importante, plus celui-ci sera structuré et stable, ce qui limitera le drainage (Riise et al. 2004). De plus, le carbone organique est aussi un support des processus de sorption, ce qui limite la dispersion des pesticides dans les sols.

L'espacement des drains jouent également un rôle dans le transport des pesticides. Au cours du temps, l'origine de l'eau dans les drains varie. Pendant les 24 premières heures après un épisode pluvieux entraînant du drainage, l'eau entrant dans les drains provient essentiellement des macropores et circule donc par gravité dans les sols. Par la suite, les eaux de drainage proviennent de plus loin, par transport latéral ou diffusion. Ces eaux sont généralement moins chargées en pesticides car elles restent plus longtemps en contact avec le sol qui possède une forte capacité de rétention (Kjær et al. 2011).

3. Contamination des eaux de surface par les eaux de drainage, quelles solutions possibles ?

3.1. Quels leviers possibles pour limiter la contamination ?

Différentes voies de transfert peuvent être empruntées par les pesticides pendant leur application et une fois appliqués à la parcelle (Figure I-2). Plusieurs leviers sont disponibles pour les acteurs du monde agricole pour arrêter, réduire et limiter la dispersion des contaminants dans l'environnement. Trois leviers distincts, mais qui peuvent être mis en place conjointement, sont possibles : *i)* le levier réglementaire qui permet d'interdire, de limiter et de conditionner l'utilisation des pesticides, *ii)* le levier technique qui permet aux acteurs du monde agricole d'utiliser les pesticides à bon escient et dans les meilleures conditions (suivi des cultures, monitoring des pathogènes, utilisation de molécules plus performantes et respectueuses de l'environnement), *iii)* le levier compensatoire qui permet de limiter la dispersion des pesticides une fois appliqués (zones tampons, zones non traitées).

Dans le cadre de ce dernier levier, différents dispositifs ont été installés dans le paysage agricole afin de réduire la dispersion des pesticides. Ainsi, des bandes enherbées ont été installées le long des cours d'eau, dans le cadre de l'application en droit français de la DCE et insérées dans les Bonnes Conditions Agro-Environnementales (BCAE) de la Politique Agricole Commune (PAC), pour limiter la contamination des eaux de surface par la dérive des pesticides et par ruissellement. Les haies jouent elles aussi un rôle de protection de l'environnement vis-à-vis de ces deux voies de transfert. Ces zones tampons font l'objet de nombreuses études qui ont mis en évidence l'efficacité de ces outils vis-à-vis des pollutions diffuses. Cependant toutes ces solutions s'avèrent totalement inadaptées à la problématique de l'exportation des pesticides par les eaux de drainage vers le réseau hydrographique. En effet, le drainage agricole court-circuite ces zones et les eaux de drainage sont directement déversées dans le réseau hydrographique en passant sous les bandes enherbées. Pour limiter la

diffusion des polluants agricoles via les eaux de drainage, la solution la plus souvent évoquée est la mise en place de ZTHA permettant de stocker temporairement l'eau.

3.2. Les zones tampons humides : définition et état des connaissances

Actuellement, de nombreux programmes de recherche sont axés sur le pouvoir épurateur des ZTHA naturelles, aménagées ou construites, généralement désignées sous le terme de « constructed wetland » en anglais. Dans la base de données « Web of Science », ces termes apparaissent dans le titre et/ou le résumé et/ou les mots clés de 6 593 publications (consultation le 30/12/14). Cependant, ces références ne traitent pas toutes du rôle des zones humides à l'échelle du terrain mais peuvent aussi faire l'objet d'investigation à des échelles plus réduites (pilote, laboratoire...). De plus, ces outils ne sont pas seulement consacrés à lutter contre les pollutions diffuses agricoles mais peuvent être aussi utilisés pour remédier à des contaminations de tous types : organiques (hydrocarbures, médicaments...), métalliques ou pour réduire les quantités de matières en suspension (MES) dans le cadre de contaminations urbaines, domestiques ou encore industrielles. En effet, dans cette base de données, l'association des termes « constructed wetland and agricultur* » permet d'obtenir 798 résultats.

De nombreuses définitions des termes « constructed wetland » sont disponibles. Mitsch and Gosselink (2000) proposent une définition simple et très généraliste de « wetland », applicable à l'ensemble des dispositifs les plus communément étudiés.

« [Une zone humide est un écosystème qui dépend d'une inondation ou d'une saturation constante ou récurrente proche ou à la surface du substrat. Les caractéristiques minimales essentielles d'une telle zone humide sont une inondation ou une saturation récurrente ou soutenue proche ou à la surface et la présence de paramètres physiques, chimiques et biologiques qui reflètent la récurrence des inondations ou de la saturation subies. Les paramètres communs à ces zones humides sont des sols hydromorphes et une végétation hydrophile. Ces paramètres seront présents, sauf si des facteurs physico-chimiques, biologiques ou anthropiques spécifiques enlèvent ou empêchent leur développement] ».

(Traduction de : "A wetland is an ecosystem that depends on constant or recurrent, shallow inundation or saturation at or near the surface of the substrate. The minimum essential characteristics of a wetland are recurrent, sustained inundation or saturation at or near the surface and the presence of physical, chemical, and biological features reflective of recurrent, sustained inundations or saturation. Common diagnostic features of wetlands are hydric soils and hydrophytic vegetation. These features will be present except where specific physiochemical, biotic, or anthropogenic factors have removed them or prevented their development.").

Généralement, elles se présentent sous la forme de fossés, de mares ou bien de marais. Il est possible de classer ces aménagements en fonction de leur forme (linéaire ou surfacique) ou encore de leur fonctionnement hydrologique (écoulements de surface, écoulement sub-surfacique et les systèmes à plantes aquatiques flottantes d'après le National Engineering HandBook (2002) ; schémas disponibles en Annexe 4). Pour la suite de la thèse, le choix d'utiliser la classification liée à la forme du dispositif a été privilégié.

3.3. Compréhension des mécanismes de remédiation

L'étude des zones humides peut se faire à l'échelle du terrain, c'est-à-dire que l'efficacité du dispositif est étudiée d'une manière globale en comparant les flux de polluants entrants et sortants des installations. Toutefois, certaines études concernent plus précisément les processus mis en jeu dans ces dispositifs afin d'expliquer les efficacités mesurées. A cette échelle, des mécanismes tels que la dégradation, la sédimentation ou encore les processus de sorption sont les plus souvent cités comme processus impliqués dans la réduction des contaminations.

Afin d'optimiser les dispositifs de remédiation, il est important de comprendre le fonctionnement interne de ces derniers. Différents processus sont mis en jeu et varient en fonction de l'année, du type de dispositif et des propriétés physico-chimiques des molécules. Il est possible de classer les processus d'atténuation en deux grandes familles qui sont : *i*) les processus non-destructifs, *ii*) les processus destructifs. Les processus non-destructifs, ou de rétention, induisent une immobilisation des molécules phytopharmaceutiques, plus ou moins réversible à long terme. Les grands processus de rétention des pesticides dans les zones humides sont les phénomènes de sorption (adsorption/désorption et absorption) et de sédimentation des matières en suspensions sur lesquelles sont adsorbés les pesticides. Les processus destructifs correspondent à tous les mécanismes de dégradation qu'ils soient biologiques, chimiques et/ou physiques. La dégradation peut être partielle (formation de métabolites) ou totale (minéralisation).

3.3.1. Processus non-destructifs

Les processus non-destructifs ou de rétention sont essentiels dans le fonctionnement des zones humides et conditionnent très fortement leur pouvoir épurateur. Ces processus, comme les phénomènes de sorption ou de sédimentation sont relativement rapides (de quelques minutes à quelques jours) et peuvent avoir lieu même lorsque le temps de résidence de l'eau est limité dans les zones humides. En effet, dans leur étude visant à étudier le pouvoir

épurateur de fossés de drainage (25 à 300 m de long), Margoum et al. (2003) indiquent des temps de résidence allant de quelques minutes à plus d'une heure. Tandis que De Wilde et al. (2008), dans une étude de cinétique d'adsorption, indiquent que l'équilibre des pesticides entre la phase aqueuse et la phase solide peut être atteint jusqu'à 72 h après la mise en contact. Ces processus permettent de réduire les flux de pesticides entre l'entrée et la sortie des zones tampons mais reportent la contamination dans les sédiments, végétaux ou les autres matrices des zones humides. En effet, une remobilisation des pesticides provenant de ces matrices peut être observée vers les eaux (Blankenberg et al. 2006; Maillard et Imfeld 2014), étalant ainsi le flux et limitant l'intensité des pics de pollution.

Phénomènes d'adsorption/désorption

Les processus d'adsorption font référence à la capacité d'une matrice (minérale ou organique) à piéger une molécule ou un ion en phase liquide ou gazeuse à sa surface. Cette caractéristique permet de limiter la mobilité d'un polluant par un enrichissement d'une ou plusieurs espèces chimiques sur une interface solide (Calvet et Charnay 2002).

La capacité de sorption d'une matrice est le résultat de la somme de mécanismes et/ou de forces. La rétention se fait par des liaisons physico-chimiques telles que les forces de Van der Waals, les liens hydrogènes, les interactions dipôle-dipôle ou encore les échanges de ligand. Les processus de sorption sont dépendants de nombreux facteurs, comme les propriétés physico-chimiques des matrices et des molécules ou encore de la solution. Ainsi, les facteurs influençant les processus de sorption sont pour *i)* les substrats : la teneur, la nature et les propriétés de leurs différents constituants minéraux et organiques, *ii)* les espèces chimiques : l'hydrophobicité, la polarité, le nombre et la nature des groupes fonctionnels ou encore la nature ionique, *iii)* la solution : le pH, les concentrations des différentes espèces chimiques, la force ionique ou la température (Calvet et Charnay 2002). Les processus d'adsorption ne sont pas des phénomènes instantanés. Un temps de latence est nécessaire afin d'atteindre un équilibre entre les quantités adsorbées et les quantités en solution. Les cinétiques d'adsorption font généralement apparaître une phase rapide (quelques heures), suivie d'une phase plus lente qui correspond probablement à des processus de diffusion des espèces chimiques au sein des agrégats ou de la microporosité des sols (Barriuso et al. 1996; Louchart 1999).

La désorption est le processus inverse de l'adsorption, c'est-à-dire que les espèces chimiques adsorbées peuvent être libérées lorsque les conditions du milieu sont modifiées (température, pH, concentration...). Cependant, la désorption n'est généralement pas totale,

ce qui est à l'origine de phénomènes d'hystérèse (Calvet et al. 2005). Ces observations sont souvent expliquées par des processus de dégradation, d'artéfacts expérimentaux ou encore par la formation de résidus non extractibles, limitant ainsi la dispersion des espèces chimiques concernées dans l'environnement. En règle générale, le temps pour atteindre l'équilibre de désorption est plus important que celui d'adsorption.

En laboratoire, l'adsorption est généralement étudiée à l'aide d'expérimentations dites en « batch ». Ce protocole consiste à mettre en contact, par agitation, des solutions de pesticides à différentes concentrations et une matrice durant le temps nécessaire à l'équilibre. Les isothermes d'adsorption sont les représentations graphiques de ces expériences en « batch » qui relient les quantités de pesticides adsorbés en fonction des concentrations en pesticides en solution à l'équilibre. Par la suite, la désorption est étudiée par des lavages successifs de la matrice ayant préalablement subi une adsorption.

Différents modèles peuvent être utilisés pour décrire les isothermes de sorption. Les trois modèles les plus fréquemment rencontrés sont les isothermes linéaires, de Freundlich et de Langmuir. Ces modèles sont basés sur un équilibre local entre les pesticides en solution et ceux sorbés à la surface de la matrice. La modélisation des données expérimentales permet d'obtenir des coefficients de sorption. Ainsi, il est possible de comparer les molécules et les matrices entre elles. Les trois modèles les plus couramment utilisés sont présentés ci-dessous.

✓ Isotherme linéaire (K_d)

L'isotherme linéaire s'exprime de la manière suivante et sa représentation graphique est donnée en Figure I-8 :

$$m/s = K_d \times C_{eq}$$

avec m/s la quantité de pesticide adsorbé (mg.kg^{-1}), C_{eq} la concentration en pesticide à l'équilibre dans la solution (mg.L^{-1}) et K_d le coefficient d'adsorption (L.kg^{-1}). Les coefficients d'adsorption (K_d) ainsi obtenus sont spécifiques d'une molécule et d'un substrat dans les conditions expérimentales choisies. Dans les matrices naturelles telles que les sols, il est souvent observé une relation entre le K_d et la teneur en carbone organique. De ce fait, les K_d sont généralement rapportés à la teneur en carbone organique du substrat (C_{org} en %) :

$$K_{oc} = \frac{K_d \times 100}{C_{org}}$$

Cette expression permet de comparer les sols entre eux, bien que la valeur de K_{oc} ne soit pas unique pour une molécule compte tenu de la diversité de la nature des matières organiques des sols (fraîches, humifiées...).

✓ Isotherme de Freundlich (K_f)

L'isotherme de Freundlich est le modèle le plus souvent utilisé pour les matrices environnementales. En effet, c'est ce modèle qui en général restitue le mieux la distribution des valeurs expérimentales pour les matrices présentant des sites d'adsorption avec différentes énergies de liaisons. L'isotherme de Freundlich s'exprime de la manière suivante et sa représentation graphique est donnée en Figure I-8 :

$$m/s = K_f \times C_{eq}^n$$

avec m/s la quantité de pesticide adsorbé ($mg.kg^{-1}$), C_{eq} la concentration en pesticide à l'équilibre dans la solution ($mg.L^{-1}$), n une constante empirique et K_f le coefficient d'adsorption ($mg^{1-n}.L^n.kg^{-1}$),

✓ Isotherme de Langmuir (K_L)

L'isotherme de Langmuir développée pour décrire l'adsorption de gaz sur des solides, admet trois hypothèses : *i)* l'énergie d'adsorption est constante et indépendante de la surface couverte, *ii)* l'adsorption ne se fait que sur des sites spécifiques et il n'y a pas d'interaction entre les molécules et *iii)* le maximum d'adsorption correspond à une complète monocouche.

Compte tenu de ces hypothèses, les isothermes de Langmuir s'adaptent tout particulièrement aux surfaces homogènes et aux molécules non ioniques. Dans le cas des matrices naturelles, telles que les sols ou les matières organiques, ce modèle présente des limites du fait de la diversité des sites d'adsorption.

L'isotherme de Langmuir s'exprime de la manière suivante et sa représentation graphique apparaît en Figure I-8 :

$$m/s = \frac{K_L \times S \times C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$$

avec m/s la quantité de pesticide adsorbé ($mg.kg^{-1}$), S la quantité maximale pouvant s'adsorber ($mg.kg^{-1}$), C_{eq} la concentration en pesticide à l'équilibre de la solution ($mg.L^{-1}$) et K_L le coefficient d'adsorption ($L.mg^{-1}$).

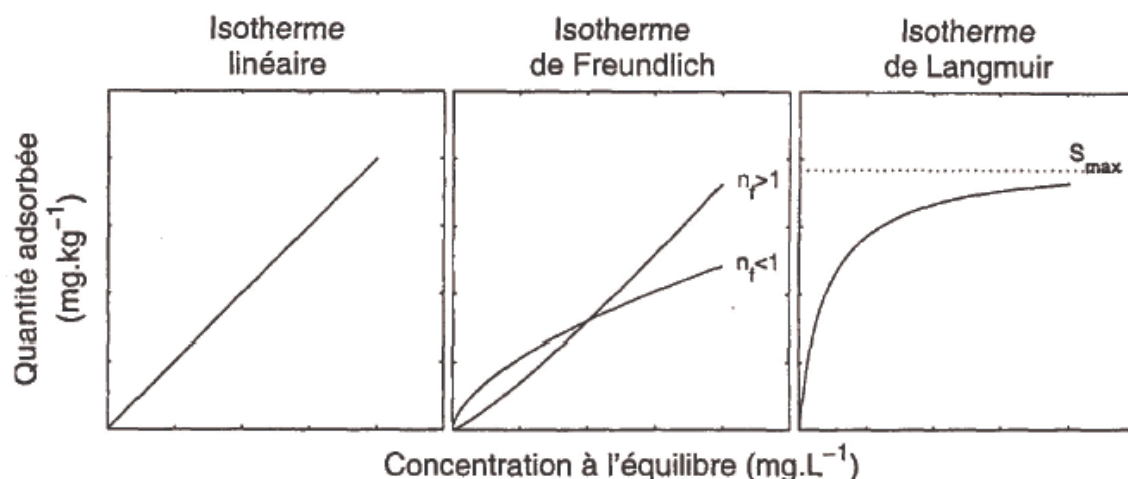


Figure I-8 : Courbes théoriques des isothermes linéaires, de Freundlich et de Langmuir (Louchart 1999).

L'absorption par les végétaux

L'absorption regroupe l'ensemble des processus permettant à une espèce chimique de pénétrer à travers les membranes d'un être vivant tel que les végétaux, les animaux ou encore les microorganismes. Pour être absorbée, une substance doit être bio-disponible pour l'organisme vivant. La bio-disponibilité dépend entre autre des processus de sorption (adsorption et désorption), des propriétés physico-chimiques des pesticides et du milieu. Une fois absorbées, les espèces chimiques peuvent être stockées, cloisonnées, transloquées (végétaux) ou encore dégradées. L'absorption des pesticides par les plantes peut se faire par les racines mais aussi par les feuilles dans le cas de végétaux aquatiques.

L'absorption des pesticides par les végétaux a été largement étudiée en conditions contrôlées, au laboratoire, dans des vases de végétation ou en mésocosme (Lytle et Lytle 2002; Bouldin et al. 2006; Moore et al. 2009a; Murphy et Coats 2011). Ainsi, le comportement des pesticides dépend à la fois de la molécule et de l'espèce végétale. En effet, Bouldin et al. (2006) indiquent que 98,6 % des quantités absorbées de lambda-cyhalothrine sont séquestrées dans les racines pour *Ludwigia peploides* tandis que pour *Juncus effusus*, 25,4 % des quantités absorbées ont été transloquées vers les parties aériennes. En conditions de laboratoire, les teneurs observées dans les végétaux peuvent être importantes. Lytle and Lytle (2002) ont mesuré des concentrations en chlorpyrifos pouvant atteindre $534 \mu\text{g.kg}^{-1}$ dans les tissus de *Juncus effusus*. A l'échelle de la zone humide, il est plus difficile d'évaluer précisément l'absorption des pesticides par les végétaux en séparant l'effet direct (absorption) de l'effet indirect (adsorption). Toutefois, certains auteurs montrent l'importance des végétaux dans le fonctionnement de zones humides et indiquent qu'une part importante des

pesticides suivis peuvent être liés aux végétaux, sans pour autant pouvoir faire la différence entre les processus d'adsorption et d'absorption (Moore et al. 2001; Moore et al. 2006; Matamoros et al. 2007; Moore et al. 2009a; Elsaesser et al. 2011).

La volatilisation

La volatilisation est un processus de transfert des pesticides de la phase liquide vers la phase gazeuse par évaporation ou sublimation selon qu'ils sont à l'état liquide ou solide. A la parcelle, les processus de volatilisation peuvent expliquer une grande partie des pertes en pesticides et peuvent atteindre plus de 50 % (Van den Berg et al. 1999; Aubertot et al. 2005). Ainsi, les molécules avec une pression de vapeur et une constante de Henry élevées sont les plus sensibles à la volatilisation. Compte tenu qu'une grande partie des pesticides volatils sont transférés vers l'atmosphère dès leur application, ce phénomène joue probablement un rôle minime dans le fonctionnement des zones humides par rapport aux flux hydriques de pesticides entrants dans les zones humides. Par ailleurs, au sein des zones humides, des processus de phytovolatilisation peuvent être observés (Hong et al. 2001; Ma et Burken 2003). Dans ce cas, les pesticides sont dans un premier temps absorbés par les végétaux puis transloqués vers les parties aériennes de ces derniers. Enfin, ils sont transférés vers l'atmosphère via la transpiration des végétaux.

La sédimentation

La sédimentation est un processus majeur dans le fonctionnement des zones humides et dans leur efficacité notamment vis-à-vis des molécules majoritairement adsorbées. Elle correspond à un dépôt par gravité d'une partie des MES (organiques ou minérales), véhiculées par les eaux de ruissellement ou de drainage, sur le fond des zones humides. Ces particules, généralement fines et réactives, sont vectrices de pesticides qui peuvent y être adsorbés. De plus, au sein des zones humides, un équilibre entre les pesticides dissous dans l'eau et les MES peut se faire avant sédimentation. En condition stagnante, la sédimentation est régie par la loi de Stock :

$$v = \frac{2r^2 \cdot g \cdot \Delta(\rho)}{9n}$$

avec v la vitesse limite de chute (m.s^{-1}), r le rayon de la sphère (en m), g l'accélération de pesanteur (m.s^{-2}), $\Delta(\rho) = \rho_p - \rho_f$ la différence de masse volumique entre la particule et le fluide (en kg.m^{-3}) et n la viscosité dynamique du fluide (en Pa.s). En condition de terrain, la vitesse

de l'eau, la végétation ou encore la présence de seuils influencent fortement les vitesses et donc le taux de sédimentation.

Différentes études de terrain ont montré l'importance des processus de sédimentation et des sédiments dans le fonctionnement et l'efficacité des ZTHA. Différents auteurs reportent des concentrations pour de nombreux pesticides qui peuvent être importantes dans les sédiments (Rose et al. 2006; Moore et al. 2009b; Maillard et al. 2011). Cependant, des bilans de masse précis (pesticides en phase dissoute et sur les MES) sont rarement effectués (Budd et al. 2009; Maillard et Imfeld 2014).

3.3.2. Processus destructifs

Les processus de dégradation sont des phénomènes primordiaux dans le devenir des contaminants dans l'environnement. Ils jouent un rôle majeur dans la dissipation des pesticides et conditionnent en partie l'efficacité d'une zone humide. Sous le terme de « dégradation » est comprise toute transformation chimique modifiant la composition et la structure des molécules. Ces modifications peuvent être limitées à l'élimination d'un ou plusieurs groupes fonctionnels et conduisent alors à la formation de métabolites (ex : du glyphosate vers l'AMPA ou de l'atrazine vers l'OH-atrazine). Elles peuvent être complètes avec la formation de molécules minérales, dans ce cas le terme de « minéralisation » est utilisé. Il faut noter que les métabolites peuvent, dans certains cas, être plus toxiques et plus persistants dans l'environnement que la molécule mère (Calvet et al. 2005).

Les cinétiques de dégradation sont généralement plus lentes que celles observées pour les processus de rétention. En effet, les temps de demi-vie des pesticides (temps nécessaire à la dégradation de 50 % de la quantité d'une molécule dans un milieu donné), appelé DT_{50} , s'échelonnent dans la majorité des cas, de quelques jours à plusieurs centaines de jours. Ainsi, les processus de dégradation nécessitent un temps de résidence accru des pesticides dans les zones humides. Les processus de dégradation peuvent être biotiques ou abiotiques, ils peuvent intervenir au cours du passage d'une molécule dans les zones humides et/ou faire suite aux processus de rétention.

La biodégradation

Les processus de dégradation biotique représentent la majorité des phénomènes de dégradation et résultent de l'action des êtres vivants (animaux, végétaux) mais sont principalement dus à l'action des microorganismes (bactéries, algues, champignons), communément appelés « microflore dégradante » en raison de leur grande diversité

métabolique, leur capacité d'adaptation et de mutation. Les réactions de dégradation peuvent se produire directement dans le milieu naturel (eaux, sols, sédiments) mais peuvent aussi avoir lieu dans les micro-organismes à la suite de processus d'absorption. Dans ce cas, le terme de « détoxification » est généralement employé.

De nombreux facteurs environnementaux influencent les processus de dégradation biotique comme la nature et les proportions des différentes fractions organiques et minérales dans un sol ou un sédiment. En effet, ces facteurs modifient la structure et la biomasse des communautés microbiennes. De plus, ces paramètres jouent un rôle dans les processus de sorption ; une fois adsorbée, la biodisponibilité d'une molécule diminue, limitant ainsi l'action des microorganismes. De ce fait, les propriétés des molécules conditionnent elles aussi les vitesses de dégradation dans les sols et toutes les molécules ne sont pas sensibles de manière similaire à ces processus. Enfin, les pratiques agronomiques conditionnent aussi les processus de dégradation puisque de nombreuses études ont montré des vitesses de dégradation accélérées dans le cas d'applications répétées de pesticides, à des doses non toxiques, suite à une adaptation de la microflore dégradante (Walker and Austin 2004; Potter et al. 2005; Vischetti et al. 2008).

Les points expérimentaux obtenus lors de la réalisation de cinétiques de dégradation sont le plus souvent décrits à l'aide d'un modèle de premier ordre :

$$C_{(t)} = C_0 \times \exp^{(-k \times t)}$$

avec $C_{(t)}$ la concentration en pesticides au temps t , C_0 la concentration initiale à $t=0$ et k la constante de vitesse de dissipation. Ainsi, il est possible de calculer le temps nécessaire pour réduire de moitié la concentration initiale (temps de demi-vie, généralement exprimé en jour) :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

Dans le cas d'étude avec des isotopes marqués (C^{13} , C^{14}) il est possible de suivre la vitesse de minéralisation d'un composé selon l'équation :

$$C_{\text{fin}}(t) = C_{\text{fin-max}} \times [1 - \exp(-kC \times t)]$$

avec $C_{\text{fin}}(t)$ est la concentration de l'élément au temps t , $C_{\text{fin-max}}$ la concentration maximale de l'élément et k la constante de réaction.

L'hydrolyse et la photolyse

Dans l'environnement et dans les zones humides en particulier, les pesticides peuvent subir de nombreuses transformations abiotiques telles que les réactions d'hydrolyse, d'oxydo-réduction ou encore de photolyse. Ces transformations peuvent avoir lieu dans la phase liquide ou aux interfaces.

Les réactions d'hydrolyse correspondent à la rupture d'une liaison de la molécule substituée par une nouvelle liaison avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau. Ce type de réaction est très fortement influencé par les conditions de pH du milieu. Elle est définie comme « neutre » si elle est indépendante du pH et ne nécessite pas de catalyseur, « d'acide-catalysé » si le catalyseur est un proton (H^+) et « d'hydrolyse alcaline » si le catalyseur est un ion hydroxyle (OH^-). Les réactions d'oxydation abiotique sont généralement observées dans les eaux de surface bien oxygénées, contrairement aux réductions biotiques plus couramment rencontrées dans les milieux anaérobies tels que des eaux plus profondes ou dans les sédiments.

La photolyse regroupe l'ensemble des processus de dégradation pour lesquels la lumière (ultraviolette et visible) joue un rôle dans la transformation des pesticides. Ces réactions peuvent être qualifiées de directes ou indirectes, c'est à dire que l'énergie lumineuse est captée par la molécule engendrant une transformation de celle-ci dans le cas de photolyse directe. Pour la photolyse indirecte, l'énergie est interceptée par une molécule autre dans un premier temps puis cette absorption entraîne une chaîne de réaction induisant la transformation des pesticides.

3.4. Facteurs influençant l'efficacité des zones humides

3.4.1. Facteurs liés aux zones humides et leur environnement

Le temps de résidence de l'eau dans les dispositifs est une caractéristique majeure qui influence l'efficacité. Ce temps de résidence est extrêmement dépendant de nombreux facteurs inhérents à la zone humide (volume utile, végétation, morphologie,...) et/ou aux conditions environnantes (volume et intensité des précipitations). Ce paramètre est primordial car il définit le temps disponible au cours duquel les pesticides peuvent subir les différents processus de transfert et de transformation au sein des zones humides (Kröger et al. 2009).

Le climat joue un rôle primordial car celui-ci impacte directement le volume d'eau drainé et les concentrations observées dans ces eaux (voir : 2.3 *Les facteurs influençant l'exportation des pesticides*) mais aussi des processus tels que la photolyse. L'intensité et la

fréquence des événements pluvieux engendrant du drainage ainsi que leur position temporelle par rapport aux traitements influencent les volumes d'eau et donc les quantités de pesticides qui atteignent la zone humide. Des volumes d'eau drainés importants imposeront un faible temps de résidence de l'eau dans les dispositifs. Les ratios entre la surface ou le volume du dispositif et la surface drainée conditionnent l'amplitude des temps de résidence observés dans les zones humides. Un lien direct entre le temps de résidence de l'eau et l'efficacité d'une zone humide est difficile à mettre en évidence dans des études de terrain où le volume et la contamination des eaux sont imposés par des eaux de ruissellement ou de drainage. Cependant, cette relation a été mise en évidence par Schulz et al. (2003) et Moore et al. (2008) dans des études réalisées à l'échelle de mésocosmes de grande taille où l'ensemble des masses d'eau injectées est contrôlé (volumes, débits et concentrations en pesticide).

Le temps de résidence et la vitesse de l'eau sont également impactés par la morphologie et les composants (végétation, seuils, méandre,...) de la ZTHA. En effet, les dispositifs méandriques présentent des vitesses de l'eau plus faibles comparés aux dispositifs linéaires pour un même débit d'entrée. De même, la végétation prend une part importante dans le fonctionnement hydraulique des zones humides. En effet, lors d'une étude visant à comparer l'hydraulique de fossés artificiels végétalisés ou non ($33,5 \times 4$ m) et présentant des seuils ou non, Kröger et al. (2008) rapportent des différences significatives du temps de résidence de l'eau (compris entre 4,5 et 15,8 h) : sans seuil – sans végétation < sans seuil – avec végétation < avec seuil – sans végétation < avec seuil – avec végétation. Des résultats similaires ont été obtenus par Moore et al. (2006) et Moore et al. (2008) qui ont comparé le fonctionnement et l'efficacité de fossés végétalisés ou non. Les concentrations des pesticides ainsi que les demi-distances (distances nécessaires pour réduire de moitié la concentration d'entrée) étaient toutes plus faibles pour les dispositifs végétalisés. En effet, après trente minutes d'exposition, le méthyl-parathion a été détecté à 50 m dans le fossé non végétalisé, alors qu'il n'avait été détecté qu'à 20 m pour le fossé végétalisé. Au-delà de l'effet indirect sur l'hydraulique des dispositifs, les végétaux présentent des effets directs et participent à l'épuration des eaux dans le cas d'une forte densité de végétaux par adsorption ou absorption des pesticides (Bouldin et al. 2006; Moore et al. 2013; Dordio and Carvalho 2013) (voir : 3.3.1 Processus non-destructifs).

3.4.2. Facteurs liés aux pesticides

La nature des molécules, ainsi que leurs conditions d'utilisation, influencent l'efficacité des zones humides. Toutes les molécules réagissent généralement en fonction de

leurs propriétés physico-chimiques. Toutefois, il est difficile d'établir des corrélations fortes entre leurs propriétés physico-chimiques et les abattements observés (Figure I-9), particulièrement dans le cadre d'études de terrain (où la contamination est apportée via les eaux de drainage ou de ruissellement). Cependant, les propriétés les plus souvent évoquées pour jouer un rôle sur les abattements observés dans les zones humides sont les coefficients de partage octanol-eau (K_{ow}) et carbone organique-eau (K_{oc}), la solubilité dans l'eau, la constante de Henry (K_H) et le temps de demi-vie (DT_{50}) (Gregoire et al. 2009). Ces propriétés régissent le devenir des pesticides dans les zones humides, c'est-à-dire leur répartition entre la phase liquide et l'air (volatilisation), entre la phase liquide et solide (sorption, absorption, sédimentation) ou encore leur dégradation. Par ailleurs, les coefficients de partage K_{oc} et K_{ow} conditionnent également la forme (dissoute ou particulaire) sous laquelle les pesticides entrent dans la ZTHA.

3.5. L'efficacité des zones humides

3.5.1. Efficacité d'une zone humide en conditions de terrain

La capacité des zones humides à limiter la dispersion des pesticides transportés via les eaux de drainage ou de ruissellement dans l'environnement a été largement étudiée. De nombreuses études reportent des efficacités importantes ($> 70\%$) (Bouldin et al. 2006; Kröger et al. 2008; Moore et al. 2009b). Cependant, ces études sont généralement réalisées dans des conditions fortement contrôlées (molécules et concentrations, volume et temps de résidence de l'eau, dimensions, végétation, durée d'exposition...) ce qui permet d'optimiser l'efficacité des zones humides. Le Tableau I-2 présente les résultats de 8 études différentes rapportant l'efficacité de 11 zones tampons humides en conditions de terrain. Dans ces études, les zones humides étudiées étaient placées à l'exutoire de petits bassins versants ou de groupes de parcelles et recevaient leurs eaux de drainage ou de ruissellement. De ce fait, les itinéraires culturaux pratiqués en amont, les volumes d'eau et les concentrations mesurées à l'entrée des dispositifs n'étaient pas maîtrisés. Par conséquent, les auteurs présentent une forte variabilité des abattements observés : variabilité intra- et inter-annuelle ainsi qu'une variabilité entre molécules et/ou pour une même molécule.

Ces conditions très variables favorisent l'hétérogénéité des résultats. Par exemple, Blankenberg et al. (2006) reportent une gamme d'abattement allant de 3% jusqu'à 67% ; pour Rose et al. (2006), les efficacités mesurées s'échelonnent de 0 à 90% et Maillard et al. (2011) donnent des efficacités comprises entre 10 et 100% pour 15 molécules. Cette variabilité peut s'expliquer de différentes manières. Blankenberg et al. (2006) évoquent une

diminution des abattements observés lors de la seconde année par la diminution des concentrations et du flux de pesticides en entrée de la zone humide pour les mêmes molécules. Cette diminution est elle-même expliquée par un intervalle de temps plus important entre les traitements et la première pluie engendrant du drainage lors de la seconde année. Pour Rose et al. (2006), les variations d'une saison à l'autre ont été justifiées par une forte augmentation du taux de recouvrement par les végétaux et par un important bloom algal. Enfin, Maillard et al. (2011) reportent des abattements supérieurs au printemps par rapport à l'été pour les mêmes molécules. Ces auteurs mettent aussi en avant les différences de propriétés physico-chimiques entre les molécules pour expliquer la variabilité inter-molécules. A l'inverse, Budd et al. (2009) évoquent une gamme d'abattement plus restreinte et forte, allant de 68 % (diazinon) à 100 % (esfenvalerate et permethrine). Cependant, les pesticides étudiés étaient des organophosphates et des pyréthroïdes peu mobiles dans l'environnement, présentant de fort K_{oc} ($609-251717 \text{ mL.g}^{-1}$) et de faible solubilité ($< 1,05 \text{ mg.L}^{-1}$) sauf pour le diazinon (60 mg.L^{-1}). Par ailleurs, dans certains cas, des efficacités négatives sont observées pour certaines molécules; c'est-à-dire que pour une molécule, le flux de sortie est plus important que le flux d'entrée. Blankenberg et al. (2006), Tournebize et al. (2013) et Maillard et Imfeld (2014) expliquent cette augmentation du flux de sortie par des processus de remobilisation (désorption ou mise en suspension des sédiments) au cours d'une même saison ou d'une année sur l'autre.

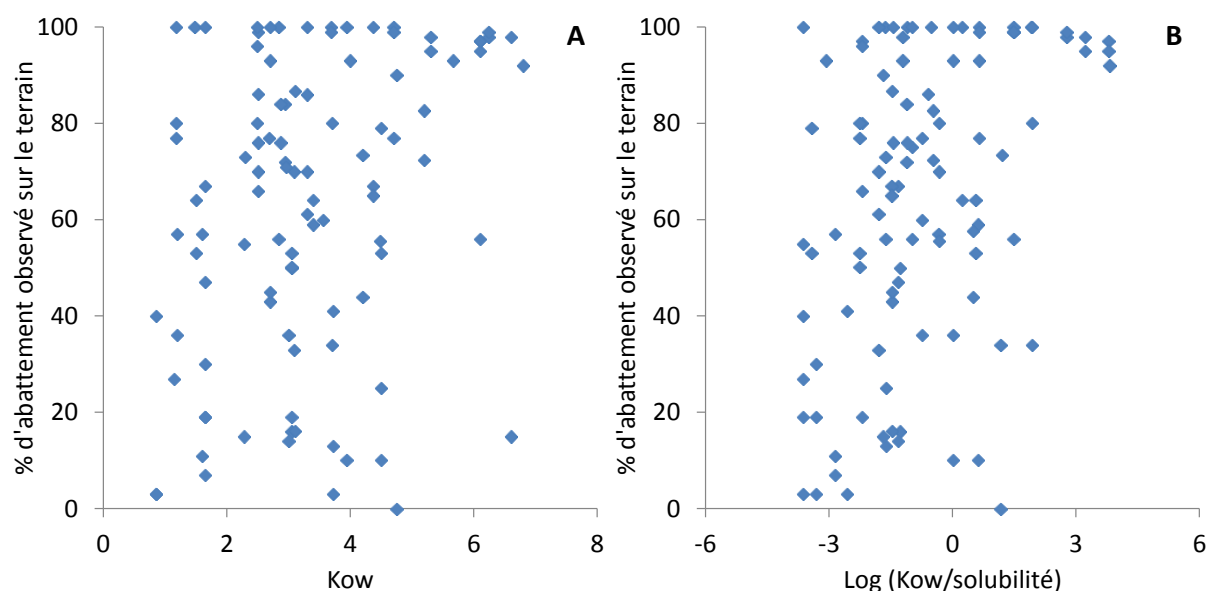


Figure I-9 : Efficacité de zones humides (% d'abattement) en relation avec (A) le coefficient de partage Octanol-Eau (K_{ow}) et (B) le ratio $\text{log}(K_{ow}/\text{Solubilité})$ des résultats obtenus dans le suivi de dispositifs luttant contre la contamination des eaux de drainage ou de ruissellement (disponibles dans le Tableau I-2).

Tableau I-2 : Données issues de 8 études traitant de l'efficacité de zones tampons humides artificielles pour lutter contre la contamination des eaux de surface par les eaux de drainage ou de ruissellement en conditions de terrain.

Références	Sites	Type	Végétation	Dimensions (m)	Surface : Volume (m ² : m ³)	Surface parcelle (ha)	Ratio* (m ² /ha : m ³ /ha)	Pesticides (abattement en %)
Blankenberg et al. (2006)	Grautholen, Norvège	CW Ruissellement	Oui	100 × 8,4	840 : n.d.	22	0,38 : n.d.	Fenpropimorph (14-67) ; linuron (19-40), metalaxyl (3-30), metamitron (7-57), metribuzin (-11-41), propachlor (13-25), propiconazole (10-36).
	Lier, Norvège	Fossé Ruissellement	oui	8 fossés : 40 × 3 m	1200 : n.d.	80	0,15 : n.d.	Fenpropimorph (47), linuron (3), metalaxyl (19), metamitron (11), metribuzine (3), propiconazole (15).
Budd et al. (2009)	Stanislaus Country, Californie, USA	CW Ruissellement	Oui	450 m long	23000 : n.d.	450	0,51 : n.d.	Bifenthrine (98), chlorpyrifos (98), cyhalothrine (98), cypermethrine (97), diazinon (92), esfenvalerate (100), permethrine (100).
		CW Ruissellement	Oui	720 m long	25000 : n.d.	450	0,56 : n.d.	Bifenthrine (95), chlorpyrifos (93), cyhalothrine (99), cypermethrine (95), diazinon (68), esfenvalerate (99), permethrine (99).
Maillard et al. (2011)	Rouffach Alsace, France	CW Ruissellement	Oui	18 × 13 + 8 × 13	319 : 1500	42,7	0,07 : 35,1	Azoxystrobin (93), cymoxanil (100), cyprodinil (77), dimethomorph (76-100), diuron (57-72), gluphosinate (100), glyphosate (77-100), AMPA (10-59), isoxaben (64-100), lresoxim methyl (100), metalaxyl (56-73), pyrimethanil (57), simazine (36-60), terbuthylazine (100), tetraconazole (50).

Tableau I-2 (suite)

Références	Sites	Type	Végétation	Dimensions (m)	Surface : Volume (m ² : m ³)	Surface parcelle (ha)	Ratio (m ² /ha : m ³ /ha)	Pesticides (abattement en %)
Maillard et Imfeld (2014)	Rouffach Alsace, France	Cw Ruissellement	Oui	18 × 13 + 8 × 13	319 : 1500	42,7	0,07 : 35,1	AMPA (84), cyazofamid (100), fludioxonil (-1264), glyphosate (99), kresoxim-methyl (67), metalaxyl (82), pyrimethanil (45), spiroxamine (89), tetraconazole (93).
Passeport et al. (2013)	Bray, France	Foret humide tampon Drainage	Oui		1600 : n.d.	46	0,35 : n.d.	Aclonifen (43), atrazine (53), chlortoluron (72), chlorothalonil (53), cyproconazole (-32), diflufénican (56), époxiconazole (76), ethofumesate (80), fenprodine (16), isoproturon (43), mefenpyr-dietyl (70), metazachlor (33), napropamide (67), prosulfocarb (100), S-metolachlor (77), tébuconazole (70).
	Bray, France	CW Drainage	Oui		1280 : 330	46	0,28 : 7,2	Aclonifen (80), atrazine (64), chlortoluron (84), chlorothalonil (79), cyproconazole (44), diflufénican (75), époxiconazole (71), ethofumesate (96), fenprodine (50), isoproturon (45), mefenpyr-dietyl (80), metazachlor (70), napropamide (65), prosulfocarb (93), S-metolachlor (80), tébuconazole (86).
Schulz et Peall (2001)	Lourens River, Western Cape, Afrique du Sud	CW Ruissellement	oui	134 × 36 m	4400 : n.d.	43	1,02 : n.d.	Azinphos-methyl (77-93), chlorpyrifos (100), prothiofos (100).

Tableau I-2 (suite)

Références	Sites	Type	Végétation	Dimensions (m)	Surface : Volume (m ² : m ³)	Surface parcelle (ha)	Ratio (m ² /ha : m ³ /ha)	Pesticides (abattement en %)
Tournebize et al. (2013)	Aulnoy, France	Mare (860m ²) + Réservoir (3305 m ²) Drainage	Oui		4165 : 9000	36	1,16 : 250	Aclonifen (100), azoxystrobine (100), chlortoluron (-32), époxiconazole (83), iprodione (-35), isoproturon (50), S-metolachlor (16), prendimethaline (100), tebuconazole (100).
	Bray, France	CW Drainage	Oui		1280 : 330	46	0,28 : 7,2	Aclonifen (84), chlortoluron (86), diflufenican (58), époxiconazole (72), isoproturon (53), metazachlor (66), napropamide (56), prosulfcarb (73), S-metolachlor (87), tébuconazole (61).
Rose et al. (2006)	New South Wales, Australie	2 mares Ruissellement	Oui	100 m ² (10×10×1 m) + 200 m ² (10×20×0,5m)	300 : 200	30	0,10 : 6,7	Aldicarb (15-90), diuron (27-55), endosulfan (32), fluometuron (0-34).

CW : « Constructed Wetland »

n.d. : données non disponibles

* Ratio entre la surface ou le volume de la ZTHA et la surface de la parcelle drainée

3.5.2. Cas particulier des fossés

Un fossé peut être caractérisé comme une longue cavité creusée dans le sol pouvant former des méandres, plantée ou naturellement colonisée par la végétation le plus souvent de type herbacée (Sac et Benoit 2007). Ils sont largement représentés dans le paysage agricole et ont pour principale fonction d'évacuer rapidement les eaux de ruissellement et/ou de drainage vers le réseau hydrographique. A l'heure actuelle, les fossés ne sont pas les structures les plus étudiées, en particulier vis-à-vis des produits phytosanitaires, mais les premières études montrent des résultats encourageants bien qu'hétérogènes (Tableau I-3). Malgré tout, les fossés peuvent être proposés aux agriculteurs comme une pratique de gestion économique et écologique efficace contre les contaminations des eaux de drainage et ruissellement (Moore et al. 2008).

De façon identique aux zones humides, les fonctions épuratrices des fossés, dont ils sont une forme particulière, sont fortement liées à la présence ou non de végétation ou de seuils. Ces éléments limitent la vitesse de l'eau et augmentent le temps de séjour des pesticides dans les fossés (Kröger et al. 2008; Kröger et al. 2009). Une étude a montré l'importance de la végétation en comparant le comportement de deux molécules (diazinon et perméthrine) dans un fossé végétalisé et un fossé non-végétalisé (Moore et al. 2008). Les demi-distances (distances nécessaires pour diminuer la concentration par deux) sont de 55 et 158 m pour le diazinon et de 22 et 50 m pour la perméthrine, respectivement pour le fossé végétalisé et non végétalisé. La capacité de sorption des végétaux a été démontrée dans une autre étude (Moore et al. 2001). Des prélèvements de plantes ont été réalisés dans un fossé de 50 m de long exposé à l'atrazine et au lambda-cyhalothrin. Après 24 h d'exposition, 59 et 97 % de l'atrazine et du lambda-cyhalothrin étaient associés aux plantes. D'autres expérimentations ont montré l'efficacité globale des fossés. Ainsi, Margoum et al. (2003) ont comparé la rétention de trois herbicides (diflufenicanil, diuron et isoproturon) dans quatre fossés. Les résultats de leurs travaux montrent que la rétention est corrélée aux propriétés physico-chimiques : le diflufenicanil est le produit le plus retenu et présente le coefficient d'adsorption le plus élevé (K_{oc} : 1990 mL.g⁻¹). Ces mêmes auteurs ont montré une corrélation positive entre le pouvoir adsorbant des fossés, qui prend en compte la nature du substratum (sédiments, végétaux sur pieds et végétaux morts), le temps de contact et la rétention des pesticides dans ces derniers.

3.5.3. Cas particulier des mares

Les mares sont des étendues d'eau stagnante de surface et de profondeur relativement faible, non plantées mais pouvant être naturellement colonisées par une végétation caractéristique de milieu présentant un engorgement en eau permanent (Sac et Benoit 2007). La végétation hygrophile présente dans ces zones est composée de plantes herbacées et émergées, de plantes submergées et flottantes. Les mares sont peu présentes dans le paysage agricole, en particulier dans les zones agricoles à vocation culturale. De ce fait, la capacité épuratrice des mares a été peu étudiée (Tableau I-3).

Les mares peuvent être utilisées comme réservoir d'eau pour l'irrigation dans les régions géographiques présentant un déficit hydrique. Lors des épisodes pluvieux, les eaux de ruissellement et/ou de drainage peuvent être détournées dans des mares puis stockées durant plusieurs jours voire plusieurs semaines. Dans ce type de dispositif, Rose et al. (2006) ont suivi l'atténuation des concentrations en pesticides mesurés dans deux mares successives (non-végétalisée et végétalisée) de 100 m³ chacune. L'atténuation du diuron, de l'aldicarb et du fluometuron a été suivie durant cinq périodes d'incubation (période entre deux irrigations), comprises entre six périodes d'irrigation. L'efficacité des mares durant les périodes est comprise entre 27 et 55 % pour le diuron, entre 15 et 39 % pour l'aldicarb et entre 0 et 34 % pour le fluometuron. Aucune différence significative n'a été observée entre la mare végétalisée et celle non-végétalisée. Cette expérience a été reconduite une seconde année. Seul le fluometuron a été mesuré et l'efficacité des mares a été de 58 % et 41 %, respectivement, pour la mare végétalisée et non-végétalisée. De plus, le temps de demi-vie du fluometuron est passé de $13,8 \pm 1,3$ jours à $5,5 \pm 0,4$ jours la seconde année. Les auteurs expliquent ces résultats par une augmentation du recouvrement de la mare végétalisée et par une forte prolifération d'algues dans la mare non-végétalisée. Enfin, les auteurs montrent une accumulation des pesticides dans les sédiments des deux mares. Cette observation indique que les processus d'immobilisation sont des processus essentiels dans le fonctionnement des mares et dans l'atténuation des contaminations. Par ailleurs, des mares temporaires, créées en contrebas de parcelles agricoles à l'aide de talus, ont permis de diminuer la charge sédimentaire de 54 à 85 % et de réduire le flux de terbuthylazine de moitié par rapport à une zone sans talus (Fiener et al. 2005). Dans le cas de ces mares temporaires, les concentrations en entrée étaient comprises entre 6,1 et 41,6 µg.L⁻¹ alors que la concentration en sortie était relativement stable (19 µg.L⁻¹). Par conséquent, le pic de concentration a été réduit et le flux de terbuthylazine a été étalé et réduit au cours du temps.

Tableau I-3 : Données issues de 6 études traitant de l'efficacité de fossés ou de mares pour lutter contre la contamination des eaux de surface par les pesticides en conditions de terrain ou simulées.

Références	Sites	Type	Végétation	Longueur Volume	Molécules	Contamination (mg.L ⁻¹)	Abattement (%)
Elsaesser et al. (2013)	Landau Campus, Allemagne	Fossé	Oui	45 m	Indoxacarb, tébuconazole, thiacloprid, trifloxystrobin	0.005 à 0.02	92 à 97
Margoum et al. (2003)	La Jaillière, France (Charme)	Fossé	Oui	100 m	Diflufénican, diuron, isoproturon	0,47 à 5	0
	La Jaillière, France (Coraux)	Fossé	Oui	100 m	Diflufénican, diuron, isoproturon	0,17 à 3,4	< 1 à 17
	La Jaillière, France (Erine)	Fossé	Oui	50 m	Diflufénican, diuron, isoproturon	0,7 à 5,3	8 à 23
	La Jaillière, France (Froust)	Fossé	Oui	300 m	Diflufénican, diuron, isoproturon	0,4 à 2,25	34 à 70
Moore et al. (2001)	Mississipi Delta, Indianola, USA	Fossé	Oui	50 m	Atrazine/lambda-cyhalothrin	67,4 à 0,46	100
Moore et al. (2008)	Yolo Country, California, USA	Fossé en V	Oui	116 m	Diazinon/permethrin	0.02 à 0.19	n.d.
	Yolo Country, California, USA	Fossé en V	Non	116 m	Diazinon/permethrin	0.02 à 0.19	n.d.
	Yolo Country, California, USA	Fossé en U	Oui	116 m	Diazinon/permethrin	0.02 à 0.19	n.d.
Fiener et al. (2005)	Farm of the Munich Reseach, Germany	Mares	Non	221 à 486 m ³	Terbuthylazin	0,006 à 0,042	0 à 52
Rose et al. (2006)	New South Wales, Australia	Mares	Non/oui	2×100 m ³	Alicarb, diuron, endosulfan, fluometuron	0,006 et 0,09	0 à 55

n.d. : données non disponibles

Conclusion

Cette synthèse bibliographique montre l'importance de la problématique de la contamination des eaux de surface en pesticides par le drainage agricole. Les conditions agropédoclimatiques lorraines rendent vulnérables de nombreux secteurs aux transferts de pesticides (Figure I-7). La densité du réseau hydrographique, la nature des sols ou encore le taux de parcelles drainées sont des paramètres qui influent sur les quantités de pesticides exportées. L'orientation technique des exploitations joue aussi un rôle important. Ainsi, en Lorraine, les secteurs présentant les plus forts taux de drainage sont aussi ceux où les grandes cultures prédominent. Ces activités étant très consommatrices d'intrants (produits phytosanitaires, engrais), la qualité de la ressource en eau dans ces secteurs est souvent affectée.

Face à cette problématique, l'importance de trouver une solution complémentaire à la réduction et l'optimisation des pratiques agricoles s'est avérée primordiale pour différents acteurs régionaux de l'agriculture et de la protection/gestion de l'eau tels que la Chambre Régionale d'Agriculture de Lorraine (CRAL), l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) de Mirecourt, l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse (AERM) et l'Université de Lorraine (UL). L'utilisation de Zones Tampons Humides Artificielles (ZTHA) de petite taille, en sortie de parcelles, a été proposée comme solution *i)* non concurrentielle de l'espace agricole, *ii)* peu coûteuse, *iii)* rustique et nécessitant peu d'entretien, *iv)* personnelle et acceptable par les agriculteurs et *vi)* facilement reproductible en Lorraine et pouvant limiter les transferts d'intrants agricoles vers les eaux de surface. Autour de ces ZTHA, un programme de recherche et d'évaluation de leur efficacité a été mis en place par ces différents acteurs dans le cadre de la Zone Atelier Moselle (ZAM) dans laquelle intervient l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES).

Chapitre 2

Les dispositifs rustiques de filtration des eaux de drainage en Lorraine

1. Un bref historique du projet

Le drainage donne la possibilité aux agriculteurs d'optimiser le potentiel agronomique de sols argileux, ou « lourds », dans un climat difficile. Cependant, cette pratique présente l'inconvénient de favoriser les transferts des intrants agricoles vers les eaux de surface (voir : paragraphe 2.2 du chapitre 1). De plus, le drainage engendre une connexion directe entre la solution du sol collectée et les cours d'eau, qui ne bénéficient d'aucune protection et/ou réglementation vis-à-vis de cette voie de contamination. Les bandes enherbées exigées par l'application en droit français de la DCE sont totalement inefficaces vis-à-vis des eaux de drainage (JOCE, 2000).

Bien que l'optimisation des pratiques agricoles et la réduction de l'utilisation des produits phytosanitaires, demandées par les grenelles de l'environnement 1 et 2, se mettent en place (JORF n°0160, 2010 et JORF N°0179, 2009), l'omniprésence du drainage dans le paysage agricole peut être un frein à la préservation de la ressource en eau. Conscients de ce problème, les différents acteurs agricoles (CRAL), de l'eau (AERM) ainsi que des entités de recherches regroupés au sein de la ZAM (ANSES, INRA, UL) ont décidé de mettre en place et d'évaluer l'efficacité de ZTHA peu coûteuses pour réduire l'impact des eaux de drainage sur la qualité des eaux de surface. Ce type d'aménagement a été proposé à la suite d'une première étude bibliographique (Sac and Benoit 2007). Pour cela, 9 dispositifs rustiques de filtration des eaux de drainage ont été installés en Lorraine et leurs caractéristiques sont données dans le Tableau II-1. Ces dispositifs ont été installés sur l'ensemble du territoire lorrain, à partir de l'automne 2010 (Figure II-1). Deux de ces dispositifs (Jallaucourt et Ollainville) ont fait l'objet d'un suivi plus précis dans le cadre de cette thèse.

2. Mise en place et évaluation des dispositifs

2.1. Localisation et mise en place des dispositifs

La répartition géographique des sites est représentative des diverses conditions agropédoclimatiques rencontrées en Lorraine. La Figure II-1 présente la localisation des neuf dispositifs, situés en *i*) Meurthe et Moselle, sur les communes de Domprix, d'Haroué, de Manoncourt-sur-Seille et du lieu-dit de « La Bouzule », *ii*) Meuse, sur les communes d'Avillers-sainte-Croix et de Broussey-en-Woëvre, *iii*) Moselle, sur la commune de Jallaucourt et *iv*) dans les Vosges, sur les communes d'Ollainville et de Ville-sur-Ilлон.

Les dispositifs ont été installés dans les bandes enherbées ou en bout de parcelles (dans des zones régulièrement saturées en eau et peu exploitables) afin de ne pas entrer en

compétition avec les terres agricoles. Ce critère limite donc leur emprise foncière et leur taille. Les dispositifs reçoivent les eaux de drainage d'une seule parcelle ce qui permet aux agriculteurs de se les approprier plus facilement. De plus, cette contrainte foncière a impacté la morphologie des dispositifs qui devaient s'intégrer dans l'espace disponible. Ils se présentent sous la forme de fossés, de mares ou de bassins de sédimentation successifs. Grâce à leurs caractéristiques, leur acceptabilité auprès des agriculteurs est facilitée, ce qui pourra par la suite favoriser leur multiplication dans le paysage Lorrain. De plus, cette diversité de morphologie a pour conséquence de faire varier les processus de remédiation mis en jeu dans les dispositifs. Par ailleurs, il est important de noter que ces dispositifs ne sont pas des « droits à polluer ». Pour cela, les parcelles où ont été installés les dispositifs font partie du programme « Agri-Mieux ». Les dispositifs étudiés sont donc des actions complémentaires aux pratiques déjà existantes visant à limiter l'exportation des intrants dans l'environnement.

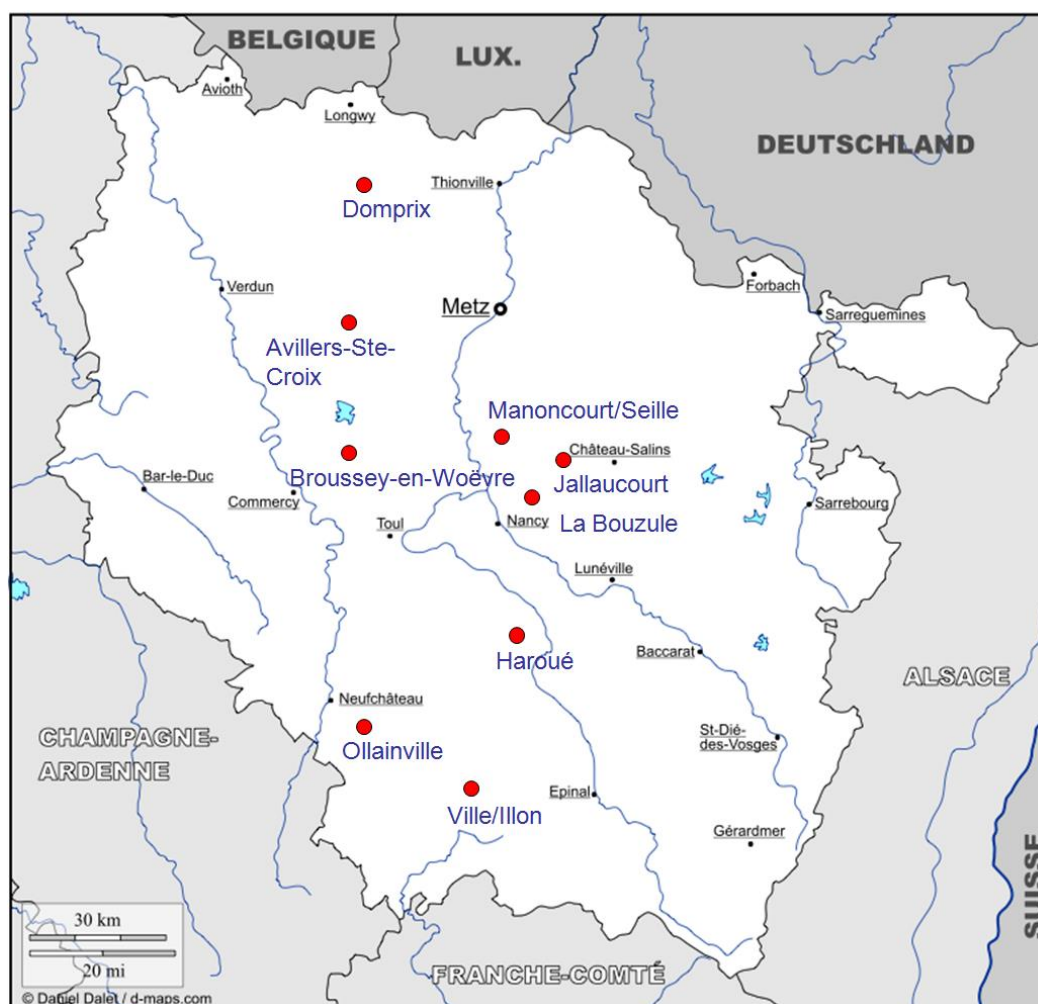


Figure II-1: Localisation des 9 dispositifs rustiques de filtration des eaux de drainage.

Tableau II-1 : Synthèse des principales caractéristiques des 9 dispositifs de filtration des eaux de drainage installés en Lorraine.

	Avillers- sainte-Croix	Broussey-en- Woëvre	Domprix	Haroué	Jallaucourt	La Bouzule	Manoncourt- sur-Seille	Ollainville	Ville-sur- Illon
Département	Meuse	Meuse	Meurthe et Moselle	Meurthe et Moselle	Moselle	Meurthe et Moselle	Meurthe et Moselle	Vosges	Vosges
Type	Fossé	Fossé	Fossé	Mares	Fossé	Mare	Fossé	Mare	Mares
Particularités	2 seuils en terre	3 seuils en bois et végétalisation	2 seuils en terre	3 bassins successifs de sédimentation	Botte de paille au milieu	Mare en « S »	Zone élargie au milieu (3 - 4 m)	Mare triangulaire + bras mort (22 m)	3 mares successives
Surface drainée (ha)	11	6,11	4,5	35	5	5,5	10	9,23	8
Recouvrement (%) par la végétation (2014)	90	100	55 (2013)	30	100	40	100	100	100
Année de construction	Printemps 2011	Automne 2010	Printemps 2011	Printemps 2011	Automne 2010	Automne 2010	Automne 2010	Automne 2010	Printemps 2011
Taille (m×m)	25×4	20×3,5	26×3,5	30×10	13×6	30×10	91×2	20,5×15,5×11	60×7
Emprise foncière (m ²)	100	70	91	300	78	300	182	100	420
SF/SD* (m ² .ha ⁻¹)	9,1	11,5	20,2	8,6	15,6	54,5	18,2	47,7	52, 5
Profondeur (m)	0,5 - 0,7	0,2 - 0,3	0,6	0,2 - 1,2	0,8 - 1	0,3 - 0,4	0,2 - 0,3	0,6 - 0,8	0,2 - 1,2
Volume (m ³)	45	14	55	70	4	90	40	100	100
VD/SD** (m ³ .ha ⁻¹)	4,1	2,3	12,2	2	0,8	16,4	4	10,8	12,5

* ratio entre la Surface (ou l'emprise) Foncière du dispositif et la Surface Drainée

** ratio entre le Volume du Dispositif et la Surface Drainée

2.2. Méthode d'évaluation des dispositifs

Afin d'évaluer la capacité épuratoire des dispositifs vis-à-vis des pesticides et des nitrates, l'obtention des flux d'eau et de polluants entrants et sortants est nécessaire. Pour cela, les débits sont mesurés à l'aide de débitmètres à ultrasons (950-US 50 Hz, SIGMA) et d'ouvrages calibrés (venturi ou pollubac) en entrée et/ou en sortie des dispositifs. Les prélèvements d'eau sont effectués en entrée et en sortie à l'aide de préleveurs automatiques (SD-900, SIGMA). Ces préleveurs sont assujettis aux débits afin d'obtenir des échantillons composites représentatifs des masses d'eau entrantes et sortantes des dispositifs. Deux fois par mois, des aliquotes de ces échantillons sont prélevées dans des flacons en plastique de 500 mL (glyphosate et AMPA) et dans des flacons en verre brun de 250 mL (pour les autres pesticides). Ces échantillons sont stockés à 4 °C avant analyse. Le dosage des 79 molécules recherchées est réalisé à l'aide d'une SPE-online-LC-MSMS, par le Laboratoire National d'Hydrologie de Nancy (LHN) de l'ANSES. La liste complète ainsi que les limites de quantification et les principales propriétés physico-chimiques des molécules sont disponibles en Annexe 5. De plus, une aliquote est prélevée dans un flacon plastique pour l'analyse des nitrates. Depuis septembre 2013, l'analyse des nitrates est réalisée au LIEC à l'aide d'une chromatographie ionique (avant cette date, les nitrates étaient dosés par colorimétrie à l'INRA de Mirecourt).

Les méthodologies concernant les analyses chimiques (pesticides et nitrates) sont décrites plus en détail dans le paragraphe « Materials and Methods » du Chapitre 6.

3. Les dispositifs suivis dans le cadre de la thèse

3.1. Choix des dispositifs

Parmi les 9 dispositifs installés en Lorraine, seuls les dispositifs de Jallaucourt et d'Ollainville ont fait l'objet d'un suivi plus régulier au terrain et d'expériences de laboratoire. Différents critères ont orienté la sélection de ces deux dispositifs. Lors du lancement de la thèse (septembre 2011), nous disposions d'un recul d'une saison de drainage pour ces dispositifs qui ont été installés à l'automne 2010 (Tableau II-1). Ainsi, leur bon fonctionnement hydrologique avait été vérifié, à l'inverse de la ZTHA de Broussey-en-Woëvre qui présente des entrées d'eau du ruisseau vers le dispositif. De plus, le choix de ces dispositifs a permis d'être représentatif de l'amplitude des ratios entre la surface (ou emprise) foncière ou le volume du dispositif et la surface drainée, respectivement exprimé en $\text{m}^2 \cdot \text{ha}^{-1}$ et

$\text{m}^3.\text{ha}^{-1}$ (noté SF/SD et VD/SD). De plus, ces dispositifs s'intégraient parfaitement dans les bandes enherbées et présentaient des caractéristiques originales. Enfin, les rotations des deux parcelles alimentant les dispositifs étaient identiques et synchronisées (colza/blé/orge ou maïs), facilitant ainsi la comparaison des dispositifs et des pratiques.

Au terrain, ces deux dispositifs ont fait l'objet d'un suivi plus régulier et approfondi. Pour cela, les échantillons d'eau ont été relevés chaque semaine. De plus, chaque mois des échantillons de paille et de sédiments ont été prélevés en amont et en aval d'une botte de paille placée au milieu de la ZTHA à Jallaucourt. A Ollainville, ce sont des échantillons de sédiments et de végétaux qui ont été réalisés chaque mois, selon trois zones parallèles au chemin de l'eau. Ces échantillons ont été prélevés afin de suivre l'évolution des teneurs en pesticides sur ces matrices.

*Les méthodologies concernant les prélèvements d'eau/substrats et des extractions des pesticides réalisées sur les substrats sont décrites plus en détail dans le paragraphe « Materials and Methods » du **Chapitre 6**.*

3.2. Présentation des dispositifs

3.2.1. Jallaucourt (Moselle)

Localisation et description du dispositif

Le dispositif de Jallaucourt a été installé dans la bande enherbée, entre la parcelle et le ruisseau d'Ossons, à l'automne 2010. Il se présente sous la forme d'un fossé de 13 m de long pour 6 m au niveau le plus large (Figure II-2). Une botte de paille a été installée au milieu du dispositif afin de jouer un rôle de « filtre chimique et physique » et est changée au début de chaque saison de drainage. Elle permet également d'augmenter le volume de stockage et le temps de résidence de l'eau. Ainsi, une mare d'environ 4 m^3 s'est formée en amont de celle-ci. L'augmentation de la hauteur d'eau en amont a engendré des problèmes de mesure du débit en entrée du dispositif. Par conséquent seule la mesure de sortie a été considérée comme fiable. Les eaux de drainage de 5 ha sont recueillies dans ce dispositif. Par conséquent, le ratio SF/SD est de $15,6 \text{ m}^2.\text{ha}^{-1}$ et le ratio VD/SD est de $0,8 \text{ m}^3.\text{ha}^{-1}$. La rotation mise en place sur cette parcelle est la suivante : colza/blé/maïs grain, respectivement pour les années culturales 2012, 2013 et 2014.

Profil pédologique

Ce dispositif se situe en fond de vallée, à proximité d'un ruisseau. Les marnes bariolées du Keuper constituent le substratum géologique. Cependant le sol s'est formé à partir de matériaux d'apports (alluvions et colluvions). Un profil de sol a été réalisé en mars 2011, dans la bande enherbée à proximité du dispositif. Des marqueurs d'une hydromorphie temporaire (concrétions ferro-manganiques, taches d'oxydo-réduction) sont visibles au sein de ce profil à partir de 25 cm de profondeur. La texture du sol (dominée par les argiles) ainsi que le substratum géologique imperméable et la proximité du ruisseau expliquent la présence de ces marqueurs. Compte tenu des caractéristiques observées au sein du profil, ce sol peut être qualifié de sol brun modal totalement décarbonaté à hydromorphie temporaire, développé sur des alluvions et des marnes. Une description détaillée du profil est disponible dans la Figure II-3 et les principales caractéristiques physico-chimiques des horizons sont données dans le Tableau II-2. Les mesures de la granulométrie (NF X 31-107), du pH (NF ISO 10693), du carbone organique (NF ISO 10964), de l'azote totale (NF ISO 10878), du carbonate de calcium (NF ISO 10693) et de la capacité d'échange cationique (NF X 31-130) ont été réalisées à l'INRA d'Arras. La mesure de la surface spécifique a été réalisée au laboratoire par adsorption/désorption d'azote à 77 K après un dégazage à 110°C sous vide (10^{-6} mbar).

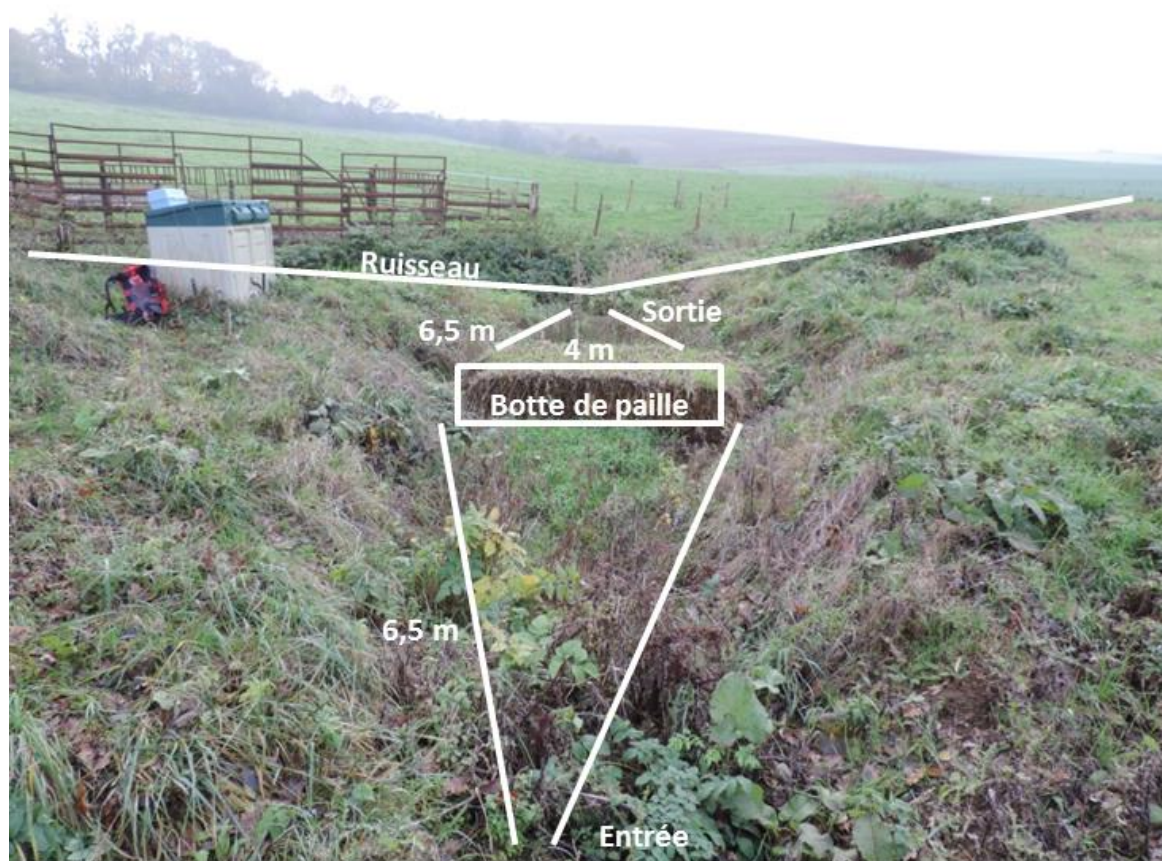


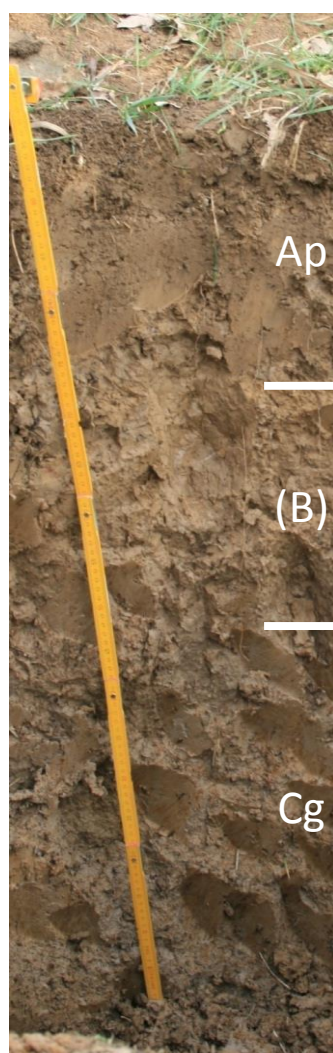
Figure II-2 : Photographie du dispositif de Jallaucourt prise depuis l'entrée (13/11/13).

Tableau II-2 : Principales propriétés physico-chimiques des horizons du profil de sol réalisé dans la bande enherbée à Jallaucourt.

	Argile	Limons	Sables	Corg	Azote total	Calcaire total	pH	CEC
	(g.kg ⁻¹)						(H ₂ O)	(cmol+.kg ⁻¹)
Horizon Ap (0-25 cm)	545	406	48	16,1	2,74	1,3	7,2	34,8
Horizon (B) (25-50 cm)	542	425	33	8,0	1,51	< 1	7,4	33,6
Horizon Cg (50- > 90 cm)	490	445	64	5,0	0,95	< 1	7,6	28,4

Corg : Carbone Organique

CEC : Capacité d'échange Cationique



Ap : 0 - 25 cm

Couleur brun olive (2,5 Y 4/3)

Texture limono-argileuse ; pierrosité nulle

Structure grumeleuse à subanguleuse

Nombreuses galeries de vers de terre et fort chevelu racinaire.

Test HCl négatif

Limite assez diffuse

(B) : 25 - 50 cm

Couleur brun olive (2,5 Y 4/4)

Texture argilo-limoneuse, pierrosité nulle

Structure polyédrique grossière, voire prismatique.

Quelques racines, pas de galerie de vers de terre

Test HCl négatif

Concrétions ferro-manganiques, quelques tâches rouilles

Limite très diffuse

Cg : 50 - > 90 cm

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

Texture argilo-limoneuse ; pas de pierrosité

Structure massive, pas ou peu de racines

Test HCl négatif

Tâches d'oxydoréduction, nombreuses concrétions ferro-manganiques

Figure II-3 : Photographie du profil de sol de Jallaucourt et description des horizons.

Végétation et évolution des populations

Ce dispositif a présenté une forte colonisation par les végétaux dès la première année (Figure II-4). En effet, le relevé floristique effectué en mai 2012 indiquait un recouvrement proche de 50 %. La répartition de la végétation se divisait en deux zones bien distinctes. La zone « amont » de la botte de paille où était présente une forte population de *Ranunculus repens* et la zone « aval » où étaient présents de nombreux *Juncus conglomeratus* et *effusus*. Ces trois espèces représentaient à elles seules près de 70 % de la surface colonisée.

Comme le montre la Figure II-4, une forte augmentation du nombre d'espèces identifiées a été observée l'année suivante (saison 2012/13). Cette augmentation a été associée à un recouvrement total du dispositif. Comme l'année précédente, la répartition des espèces a pu se faire selon deux zones, en amont de la botte de paille (espèces hygrophiles) et en aval

(espèces hygrocènes). Des espèces telles que *Epilobium hirsutum*, *Lithrum salicaria* et *Glyceria fluitans* se sont fortement installées dans le dispositif, en plus des espèces déjà en place. L'installation de quelques individus d'espèces ligneuses (*Salix caprea* et *alba*) a été observée entre 2012 et 2013.

Lors du relevé de septembre (le seul réalisé) en 2014, le recouvrement du dispositif était également total ; les espèces majoritaires étaient les mêmes que les années précédentes et réparties de la même manière. De plus, le nombre d'espèces n'a pas évolué par rapport à septembre 2013. Cependant, quelques espèces identifiées étaient différentes.

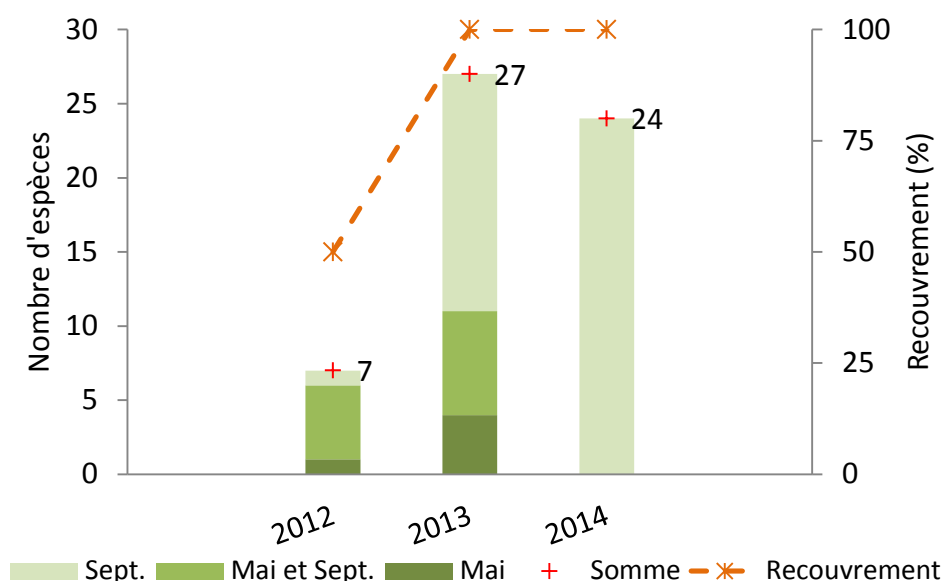


Figure II-4 : Evolution du nombre d'espèces végétales et du recouvrement (en %) du dispositif de Jallaucourt par la végétation, de mai 2012 à septembre 2014.

3.2.2. Ollainville (Vosges)

Localisation et description du dispositif

Le dispositif d'Ollainville a été installé au cours de l'automne 2010, dans la bande enherbée entre la parcelle et le ruisseau du Morot. Le dispositif reçoit les eaux de drainage d'une parcelle de 9,23 ha. Ce dispositif correspond à une mare triangulaire de $15,5 \times 11 \times 20,5$ m avec un bras mort de 22 m de long pour une profondeur comprise entre 60 et 80 cm (Figure II-5). Ainsi, le volume de stockage du dispositif est d'environ 100 m^3 . Par conséquent, le ratio SF/SD est de $47,7 \text{ m}^2.\text{ha}^{-1}$ et le ratio VD/SD est de $10,8 \text{ m}^3.\text{ha}^{-1}$. La rotation pratiquée sur cette parcelle est la suivante : Colza/blé/maïs ensilage, respectivement pour les années culturales 2012, 2013 et 2014. Par ailleurs, les drains captent une petite source qui permet une présence permanente de l'eau dans le dispositif. Enfin, la hauteur d'eau dans le ruisseau à

certaines périodes de l'année a engendré des problèmes de mesure du débit en sortie, par conséquent seul la mesure d'entrée a été considérée comme fiable.

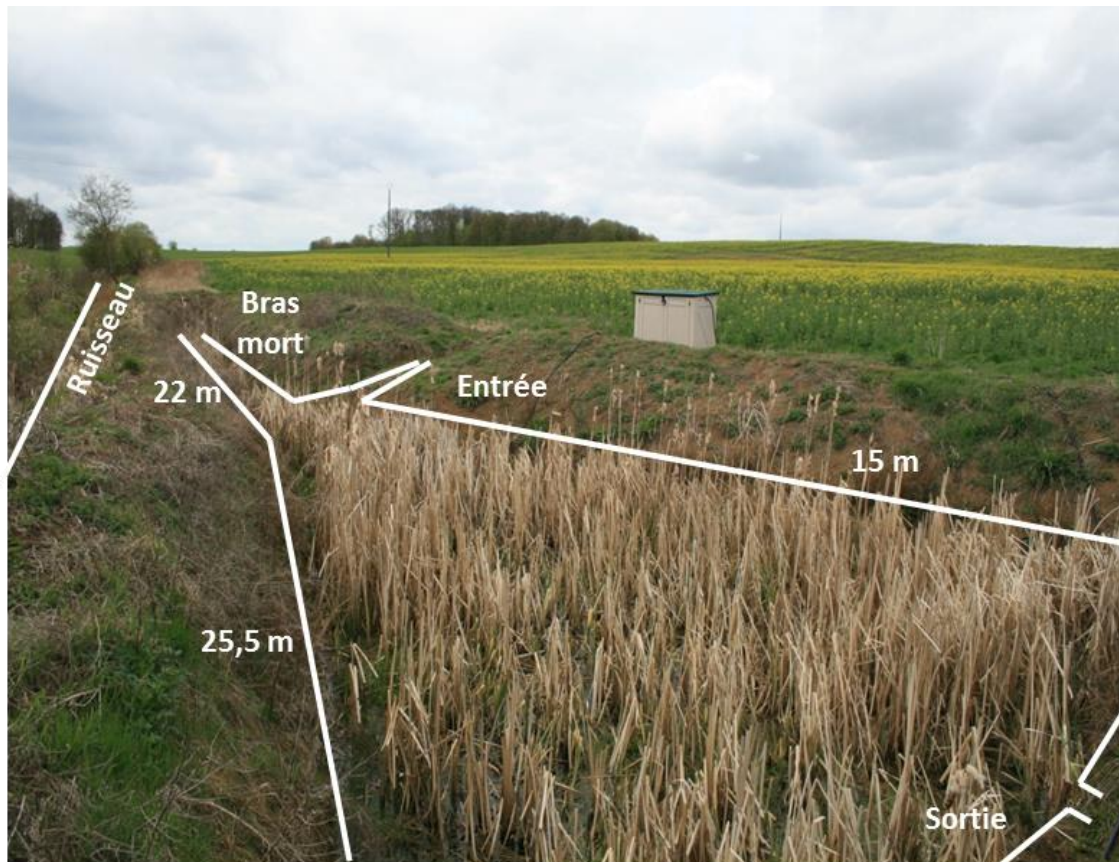
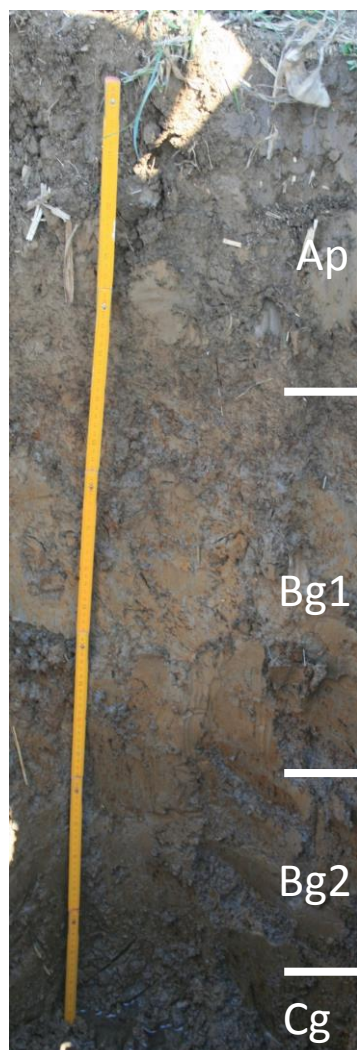


Figure II-5: Photographie du dispositif d'Ollainville prise depuis la sortie (23/04/12).

Profil pédologique

Le dispositif d'Ollainville se situe en fond de vallée, à proximité du ruisseau du Morot. Les marnes à *Promicroceras* datant du Lotharingien constituent le substratum géologique mais le sol s'est formé à partir de matériaux d'apports tels que des alluvions ou des colluvions. Un profil de sol a été réalisé en mars 2011, dans la bande enherbée, à proximité du dispositif. Des matériaux de profondeur ont été apportés en surface lors du curage du fossé ; cela a été mis en évidence par des marqueurs d'hydromorphie temporaire, visibles dès la surface du profil. Des taches d'oxydoréduction et des concrétions ferro-manganiques non anthropiques sont présentes à partir de 30 cm de profondeur. Compte tenu des caractéristiques observées au sein du profil, ce sol peut être qualifié de sol brun modal à hydromorphie temporaire, développé sur des alluvions. Une description détaillée du profil est disponible

dans la Figure II-6 et les principales propriétés physico-chimiques des horizons sont données dans le Tableau II-3.



Ap : 0 - 30 cm

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

Texture limono-argileuse ; pas de pierrosité. Structure sub-anguleuse. Présence de nombreux débris végétaux en surface, important chevelu racinaire et présence de nombreuses galeries de vers de terre. Test HCl négatif.

Limite diffuse.

Bg1 : 30 - 80 cm

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

Texture argilo-limoneuse. Structure à tendance polyédrique grossière. Présence de quelques racines et de galeries de vers de terre. Décarbonatation totale de l'horizon. Test HCl négatif.

Limite diffuse.

Bg2 : 80 - 140 cm

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

Texture argileuse. Structure massive. Décarbonatation totale de l'horizon. Test HCl négatif.

Limite diffuse.

C : > 140 cm

Horizon bleuâtre (marne altérée). Test HCl positif, légère réaction.

Figure II-6 : Photographie du profil de sol d'Ollainville et description des horizons.

Tableau II-3 : Principales propriétés physico-chimiques des horizons du profil de sol réalisé dans la bande enherbée à Ollainville.

	Argile	Limons	Sables	Corg	Azote total	Calcaire total	pH	CEC
	(g.kg ⁻¹)						(H ₂ O)	(cmol+.kg ⁻¹)
Horizon Ap (0-30 cm)	590	332	42	20,1	3,3	34,3	7,8	34
Horizon Bg ₁ (30-80 cm)	570	398	31	8,1	1,4	< 1	7,0	30,2
Horizon Bg ₂ (80-140 cm)	486	451	62	4,2	0,7	< 1	7,3	26,3

Corg : Carbone Organique

CEC : Capacité d'échange Cationique

Végétation et évolution des populations

Ce dispositif s'est végétalisé très rapidement. Lors de la campagne de mai 2012, le recouvrement était déjà de 100 % (Figure II-7). L'espèce majoritaire au sein de cette mare était *Typha latifolia* qui recouvrait l'ensemble de la zone en permanence en eau. D'autres espèces hygrophiles telles que *Callitriche sp* et *Glyceria notata* étaient aussi fortement représentées. Ainsi, dès la seconde année, ce dispositif a présenté une végétation étagée avec des espèces flottantes et submergées et des espèces immergées. Sur les berges du dispositif, des *Juncus articulatus*, *conglomeratus* et *inflexus* ont complété la liste des espèces recensées.

En 2013, une augmentation importante du nombre d'espèces a été observée (Figure II-7). De nouvelles espèces telles que *Epilobium hirsutum*, *Ranunculus repens*, *Equisetum palustre* ont été identifiées. Cependant, les espèces majoritaires étaient toujours *Typha latifolia* dans la zone en permanence en eau ainsi que les joncs sur les berges du dispositif. Par ailleurs, quelques individus d'espèces ligneuses (*Salix caprea* et *viminalis*) ont aussi colonisé les berges du dispositif. Enfin, en 2014, quelques individus de nouvelles espèces ont été identifiés lors de la campagne de septembre.

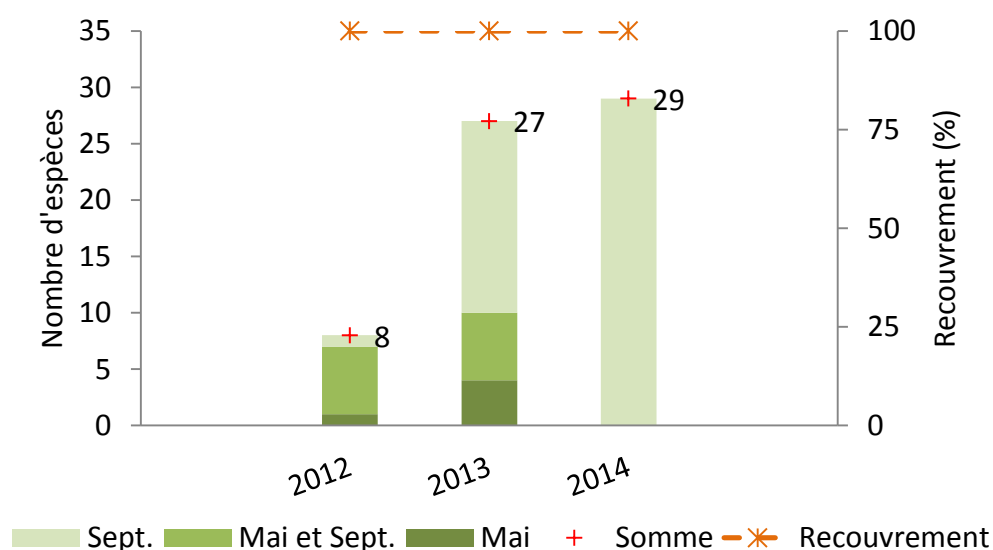


Figure II-7 : Evolution du nombre d'espèces végétales et du recouvrement (en %) du dispositif d'Ollainville par la végétation, de mai 2012 à septembre 2014.

3.3. Choix des substrats et des pesticides étudiés au laboratoire

Au laboratoire, le comportement de six pesticides a été étudié vis-à-vis des matrices les plus caractéristiques des dispositifs. Pour cela, deux substrats ont été sélectionnés sur chaque ZTHA. A Jallaucourt, le choix s'est porté sur la terre présente sur les berges du dispositif et sur la paille. Pour Ollainville, la terre présente sur les berges et les sédiments

présents au fond de la ZTHA ont été sélectionnés. Les principales caractéristiques physico-chimiques des échantillons sont reportées dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 : Principales caractéristiques physico-chimiques des échantillons prélevés.

Echantillon	Argile g.kg ⁻¹	Limons g.kg ⁻¹	Sables g.kg ⁻¹	pH (H ₂ O)	Carbone Organique g.kg ⁻¹	Azote total g.kg ⁻¹	Calcaire total g.kg ⁻¹	CEC cmol+.kg ⁻¹	Surface spécifique m ² .g ⁻¹
Jallaucourt									
Terre	624	350	25	7,87	12,3	1,41	< 1	37,8	72,5±0,2
Paille	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	359,0	n.d.	n.d.	n.d.	0,5±0,3
Ollainville									
Terre	594	360	45	7,51	15,0	1,52	< 1	33,0	58,3±0,2
Sédiment	563	391	45	7,16	17,0	1,72	1,3	30,5	50,1±0,1

Parmi les 79 molécules recherchées dans les eaux de drainage, un nombre plus réduit de molécules a été sélectionné à partir de *i*) la fréquence d'utilisation et des quantités appliquées par les agriculteurs, *ii*) la fréquence et le niveau de détection dans les eaux de drainage et *iii*) la diversité de leurs propriétés physico-chimiques. Ainsi, la sélection s'est portée sur trois herbicides le 2,4-MCPA, l'isoproturon, le napropamide et trois fongicides le boscalide, le prochloraze et le tébuconazole dont les principales propriétés physico-chimiques sont données dans le Tableau II-5.

Tableau II-5 : Principales propriétés physico-chimiques des molécules sélectionnées (University of Hertfordshire, 2013).

	2,4-MCPA	Isoproturon	Napropamide	Boscalide	Prochloraze	Tébuconazole
Solubilité à l'eau à 20°C (mg.L ⁻¹)	29,4.10 ⁴	70,2	74,0	4,6	26,5	36,0
Pression de vapeur à 25°C (mPa)	4,00.10 ⁻¹	5,50.10 ⁻³	2,20.10 ⁻²	7,20.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻⁴	1,30.10 ⁻³
Coefficient de sorption K _{oc} (L.kg ⁻¹)	n.d.	122 (36-241)	839 (435-1609)	809 (750-1200)	500 (n.d.)	769 (102-1249)
Temps de demi-vie à 20°C (jours)	24 (7-41)	12 (7,2-18,2)	308 (120-400)	246 (27-372)	223,6 (22,1-936,1)	365 (n.d.)

4. Les autres dispositifs lorrains de filtration des eaux de drainage

Les principales caractéristiques des autres dispositifs étudiés dans le cadre de ce projet sont données dans le Tableau II-1. Les descriptions détaillées des sites d'Avillers-Sainte-Croix, de Broussey-en-Woëvre, de Domprix, d'Haroué, de Manoncourt-sur-Seille, du lieu-dit de « La Bouzule » et de Ville-sur-Illon sont disponibles de l'Annexe 6 à l'Annexe 12 respectivement.

Chapitre 3

Sorption de six pesticides sur des sols, des sédiments et de la paille issus de deux zones humides

Les résultats de ce chapitre ont fait l'objet d'un article, paru dans la revue « Environmental Science and Pollution Research » en 2014 : Vol, 21 ; Issue, 7 ; Pages, 4895-490). L'article mis en forme par la revue est disponible en Annexe 13.

Résumé synthétique

La faible emprise foncière recherchée pour ces dispositifs, par rapport à la surface des parcelles dont les eaux de drainage sont collectées, implique un ratio volume utile du dispositif sur surface drainée très faible. Par conséquent, les temps de résidence estimés (débits observés sur volume utile) dans les dispositifs sont très courts. En effet, l'amplitude des débits observés durant les périodes de drainage varient de 0,05 à 5 L.s⁻¹, pour un volume utile respectivement de 4 et 100 m³ pour Jallaucourt et Ollainville. Ainsi, les temps de résidence de l'eau issue des collecteurs de drainage s'échelonnent de moins d'un quart d'heure à près d'un jour pour Jallaucourt et d'environ 5 heures à plus de 23 jours pour Ollainville au cours de la saison de drainage. Ces faibles temps de résidence, ainsi que les conditions climatiques rencontrées d'octobre à mai, limitent la mise en place de processus de remédiation relativement longs tels que les phénomènes de dégradation (photolyse, biodégradation,...). Dans ces conditions, les phénomènes plus rapides comme la sédimentation ou encore l'adsorption/désorption jouent un rôle primordial dans le fonctionnement de tels dispositifs en période de drainage. Les objectifs de cette expérimentation étaient *i)* de mettre en avant les facteurs favorisant ces processus de sorption et *ii)* d'estimer les capacités de sorption des matrices vis-à-vis des différentes molécules en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. Ainsi, ce chapitre propose une étude d'adsorption/désorption en « batch » de 3 herbicides (2,4-MCPA, isoproturon et napropamide) et de 3 fongicides (boscalide, prochloraze et tébuconazole) sur deux des principaux substrats rencontrés dans chaque dispositif, c'est-à-dire de la paille et de la terre pour le dispositif de Jallaucourt et de la terre et des sédiments pour le dispositif d'Ollainville.

Les résultats obtenus lors de cette étude ont montré une grande diversité de comportement des molécules choisies vis-à-vis des différents substrats utilisés. Ainsi, des molécules hydrophiles comme le 2,4-MCPA ou l'isoproturon semblent peu sensibles aux processus de sorption. En effet, ces molécules ont montré des coefficients d'adsorption (K_{foc}) compris entre 55,8 et 116,8 mg¹⁻ⁿ.Lⁿ.kg. Par conséquent, les flux de ce type de molécules devraient être peu influencés par ces processus au sein des dispositifs. A l'inverse, pour les molécules les plus hydrophobes comme le prochloraze ou le tébuconazole, d'importantes quantités ont été adsorbées sur les différents substrats. Les K_{foc} obtenus pour ces molécules se sont échelonnés de 356,1 à 3724,1 mg¹⁻ⁿ.Lⁿ.kg. Ainsi, lors d'épisodes drainants de fortes concentrations en pesticides (plusieurs centaines de ng.L⁻¹), une réduction du flux de ce type de molécules pourrait être observée dans les dispositifs, en lien avec leurs forts coefficients

d'adsorption. Lors de cette étude, le napropamide et le boscalide ont montré des comportements intermédiaires. Toutefois, l'étude a montré que les processus de désorption pouvaient limiter l'efficacité des dispositifs. En effet, le boscalide a, par exemple, présenté des capacités de désorption très fortes, avec une désorption pouvant atteindre 95,1 % des quantités préalablement adsorbées. Cette capacité de désorption pourrait être à l'origine d'une réduction du pic de concentration mais aussi d'un étalement dans le temps du flux de pesticides dans les dispositifs. A l'inverse, le 2,4-MCPA ou le prochloraze ont montré de faibles désorptions (inférieures à 40 % des quantités préalablement adsorbées). Cette caractéristique pourrait permettre une immobilisation au sein des dispositifs, réduisant ainsi le flux de pesticides.

Par ailleurs, les résultats ont montré une corrélation forte entre les quantités de pesticides adsorbés sur les différents substrats et la teneur en matière organique de ces derniers. L'installation et le maintien d'une forte densité de végétaux pourraient permettre un enrichissement en matière organique des terres et des sédiments de ces sites, favorisant les processus de sorption. De plus, les végétaux créant une barrière physique limitent la vitesse de l'eau dans les zones humides. Ce caractère permettrait donc d'optimiser les temps de contact entre les différents substrats et les pesticides et favoriserait les phénomènes de sédimentation.

Toutefois, le devenir des pesticides accumulés sur les différentes matrices se pose. Une accumulation au cours du temps pourrait engendrer une éventuelle baisse d'efficacité de ces dispositifs suite à la saturation des sites de sorption ou à un relargage lors d'événements de drainage successifs.

Article: “Sorption of selected pesticides on soils, sediment and straw from a constructed agricultural drainage ditch or pond”

Romain Vallée ¹, Sylvie Dousset ¹, David Billet ¹, Marc Benoît ²

¹ LIEC, UMR 7360 CNRS-University of Lorraine, Bd des Aiguillettes, BP 70239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

² INRA, unité ASTER, UR 055, 662 Avenue Louis Buffet, 88500 Mirecourt, France

1. Abstract

Buffer zones such as ponds and ditches are used to reduce field-scale losses of pesticides from subsurface drainage waters to surface waters. The objective of this study was to assess the efficiency of these buffer zones, in particular constructed wetlands, focusing specifically on sorption processes. We modelled the sorption processes of three herbicides [2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (2,4-MCPA), isoproturon and napropamide] and three fungicides (boscalid, prochloraz and tebuconazole) on four substrates (two soils, sediment and straw) commonly found in a pond and ditch in Lorraine (France). A wide range of Freundlich coefficient (K_{fads}) values was obtained, from 0.74 to 442.63 $\text{mg}^{1-n}\text{L}^n\text{kg}^{-1}$, and the corresponding K_{foc} values ranged from 56 to 3,725 $\text{mg}^{1-n}\text{L}^n\text{kg}^{-1}$. Based on potential retention, the substrates may be classified as straw >> sediments > soils. These results show the importance of organic carbon content and nature in the process of sorption. Similarly, the studied pesticides could be classified according to their adsorption capacity as follows: prochloraz >> tebuconazole–boscalid > napropamide >> MCPA–isoproturon. This classification is strongly influenced by the physico-chemical properties of pesticides, especially solubility and K_{oc} . Straw exhibited the largest quantity of non-desorbable pesticide residues, from 12.1 to 221.2 mg/kg for all pesticides. The presence of plants could increase soil–sediment sorption capacity. Thus, establishment and maintenance of plants and straw filters should be promoted to optimise sorption processes and the efficiency of ponds and ditches in reducing surface water pollution.

Keywords Remediation zone, Adsorption/desorption, Freundlich isotherm, Pesticide.

2. Introduction

The intensive use of pesticides in modern agriculture is responsible for global environmental pollution that affects water quality. Between 1998 and 2008, in France alone, 878 water resources were abandoned due to pollution, i.e. nitrates (506), pesticides (183) or both (189) (Direction Générale de la Santé 2012). Diffuse pollution contributes to the contamination of surface water by runoff, leaching, subsurface drainage and spray drift (Margoum et al. 2006). Several techniques have been developed for the removal of pollutants from surface water. Some compounds have been banned due to their excessive occurrence in environmental settings (Schiavon et al. 1995), such as atrazine, which was prohibited in 2003. In addition, agricultural practices have to limit the export of pesticides (Journal Officiel du Conseil de la Communauté Européenne 2006) through optimisation of treatment periods, effective monitoring (monitoring networks) or the use of nonchemical methods (organic farming being the main such method) of reducing pollution. In addition to these global actions, good agro-environmental practices, such as grass cover bands and untreated areas, have been put in place to restrict the export of pesticides. These practices have demonstrated their effectiveness against pathways (run-off, spray drift) of agricultural pollutants (Reichenberger et al. 2007), but they are ineffective against pesticides exported by the flow of water from drainage tiles that bypass these buffer zones. For drain water, pesticide losses are generally accepted to be approximately 0.5 % of the applied rate (Brown et al. 1995, 2004; Riise et al. 2004) but can reach 5 % (Carter 2000) and even 10 % under certain conditions (Accinelli et al. 2002). In France, more than 10 % of agricultural lands are drained, and in Lorraine, approximately 20 % of agricultural lands are drained (Recensement Agricole 2010). This percentage can reach 70 % in some Lorraine watershed (Chartier, pers. comm.). Water from these drained fields creates hot spots of high pesticide contamination of fresh water in the rivers. Two studies conducted in Lorraine reported peak pesticide concentrations in drainage water ranging from 5.9 to 33.2 µg/L for alachlor, from 5.2 to 118.5 µg/L for bentazon (Dousset et al. 2004) and from 171.6 to 395.3 µg/L for metolachlor (Novak et al. 2001). These values exceed the limits set by the European water framework directive (Journal Officiel du Conseil de la Communauté Européenne 2000). Therefore, the objective of this study is to evaluate the effectiveness of constructed wetlands, which are often proposed to be good agricultural practices and located between output drains and drainage to reduce export of

agricultural pollutants (Schulz and Peall 2001; Rogers and Stringfellow 2009). We evaluated the adsorption and desorption capacities of different matrices found in these rustic remediation zones (RRZ) for drainage water filtration, installed in the grass cover bands of agricultural fields. Six pesticides [2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (2,4-MCPA), boscalid, isoproturon, napropamide, prochloraz and tebuconazole] used in Lorraine, with various physical and chemical properties, were studied.

3. Materials and Methods

3.1. Experimental sites and sampling procedure

The selected substrates were taken from two recent RRZ designed in 2010 at Jallaucourt (Moselle, Lorraine, France) and Ollainville (Vosges, Lorraine, France) (Figure III-1). The RRZ at Jallaucourt consisted of a ditch 13 m long, 4 m wide and 1.5 m deep. A bundle of straw was placed in the middle of the ditch to reduce the rate of water flow and play the role of a filter. The RRZ at Ollainville consisted of a triangular vegetated pond (20.5×15.5×11 m) with a water depth between 0.6 and 0.8 m. Spontaneous vegetation of *Typha latifolia*, *Callitriche platycarpa* and *Glyceria notata* has developed since the recent construction of this RRZ. Samples were collected within the RRZ at Jallaucourt and Ollainville on 16 and 23 March 2011, respectively, from bare soil (soil), sediment in vegetated zones and straw. The samples were collected in plastic bags and transported to a laboratory. The soils and sediments were air-dried, homogenised and passed through a 2-mm sieve. The straw was air-dried and cut up into 2- to 3-cm fragments. The main physico-chemical properties of the substrates are shown in Table III-1. The measurements of particle size (NF X 31–107), pH (NF ISO 10693), organic carbon (NF ISO 10964), total nitrogen (NF ISO 10878), calcium carbonate (NF ISO 10693) and cationic exchange capacity (CEC) (NF X 31–130) were performed at INRA in Arras. Specific surface measurements were conducted at laboratory by adsorption/desorption of nitrogen at 77 K after degassing at 110 °C under a vacuum (10–6 mbar).

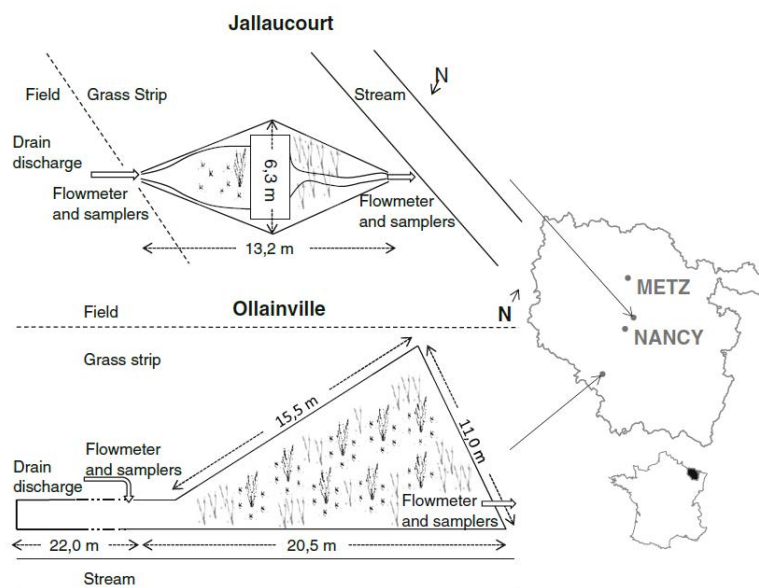


Figure III-1: Location map and schematic diagram of the vegetated ditch (Jallaucourt) and pond (Ollainville).

Table III-1: Physico-chemical characteristics of the studied substrates.

Substrate	Clay g.kg ⁻¹	Silt g.kg ⁻¹	Sand g.kg ⁻¹	pH (H ₂ O)	Organic carbon g.kg ⁻¹	Total nitrogen g.kg ⁻¹	Total calcareous g.kg ⁻¹	CEC cmol+.kg ⁻¹	Specific surface m ² .g ⁻¹
Jallaucourt									
Soil (J _{So})	624	350	25	7.87	12.3	1.41	< 1	37.8	72.5 ± 0.2
Straw (J _{St})	/	/	/	/	359.0	12.2	/	/	0.5 ± 0.3
Ollainville									
Soil (O _{So})	594	360	45	7.51	15.0	1.52	< 1	33.0	58.3 ± 0.2
Sediment (O _{Se})	563	391	45	7.16	17.0	1.72	1.3	30.5	50.1 ± 0.1

CEC: Cationic Exchange Capacity

3.2. Selection of pesticides and chemicals

Nearly 70 pesticides were applied to drained plots feeding the two RRZ. These pesticides were analysed by ANSES (Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail, Laboratoire d'Hydrologie, Nancy, France) in waters flowing into and out of the RRZ. Six pesticides were selected for laboratory on the basis of frequency of use, the applied amounts and the diversity of their physico-chemical properties. The pesticides selected were three herbicides—2,4-MCPA (2-methyl-4chlorophenoxyacetic acid) (MCPA), isoproturon (3-(4-isopropylphenyl)-1,1-dimethylurea) (IPU) and napropamide (N,N-diethyl-2-(1-naphthyloxy)propionamide) (NPP)—and three fungicides—boscalid (2-chloro-N-(4'-chlorobiphenyl-2-yl)nicotinamide) (BCL), prochloraz (N-propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorophenoxy)ethyl]imidazole-1-carboxamide) (PCZ) and tebuconazole (1-p-chlorophenyl-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan-3-ol) (TBZ). The main characteristics of these pesticides are given in Table III-2. The analytical

standards were purchased from Sigma-Aldrich (Seelze, Germany). All are analytical standard grade ($> 98\%$).

Table III-2: Main properties of the six studied pesticides (FootPrint, 2011).

	2,4-MCPA	Isoproturon	Napropamide	Boscalid	Prochloraz	Tebuconazole
Water solubility at 20°C (mg/L)	$29.4 \cdot 10^4$	70.2	74.0	4.6	26.5	36.0
Vapour pressure at 25°C (mPa)	$4.00 \cdot 10^{-1}$	$5.50 \cdot 10^{-3}$	$2.20 \cdot 10^{-2}$	$7.20 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.30 \cdot 10^{-3}$
Sorption coefficient K_{oc} (L/kg)	n.d.	122 (36-241)	839 (435-1609)	809 (750-1200)	500 (n.d.)	769 (102-1249)
Half-live at 20°C (days)	24 (7-41)	12 (7.2-18.2)	308 (120-400)	246 (27-372)	223.6 (22.1-936.1)	365 (n.d.)

n.d.: unavailable data

3.3. Sorption studies

Sorption of the pesticides to substrates was studied using a batch equilibrium technique. Pesticide dilutions were prepared in 0.01 M CaCl_2 . The initial concentrations were 0.05, 0.125, 0.25, 0.5, 1, 2 and 4 mg/L for each pesticide. Low concentrations were calculated from the pesticide flows observed in the field, with contact surfaces representative of annual pesticide exposure in the RRZ. For each concentration, three samples of 2 ± 0.002 g of soil/sediment and 0.2 ± 0.002 g of straw (corresponding to an equivalent soil volume) were shaken in a 40-mL polycarbonate centrifuge tube with 10 mL of the pesticide solution. The mixtures were shaken for 24 h at 20 ± 1 °C with a rotary shaker at 60 rpm. The suspensions were centrifuged for 30 min at $10,400 \times g$, and 1.5 mL of aliquots was sampled for analysis. Blanks and controls were prepared to quantify adsorption of pesticides on the tubes and to check the non-contamination of the matrices, respectively. Desorption isotherms were developed immediately after adsorption from the initial concentrations at 0.125 and 2 mg/L. After centrifugation, the supernatant was replaced with 10 mL of 0.01 M CaCl_2 aqueous solution. The tubes were vibrated to disperse the soil pellets and were shaken for 24 h at 20 °C with a rotary shaker (60 rpm). Four successive desorption steps were performed for the initial concentrations of 0.125 and 2 mg/L.

3.4. Adsorption and desorption modelling

The sorbed pesticide concentration (x/m in milligram per kilogram) was calculated from the difference between the initial concentration (C_0 in milligram per litre) and the equilibrium concentration (C_{eq} in milligram per litre), the volume of pesticide solution was added (V in litre) and the mass substrate was given (M):

$$x/m = \frac{V}{M} \times (C_0 - C_{eq})$$

The adsorption data were described using Freundlich Eq. (1) and linear Eq. (2), and the desorption data were described using Freundlich Eq. (3):

$$(1) x/m = K_{fads} \times C_{eq}^{n_{ads}}$$

$$(2) x/m = K_d \times C_{eq}$$

$$(3) x/m = K_{fdes} \times C_{eq}^{n_{des}}$$

where K_{fads} and K_{fdes} are empirical adsorption and desorption coefficients (milligram¹⁻ⁿ per litreⁿ per kilogram), respectively; n_{ads} and n_{des} are empirical adsorption and desorption coefficients, respectively; and K_d is the coefficient of sorption (litre per kilogram). A hysteresis coefficient (H) was calculated ($H = n_{des}/n_{ads}$) for the described desorption. In general, hysteresis is defined only for $H < 0.7$ (Barriuso et al. 1994).

3.5. Chromatographic analysis

Chromatographic analyses were conducted using the dual RSLC UltiMate 3000, Dionex. Each sample (500 µL) was injected. The sample was flushed onto the online solid phase extraction (SPE) with acidified water (H₃PO₄, pH 2.5) at a flow rate of 1 mL/min. The SPE column was the Oasis HLB 25 µm, 2.1 × 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 acidified water 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 six analytes under 35 °C on the Synergi Hydro-RP C18 HPLC column (50 × 2.1 mm, 2.5 µm), Phenomenex. The mobile phase at a flow rate 333 µL/min consisted of a gradient of methanol and distilled water at pH 2.5. The gradient started at 50 % methanol and finished at 100 % in 5.3 min. The six pesticides were examined using a diode array detector. Determination of the limits of quantification (LOQ) was based on the standard deviation (SD) of the Yintercepts of linear regressions and the slope of the calibration curve (S), according to the following formula: $LOQ = 10 (SD/S)$ (Miller and Miller 1988). The calculated LOQ values were 10.3, 55.6, 51.9, 18.9, 10.0 and 15.3 µg/L for IPU, MCPA, PCZ, BCL, NPP and TBZ, respectively.

3.6. Statistical analysis

Statistical analyses were conducted using the XLStat software. An analysis of variance (ANOVA) was conducted using Duncan's test to detect significant differences ($\alpha = 0.05$) between the K_f and K_{foc} matrices for the six pesticides studied.

4. Results and discussion

4.1. Sorption Modelling

Two sorption models were used to fit the experimental data. The determination coefficient values (r^2) obtained for the linear models ranged from 0.15 to 0.98 for adsorption (data not shown), and those obtained for the Freundlich equation ranged from 0.15 to 1.00 for adsorption. The lowest r^2 values were obtained for MCPA. Indeed, MCPA presents high water solubility, and the common sorption models did not fit (Hiller et al. 2009). For desorption, only the Freundlich equation was used, and the r^2 values ranged from 0.53 to 1.00 for C_i of 2 mg/L and from 0.01 to 0.95 for C_i of 0.125 mg/L (Table III-3 and Table III-4). The Freundlich equation better described the experimental sorption data of our pesticides (Dousset et al. 2007; DeWilde et al. 2009; Passeport et al. 2011) except for MCPA. This model was therefore selected for use in this study (Figure III-2). Few points corresponding to the lowest concentrations in MCPA, PCZ or BCL were below the LOQ and thus were not taken into account for drawing isotherms.

4.2. Adsorption isotherms

Presentation of data

The adsorption coefficient values obtained (K_{fads}) ranged from 0.74 to 20.48 $\text{mg}^{1-n}\text{L}^n\text{kg}^{-1}$ for IPU and from 16.33 to 442.6 $\text{mg}^{1-n}\text{L}^n\text{kg}^{-1}$ for PCZ and for Jallaucourt soil (J_{so}) and Jallaucourt straw (J_{st}) substrates, respectively (Table III-3 and Figure III-2). The observed n_{ads} ranged from 0.14 to 1.12. In general, MCPA had the lowest n_{ads} coefficient values ($0.14 < n_{ads} < 0.56$), whereas PCZ had the highest coefficient values ($0.73 < n_{ads} < 1.12$). For each pesticide, the observed n_{ads} values were similar for all of the substrates, which suggest the same adsorption mechanisms. According to Giles et al. (1960), the isotherms observed can be classified as L or S types depending on the pesticides and substrates.

Table III-3: Values of the Freundlich adsorption parameters K_{fads} ($mg^{1-n} L^n kg^{-1}$) and n_{ads} for the six pesticides studied on substrates and K_{foc} ($mg^{1-n} L^n kg^{-1}$).

Substrate		2,4MCPA	Isoproturon	Napropamide	Boscalid	Prochloraz	Tebuconazole
Parameter							
J _{So}	K_{fads}	1.05 ± 0.15a(a)	0.74 ± 0.14a(a)	3.16 ± 0.10a(b)	4.75 ± 0.17a(c)	16.33 ± 0.66a(e)	5.77 ± 0.32a(d)
	n_{ads}	0.56 ± 0.13	0.72 ± 0.16	0.75 ± 0.04	0.88 ± 0.05	0.73 ± 0.04	1.08 ± 0.10
	r^2	0.70	0.73	0.99	0.98	0.98	0.96
	K_{foc}	85.37bc	60.16a	256.91b	386.18a	1327.64a	469.11a
J _{St}	K_{fads}	41.94 ± 7.20b(a)	20.48 ± 1.32b(a)	77.42 ± 2.92b(b)	191.76 ± 7.19b(d)	442.63 ± 45.71c(e)	127.85 ± 4.94c(c)
	n_{ads}	0.14 ± 0.14	0.81 ± 0.06	0.76 ± 0.05	1.11 ± 0.09	1.12 ± 0.12	0.85 ± 0.06
	r^2	0.15	0.97	0.98	0.97	0.95	0.97
	K_{foc}	116.82c	57.05a	215.65a	534.15b	1232.95a	356.13b
O _{So}	K_{fads}	1.04 ± 0.20a(a)	1.00 ± 0.04a(a)	5.01 ± 0.14a(b)	8.47 ± 0.13a(c)	41.74 ± 4.42ab(d)	10.94 ± 0.69b(c)
	n_{ads}	0.39 ± 0.17	0.82 ± 0.04	0.78 ± 0.04	0.82 ± 0.03	0.80 ± 0.06	0.92 ± 0.12
	r^2	0.45	0.99	0.99	1.00	0.96	0.90
	K_{foc}	69.33ab	66.67a	334.00c	564.67c	2782.67b	729.33c
O _{Se}	K_{fads}	1.01 ± 0.17a(a)	0.95 ± 0.09a(a)	4.99 ± 0.16a(ab)	9.05 ± 0.21a(bc)	63.32 ± 7.65b(d)	12.37 ± 0.74b(c)
	n_{ads}	0.33 ± 0.13	0.66 ± 0.09	0.75 ± 0.04	0.79 ± 0.04	0.88 ± 0.06	0.79 ± 0.09
	r^2	0.47	0.89	0.98	0.99	0.97	0.91
	K_{foc}	59.41a	55.88a	293.53c	532.35b	3724.71c	727.65c

Different letters in the same column indicate significant differences ($\alpha = 0.05$, test de Duncan) and different letters between parenthesis in same line indicate significant differences ($\alpha = 0.05$, test de Duncan)

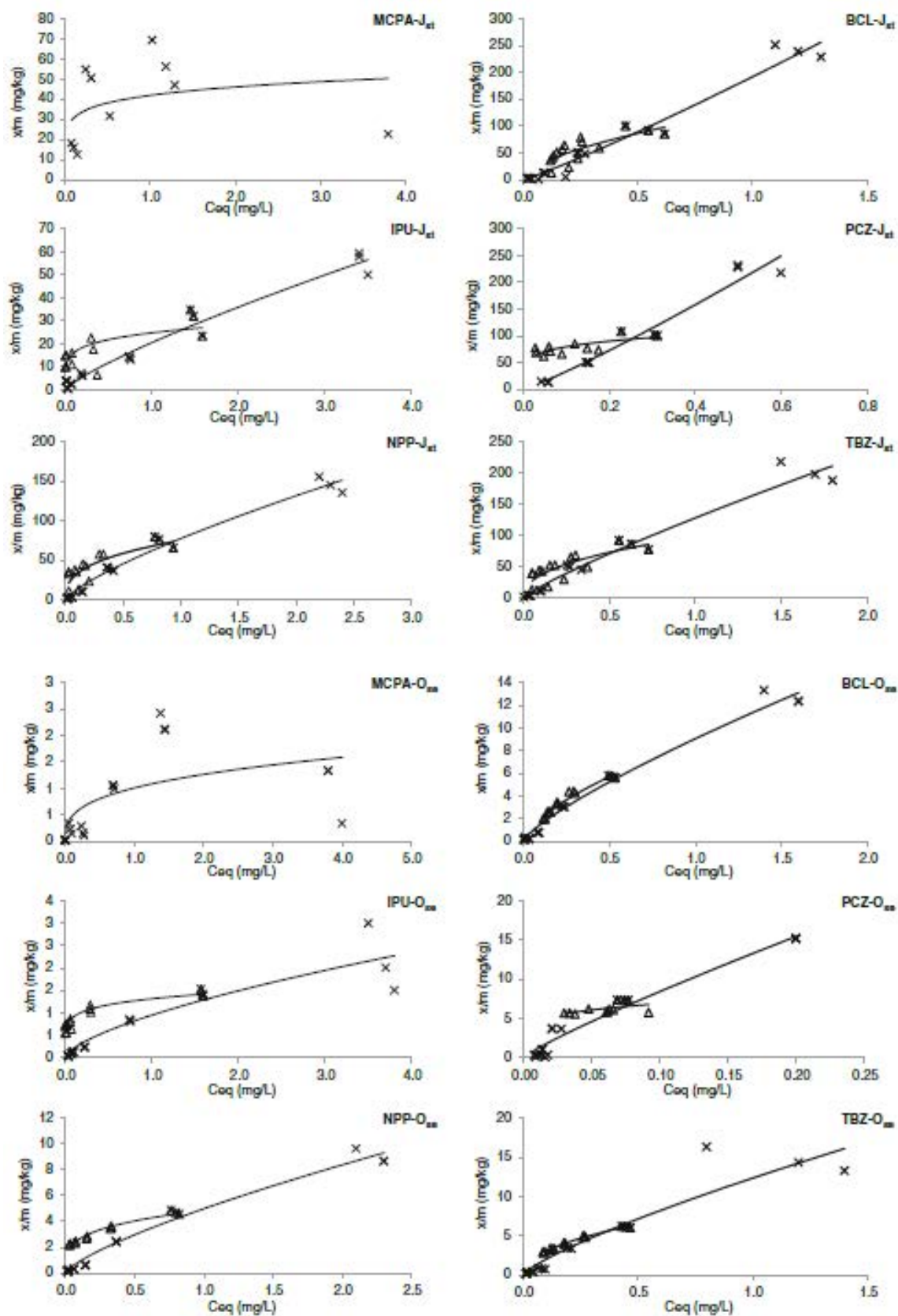


Figure III-2: Adsorption (cross symbols) and desorption (triangle symbols) isotherms for all molecules on the straw (J_{st}) and sediments (O_{se}). Desorption isotherms from 2 mg/L initial concentration.

Table III-4: Values of the Freundlich desorption parameters K_{fdes} ($\text{mg}^{1-n} \text{L}^n \text{kg}^{-1}$) and n_{des} for pesticides studied on substrates ($\%_{ads}$ is the amount of pesticide adsorbed for the initial concentration, $\%_{des}$ is the cumulative amounts desorbed and $H = n_{des}/n_{ads}$).

Pesticide	Substrate	Freundlich parameters			% _{ads}	% _{des}	<i>H</i>
		<i>K</i> _{ides}	<i>n</i>	<i>r</i> ²			
Desorption Ci : 2 mg/L							
2,4-MCPA	J _{So}	n.s.	n.s.	n.s.	17.8 ± 1.1	n.s.	n.s.
	J _{St}	n.s.	n.s.	n.s.	37.3 ± 5.9	n.s.	n.s.
	O _{So}	n.s.	n.s.	n.s.	18.8 ± 0.7	n.s.	n.s.
	O _{Se}	n.s.	n.s.	n.s.	23.7 ± 1.5	n.s.	n.s.
Isoproturon	J _{So}	0.81 ± 0.03	0.18 ± 0.02	0.91	9.8 ± 0.4	63.9 ± 5.2	0.26
	J _{St}	24.75 ± 2.74	0.19 ± 0.06	0.53	19.4 ± 3.1	73.0 ± 20.3	0.23
	O _{So}	1.20 ± 0.03	0.33 ± 0.01	0.97	15.1 ± 0.4	78.7 ± 4.4	0.40
	O _{Se}	1.31 ± 0.05	0.16 ± 0.02	0.89	15.3 ± 0.7	54.8 ± 5.9	0.24
Napropamide	J _{So}	3.24 ± 0.07	0.36 ± 0.02	0.98	36.5 ± 0.7	69.0 ± 3.0	0.48
	J _{St}	75.22 ± 7.42	0.36 ± 0.07	0.68	18.9 ± 3.7	64.2 ± 14.7	0.47
	O _{So}	4.90 ± 0.07	0.32 ± 0.01	0.99	50.7 ± 0.2	57.5 ± 0.2	0.41
	O _{Se}	4.86 ± 0.13	0.27 ± 0.02	0.95	51.5 ± 1.3	53.1 ± 1.3	0.35
Boscalid	J _{So}	4.42 ± 0.25	0.78 ± 0.07	0.93	44.5 ± 0.5	95.1 ± 2.1	0.89
	J _{St}	129.53 ± 20.75	0.59 ± 0.13	0.62	64.0 ± 2.0	68.1 ± 13.1	0.53
	O _{So}	8.41 ± 0.45	0.64 ± 0.04	0.95	63.6 ± 0.2	67.8 ± 0.3	0.78
	O _{Se}	8.88 ± 0.44	0.64 ± 0.04	0.96	65.1 ± 0.9	65.5 ± 0.1	0.81
Prochloraz	J _{So}	9.01 ± 0.68	0.31 ± 0.04	0.87	66.2 ± 0.4	37.8 ± 1.5	0.44
	J _{St}	119.99 ± 12.63	0.18 ± 0.05	0.58	65.5 ± 2.0	33.2 ± 5.9	0.16
	O _{So}	10.67 ± 1.25	0.20 ± 0.04	0.70	75.0 ± 0.1	23.3 ± 0.0	0.25
	O _{Se}	10.26 ± 2.63	0.18 ± 0.09	0.29	76.4 ± 0.2	23.5 ± 0.8	0.20
Tebuconazole	J _{So}	4.62 ± 0.10	0.59 ± 0.02	0.99	44.9 ± 0.7	79.6 ± 3.0	0.54
	J _{St}	98.13 ± 11.76	0.43 ± 0.09	0.66	57.1 ± 3.9	64.0 ± 14.2	0.50
	O _{So}	7.09 ± 0.05	0.47 ± 0.01	1.00	60.4 ± 0.2	60.1 ± 0.4	0.51
	O _{Se}	8.96 ± 0.20	0.47 ± 0.02	0.99	67.6 ± 0.9	52.6 ± 1.2	0.59
Desorption Ci : 0.125 mg/L							
2,4-MCPA	J _{So}	n.d.	n.d.	n.d.	7.3 ± 6.6	n.d.	n.d.
	J _{St}	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	O _{So}	n.d.	n.d.	n.d.	4.2 ± 0.5	n.d.	n.d.
	O _{Se}	n.d.	n.d.	n.d.	40.9 ± 11.1	n.d.	n.d.
Isoproturon	J _{So}	n.s.	n.s.	n.s.	21.4 ± 8.5	n.s.	n.s.
	J _{St}	n.s.	n.s.	n.s.	81.2 ± 1.4	n.s.	n.s.
	O _{So}	n.s.	n.s.	n.s.	29.5 ± 5.5	n.s.	n.s.
	O _{Se}	n.s.	n.s.	n.s.	18.8 ± 2.4	n.s.	n.s.
Napropamide	J _{So}	0.26 ± 0.03	0.14 ± 0.02	0.87	39.9 ± 0.6	29.8 ± 4.1	0.18
	J _{St}	3.92 ± 0.23	0.14 ± 0.01	0.95	55.7 ± 0.0	23.1 ± 1.0	0.18
	O _{So}	n.s.	n.s.	n.s.	54.9 ± 5.0	n.s.	n.s.
	O _{Se}	0.47 ± 0.04	0.17 ± 0.02	0.93	57.7 ± 0.6	23.2 ± 1.6	0.22
Boscalid	J _{So}	0.99 ± 0.24	0.41 ± 0.59	0.87	55.4 ± 1.2	39.8 ± 3.5	0.46
	J _{St}	n.d.	n.d.	n.d.	45.1 ± 0.4	n.d.	n.d.
	O _{So}	1.23 ± 0.37	0.34 ± 0.07	0.79	70.8 ± 1.8	24.0 ± 1.2	0.41
	O _{Se}	2.10 ± 0.91	0.46 ± 0.09	0.78	71.3 ± 0.6	26.7 ± 0.9	0.59
Prochloraz	J _{So}	n.d.	n.d.	n.d.	42.1 ± 0.5	n.d.	n.d.
	J _{St}	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	O _{So}	n.d.	n.d.	n.d.	45.1 ± 0.4	n.d.	n.d.
	O _{Se}	n.d.	n.d.	n.d.	41.3 ± 2.5	n.d.	n.d.
Tebuconazole	J _{So}	1.36 ± 1.77	0.53 ± 0.35	0.30	55.3 ± 8.6	66.8 ± 18.1	0.49
	J _{St}	n.d.	n.d.	n.d.	59.9 ± 1.6	n.d.	n.d.
	O _{So}	4.00 ± 2.76	0.72 ± 0.18	0.72	60.9 ± 2.8	53.5 ± 8.2	0.78
	O _{Se}	0.33 ± 0.69	0.09 ± 0.5	0.01	68.5 ± 1.7	58.5 ± 10.7	0.11
n.d.: unavailable data							
n.s.: no significant data							

n.d.: unavailable data

n.s.: no significant data

Comparing data

On the basis of adsorption capacity, the pesticides were classified as follows: PCZ >> TBZ-BCL > NPP > MCPA-IPU (Table III-3). The relative adsorption capacities could be

related to pesticide properties, particularly solubility and K_{oc} (Table III-2), as well as the ionic form. Indeed, IPU and MCPA had the lowest K_{fads} values for all substrates (Table III-3). The low n_{ads} values for IPU and MCPA indicate a low affinity between the substrates and these compounds, as well as rapid saturation of the sorption sites. The L-type isotherms ($n_{ads} < 1$) correspond to a decrease in the availability of sorption sites when the pesticide concentration increases (Giles et al. 1960). The values of the Freundlich parameters K_{fads} and n_{ads} obtained were in agreement with those reported by Fouqué-Brouard and Fournier (1996), Nemeth-Konda et al. (2002), Dousset et al. (2007), De Wilde et al. (2009) and Passeport et al. (2011), who reported K_{fads} values ranging from 0.52 to 2.12 $mg^{1-n}L^nkg^{-1}$ for soils. The values obtained for MCPA are in agreement with those given by Thorstensen et al. (2001), Paszko (2011) and Hiller et al. (2012), who measured K_{fads} values ranging from 0.37 to 1.50 $mg^{1-n}L^nkg^{-1}$. MCPA is a weak acid ($pK_a = 3.72$ at 25 °C). In our study, pH varied from 7.2 to 7.9; as a result, MCPA was predominantly in an anionic form, which limited adsorption due to electrostatic repulsion of negatively charged soil particles (clay, OC) (Thorstensen et al. 2001). PCZ showed the highest K_{fads} values for all substrates, varying between 16.33 and 442.63 $mg^{1-n}L^nkg^{-1}$ for J_{So} and J_{St} substrates, respectively. These values are in agreement with those reported by Rütters et al. (1999) and Roy et al. (2000). However, these soils contained lower amounts of organic carbon (0.77–1.42 %) and clay (17.4–28 %). These authors have also demonstrated a positive correlation between K_{fads} and organic carbon content and a negative correlation with pH. These correlations were also observed in our study (Pearson's test, OC % = 0.999 ($p = 0.025$); pH = -0.999 ($p = 0.025$)). Prochloraz is a weak base ($pK_a = 3.8$), and the pH of the studied substrates was more than 3 units of pK_a . In this condition, the ionic form was of minor importance. However, the pH close to hydrophobic surfaces of colloids can be 1 unit lower (Gaillardon et al. 1991). Thus, the ionic form at the interface could facilitate adsorption (Roy et al. 2000). In such conditions, the adsorption mechanisms involved are both physical and ionic, depending on the pH. The values of the Freundlich parameters K_{fads} and n_{ads} obtained for NPP, BCL and TBZ were between those obtained for IPU/MCPA and for PCZ. The K_{fads} values ranged from 3.16 to 77.42 $mg^{1-n}L^nkg^{-1}$, from 4.75 to 191.76 $mg^{1-n}L^nkg^{-1}$ and from 5.77 to 127.85 $mg^{1-n}L^nkg^{-1}$ for NPP, BCL and TBZ, respectively. The n_{ads} values varied from 0.75 to 0.78, from 0.79 to 1.11 and from 0.79 to 1.08 for NPP, BCL and TBZ, respectively. Little information is available in the literature on these molecules. The values obtained for NPP are in agreement with those presented by Aguer et al. (2000) and Sadegh-Zadeh et al. (2012).

Effect of matrix substrates

On the basis of retention capacity, the substrates were classified as follows: $J_{St} \gg$ Ollainville sediment (O_{Se}) > Ollainville soil (O_{So}) > J_{So} (Table III-3). For all pesticides, the K_{fads} values obtained for J_{St} were significantly greater (ANOVA, Duncan, $\alpha = 0.05$) than those for other substrates (Table III-3, Figure III-2). These results were directly related to the organic carbon content, which was 20 to 30 times higher than that in the soil and sediments. De Wilde et al. (2009) reported the same results for isoproturon and straw; however, those authors reported a lower adsorption ($K_{fads} = 7.91 \text{ mg}^{1-n} \text{ L}^n \text{ kg}^{-1}$) than that obtained in this study ($20.48 \text{ mg}^{1-n} \text{ L}^n \text{ kg}^{-1}$). Differences in the preparation of the straw could explain these results. Indeed, Rogers and Stringfellow (2009) showed adsorption increasing from 7.6 to 96.2 % when organic substrates were cut more finely (from 5 to 1 cm long). The differences in K_{fads} values for MCPA, IPU, NPP and BCL were not significant for the other substrates. However, significantly lower K_{fads} values were obtained for the J_{So} substrate than for the O_{So} and O_{Se} substrates for PCZ and TBZ, which are the molecules that exhibited the highest adsorption (Table III-3). These results could be explained by the higher correlation coefficients for these pesticides between the organic carbon content and the J_{So} substrate, which contained the lowest amount of organic carbon. However, while J_{St} had the highest adsorption coefficient (for all substrates) with respect to its organic carbon content, the nature and quality of the organic matter is also important. Indeed, by standardising the adsorption coefficients by organic carbon content, it is possible to compare the K_{foc} ($K_{foc} = K_{fads}/OC\% \times 100$) (Table III-3) and, therefore, the nature and quality of the organic carbon in different substrates (Chiou et al. 1998; De Wilde et al. 2009). The K_{foc} values obtained for J_{St} were significantly lower than those for NPP, TBZ and PCZ (Table III-3), which are the pesticides with the highest adsorption capacities. In contrast, J_{St} had the highest K_{foc} values for MCPA, and no significant differences were detected between the different modalities for IPU. These results could be explained by the lower degree of humification of the organic matter in straw, compared to soils and sediment. However, other parameters also play a role in soil and sediment adsorption, such as clay content, CEC and specific surface, as reported by Passeport et al. (2011) for IPU, metazachlor and epoxiconazole. These authors reported lower K_{foc} values for plants and dead leaves than for soil and sediment, which had the highest K_f values. However, adsorption alone does not dictate the behaviour of pesticides in the environment. Reversibility and the forces involved in these processes influence the fates of pesticides on substrates. Thus, desorption has a very strong influence on their behaviour in the environment.

4.3. Desorption isotherms

Presentation of data

The desorbed amounts were highly variable for the different pesticides and substrates. The desorbed amounts varied from a few percentages to more than 70 % of the initial amounts adsorbed. In addition, for the two initial concentrations, no significant desorption was observed for MCPA, nor was significant desorption observed for IPU or PCZ at the initial concentration of 0.125 mg/L (Table III-4). For these conditions, the hysteresis coefficient H ($n_{\text{des}}/n_{\text{ads}}$) could not be calculated, but the H values were notable for BCL and TBZ. In general, the H coefficient was lowest for the 0.125 mg/L concentration. These results could be explained by the presence of high- and low-energy sorption sites. At lower concentrations, high-energy sites were occupied first, which limited desorption. Hiller et al. (2009) showed a lower desorption of MCPA, ranging from 3.5 to 20.3 %, for initial concentrations of 5.7 and 56.6 mg/L, respectively. The amounts adsorbed at low concentrations are mostly bonded to substrates, which could explain the lower H coefficient values for the initial concentration of 0.125 mg/L.

Comparing data

On the basis of desorption capacity, the pesticides were classified as follows: BCL > TBZ > NPP > IPU > PCZ > MCPA. No significant desorption was observed for MCPA. Alister et al. (2011) and Paszko (2011) reported high desorption for MCPA at higher initial concentrations, ranging from 3.5 to 25 mg/L. However, these studies were conducted under different pH conditions, ranging from 4.3 to 6.0, and the authors explained that MCPA desorption is inversely correlated with pH. In contrast, the pH of our substrates ranged from 7.2 to 7.9, which could explain the low desorption levels observed. PCZ and IPU had the lowest H coefficient values, ranging from 0.16 to 0.44 and from 0.23 to 0.40, respectively, for the 2 mg/L concentration (Table III-4, Figure III-2). These low values indicate low sorption reversibility. For IPU, the results obtained are in agreement with those of Fouqué-Brouard and Fournier (1996) and Passeport et al. (2011). For PCZ, Roy et al. (2000) suggested that pesticide diffusion in the soil aggregates was responsible for low desorption. NPP and TBZ had relatively similar H coefficient values, ranging from 0.35 to 0.48 for the NPP and from 0.50 and 0.59 for the TBZ at the 2 mg/L concentration. BCL had the highest H coefficient values, ranging from 0.53 to 0.89 at the 2 mg/L concentration. These values were the highest, and according to Barriuso et al. (1994), no hysteresis can be defined when $0.7 < H < 1$. The

adsorption of BCL is therefore very reversible, which reduces the amount of the pesticide retained in the long term.

Effect of matrix substrates

The non-desorbable pesticide amounts are reported in Table III-5. Although desorption processes were important for the J_{St} substrates, J_{St} had the largest amounts of nondesorbable residues. The total amount of non-desorbable pesticide residues was 221.2 mg/kg at the 2 mg/L concentration, or 14 to 28 times greater than for the other substrates. This ratio was lower but still high for the 0.125 mg/L concentration, and the total amount of non-desorbable pesticide residues was 12.10 mg/kg. These results for retention capacity confirm the filter effect of the bundle of straw, even at low concentrations. For the other substrates, the non-desorbable pesticide amounts ranged from 8.15 to 15.79 mg/kg and from 0.80 and 1.03 mg/kg for the 2 and 0.125 mg/L concentrations, respectively (Table III-5). The lower values were observed for the J_{So} substrate, which had the lowest organic carbon content.

Table III-5: Non-desorbable amounts pesticides on different substrates (mg/kg).

	J_{So}	J_{St}	O_{So}	O_{Se}
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Ci : 2 mg/L				
2,4-MCPA	1.78 ± 0.06 (0)*	53.35 ± 4.42 (0)	1.67 ± 0.09 (0)	2.47 ± 0.19 (0)
Isoproturon	0.33 ± 0.05 (4)	12.18 ± 2.49 (4)	0.30 ± 0.06 (4)	0.65 ± 0.09 (4)
Napropamide	1.04 ± 0.10 (4)	26.47 ± 10.94 (4)	1.97 ± 0.01 (4)	2.21 ± 0.06 (4)
Boscalid	0.19 ± 0.08 (4)	29.47 ± 12.19 (4)	1.79 ± 0.02 (4)	1.96 ± 0.01 (4)
Prochloraz	3.98 ± 0.09 (3)	69.01 ± 6.29 (3)	5.50 ± 0.00 (3)	5.60 ± 0.06 (3)
Tebuconazole	0.84 ± 0.12 (4)	30.74 ± 12.19 (4)	2.18 ± 0.02 (4)	2.91 ± 0.08 (4)
SUM	8.16 ± 0.50	221.22 ± 48.52	11.73 ± 0.20	15.80 ± 0.49
Ci : 0.125 mg/L				
2,4-MCPA	0.05 ± 0.02 (0)	n.d.	0.02 ± 0.00 (0)	0.02 ± 0.00 (0)
Isoproturon	0.10 ± 0.04 (0)	3.67 ± 0.08 (0)	0.13 ± 0.03 (0)	0.09 ± 0.01 (0)
Napropamide	0.12 ± 0.01 (2)	1.81 ± 0.03 (2)	0.19 ± 0.03 (2)	0.19 ± 0.00 (2)
Boscalid	0.13 ± 0.01 (2)	2.45 ± 0.05 (0)	0.22 ± 0.00 (2)	0.21 ± 0.00 (2)
Prochloraz	0.32 ± 0.00 (0)	n.d.	0.34 ± 0.00 (0)	0.31 ± 0.02 (0)
Tebuconazole	0.09 ± 0.05 (2)	4.17 ± 0.10 (0)	0.14 ± 0.03 (2)	0.14 ± 0.04 (2)
SUM	0.81 ± 0.13	12.10 ± 0.26	1.04 ± 0.09	0.96 ± 0.07

* Number between parenthesis corresponded to number of significant desorption

n.d: unavailable data

5. Conclusions

The results of this study clearly demonstrate the importance of sorption in the operation and effectiveness of an RRZ, which is directly related to the physico-chemical properties of pesticides and substrates. Retention was greater for pesticides with hydrophobic properties (low solubility and high K_{oc}), as shown by the results obtained for PCZ, TBZ and BCL. The organic carbon content and nature of the substrate was found to have a strong effect on sorption. Straw had the highest K_{fads} and the largest amounts of non-desorbable pesticide amounts. The O_{Se} substrate had higher retention than the O_{So} and J_{So} substrates, in proportion to their higher organic carbon contents. At the RRZ scale, adsorption processes limit peak pesticide concentrations during the first rainfall events after treatment, and desorption causes pesticides to flow out of the RRZ. These phenomena occur during periods of drainage, i.e. from October to May in Lorraine. The formation of nondesorbable residues in the long term reduces the flow of pesticides into and out of the RRZ and decreases pesticide export to river systems. In addition, the formation of nondesorbable residues increases the residence time of pesticides in the RRZ and subsequently optimises their degradation (biological, chemical and/or physical).

Sorption alone does not determine the effectiveness of an RRZ. Other processes, such as degradation and water flow, need to be taken into account. However, planting vegetation and maintaining organic matrices (straw and dead leaves, etc.) inside RRZs are encouraged to increase their effectiveness. Moreover, plants could increase the efficiency of RRZs due to their absorption capacity and their contributions to the degradation processes. The presence of plants increases the water residence time and pesticide retention, especially during the drainage period.

Acknowledgements

This research received financial support from the Zone Atelier Moselle and the Agence de l'Eau Rhin-Meuse. The authors thank A. Razafitianamaharavo (LIEC, Nancy) and R. Mosser-Ruck (GéoRessource, Nancy) for their helpful laboratory work. The authors also thank the farmers and R. Cherrier and F.X. Schott (Chambre Régionale d'Agriculture de Lorraine) for field access.

6. References

- Accinelli C, Vicari A, Pisa PR, Catizone P (2002) Losses of atrazine, metolachlor, prosulfuron and triasulfuron in subsurface drain water. *I Field results Agronomie* 22:399–411
- Aguer JP, Cox L, Richard C et al (2000) Sorption and photolysis studies in soil and sediment of the herbicide napropamide. *J Environ Sci Heal B* 35:725–738
- Alister C, Araya M, Kogan M (2011) Effects of physicochemical soil properties of five agricultural soils on herbicide soil adsorption and leaching. *Cienc Investig Agrar* 38:243–251
- Barriuso E, Laird DA, Koskinen WC, Dowdy RH (1994) Atrazine desorption from smectites. *Soil Sci Soc Am J* 58:1632–1638
- Brown CD, Hodgkinson R, Rose D et al (1995) Movement of pesticides to surface waters from a heavy clay soil. *Pestic Sci* 43:131–140
- Brown CD, Dubus IG, Fogg P et al (2004) Exposure to sulfosulfuron in agricultural drainage ditches: field monitoring and scenario-based modelling. *Pest Manag Sci* 60:765–776
- Carter AD (2000) Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. *Weed Res* 40:113–122
- Chiou CT, McGroddy SE, Kile DE (1998) Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. *Environ Sci Technol* 32:264–269
- Direction Générale de la Santé (2012) Abandons de captages utilisés pour la production d'eau destinée à la consommation humaine. Bilan Février. Rapport Ministère du travail, de l'emploi et de la santé 22p. <http://www.sante.gouv.fr/IMG/pdf/bil0212.pdf>. Accessed February 2013.
- De Wilde T, Spanoghe P, Ryckeboer J et al (2009) Sorption characteristics of pesticides on matrix substrates used in biopurification systems. *Chemosphere* 75:100–108
- Dousset S, Babut M, Andreux F, Schiavon M (2004) Alachlor and bentazone losses from subsurface drainage of two soils. *J Environ Qual* 33:294–301
- Dousset S, Thevenot M, Pot Vet al (2007) Evaluating equilibrium and non-equilibrium transport of bromide and isoproturon in disturbed and undisturbed soil columns. *J Contam Hydrol* 94:261–276
- FootPrint (2011) Footprint database, PPDB: pesticides properties, University of Hertfordshire. Publishing in Footprint. <http://www.eu-footprint.org/fr/ppdb.html>. Accessed April 2011.
- Fouqué-Brouard CM, Fournier JM (1996) Adsorption-desorption and leaching of phenylurea herbicides on soils. *Talanta* 43:1793–1802
- Gaillardon P, Fauconnet F, Jamet P et al (1991) Study of diuron in soil solution by means of a novel simple technique using glass microfibre filters. *Weed Res* 31:357–366
- Giles CH, MacEwan TH, Nakhwa SN, Smith D (1960) 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J Chem Soc* 3973–3993.
- Hiller E, Bartal M, Milička J, Čerňanský S (2009) Environmental fate of the herbicide MCPA in two soils as affected by the presence of wheat ash. *Water Air Soil Poll* 197:395–402
- Hiller E, Tatarková V, Šimonovičová A, Bartal M (2012) Sorption, desorption, and degradation of (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid in representative soils of the Danubian Lowland, Slovakia. *Chemosphere* 87:437–444
- Journal Officiel du Conseil de la Communauté Européenne (JOCE) (2000) Directive 2000/60/CE du conseil du 23 Octobre 2000 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation Humaine, L330: 32–60.

- Journal Officiel du Conseil de la Communauté Européenne (JOCE) (2006) Directive 2006/118/EC du conseil du 12 Décembre 2006 relative à la protection des eaux souterraines contre la pollution et la deterioration L372/19.
- 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
- Miller JC, Miller JN (1988) *Statistics for analytical chemistry*. Wiley, New York
- Nemeth-Konda L, Füleky G, Morovjan G, Csokan P (2002) Sorption behaviour of acetochlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil. *Chemosphere* 48:545–552
- Novak SM, Portal JM, Schiavon M (2001) Effects of soil type upon metolachlor losses in subsurface drainage. *Chemosphere* 42:235–244
- Passeport E, Benoit P, Bergheaud V et al (2011) Selected pesticides adsorption and desorption in substrates from artificial wetland and forest buffer. *Environ Toxicol Chem* 30:1669–1676
- Paszko T (2011) Adsorption and desorption processes of MCPA in Polish mineral soils. *J Environ Sci Health B* 46:569–580
- Recensement Agricole (2010) Tableaux départementaux Lorraine: drainage, irrigation. Publishing in DRAAF Lorraine. <http://www.draaf.lorraine.agriculture.gouv.fr/RA2010-Tableaux-departementaux>. Accessed November 2012
- Reichenberger S, Bach M, Skitschak A, Frede HG (2007) Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground-and surface water and their effectiveness: a review. *Sci Total Environ* 384:1–35
- Riise G, Lundekvam H, Wu QL et al (2004) Loss of pesticides from agricultural fields in SE Norway—runoff through surface and drainage water. *Environ Geochem Health* 26:269–276
- Rogers MR, Stringfellow WT (2009) Partitioning of chlorpyrifos to soil and plants in vegetated agricultural drainage ditches. *Chemosphere* 75:109–114
- Roy C, Gaillardon P, Montfort F (2000) The effect of soil moisture content on the sorption of five sterol biosynthesis inhibiting fungicides as a function of their physicochemical properties. *Pest Manag Sci* 56:795–803
- Rütters H, Höllrigl-Rosta A, Kreuzig R, Bahadir M (1999) Sorption behavior of prochloraz in different soils. *J Agricult Food Chem* 47:1242–1246
- Sadegh-Zadeh F, Wahid SA, Seh-Bardan BJ et al (2012) Fate of napropamide herbicide in selected Malaysian soils. *J Environ Sci Heal B* 47:144–151
- Schiavon M, Perrin-Ganier C, Portal JM (1995) La pollution de l'eau par les produits phytosanitaires: état et origine. *Agronomie* 15:157–170
- Schulz R, Peall SKC (2001) Effectiveness of a constructed wetland for retention of nonpoint-source pesticide pollution in the Lourens River catchment, South Africa. *Environ Sci Technol* 35:422–426
- Thorstensen CW, Lode O, Eklo OM, Christiansen A (2001) Sorption of bentazone, dichlorprop, MCPA, and propiconazole in reference soils from Norway. *J Environ Qual* 30:2046–2052

Chapitre 4

Influence de la saturation en eau des substrats sur la dissipation des pesticides dans les zones tampons humides

*Les résultats obtenus dans ce chapitre ont fait l'objet d'un article accepté pour la revue
« Environmental Science and Pollution Research » (DOI 10.1007/s11356-015-4367-0).
L'article mis en forme par la revue est disponible en Annexe 14.*

Résumé synthétique

Le chapitre précédent a montré les capacités de sorption des six molécules étudiées au laboratoire sur les principales matrices rencontrées dans les dispositifs de Jallaucourt et d'Ollainville. L'alternance des phénomènes d'adsorption puis de désorption, pourrait être à l'origine d'une diminution des pics de concentration et d'un étalement de la pollution au cours du temps. Cette étude de laboratoire a également montré que les quantités de pesticides désorbées étaient plus faibles que celles adsorbées, ce qui induit une accumulation des pesticides dans les substrats des dispositifs. Ainsi, le devenir de ces pesticides accumulés dans les zones humides se pose. Cette accumulation pourrait être à l'origine d'une baisse d'efficacité des dispositifs par une saturation des sites de sorption ou par une remobilisation des pesticides préalablement adsorbés sur les sédiments lors d'un nouvel épisode de drainage important. Par ailleurs, une accumulation trop importante dans les différents substrats pourrait mettre en cause le caractère « rustique » des dispositifs, nécessitant ainsi un traitement des substrats les plus contaminés. Pour répondre à ces questions, une étude de dissipation en « batch » a été réalisée en faisant varier la teneur en eau des substrats afin de simuler l'alternance du niveau d'eau observé dans ces dispositifs au cours de l'année.

L'étude proposée dans ce chapitre a pour objectifs *i)* d'estimer les cinétiques de dissipation des six molécules suivies en laboratoire vis-à-vis des quatre substrats d'intérêt et *ii)* d'évaluer l'influence des variations de la teneur en eau des substrats sur les cinétiques de dissipation. Pour cela, la dissipation des pesticides a été suivie lors d'une étude en « batch », composée de trois périodes successives de 40 jours chacune pendant lesquelles la teneur en eau a été respectivement ajustée à 200, 80 et 200 % de la capacité au champ (CC). Cette expérimentation a montré qu'une dissipation des pesticides était possible au sein des substrats étudiés, limitant ainsi l'accumulation des pesticides au cours du temps. Cependant, les variations de la teneur en eau ont très fortement influencé les vitesses de dissipation. Les terres des dispositifs ont montré des temps de demi-vie (DT_{50}) plus courts en condition non saturée (80 % de la CC) alors que les sédiments ont présenté les temps de demi-vie les plus courts en condition inondée (200 % de la CC). Ces observations ont été mises en lien avec une probable adaptation des microorganismes aux conditions de saturation régulièrement présentes dans ces matrices. Enfin, les vitesses de dissipation obtenues pour la paille ont été moins influencées par la teneur en eau. Toutefois, toutes les molécules ne présentent pas les mêmes vitesses de dissipation et certaines semblent plus persistantes. Des molécules comme le 2,4-MCPA ou l'isoproturon ont montré des vitesses rapides de dissipation, avec des DT_{50}

allant de 20,7 à 58,7 jours à 80 % de la CC. A l'inverse, le boscalide et le tébuconazole se sont montrés plus persistants au cours de cette étude. Les DT_{50} évalués pour ces molécules étaient compris entre 39 jours à plus d'un an à 80 % de la CC. Pour ces molécules, aucune dissipation significative n'a été observée au cours des 120 jours d'incubation pour certains substrats. Le napropamide et le prochloraze ont présenté des vitesses de dissipation intermédiaires.

Par conséquent, l'étude a mis en avant une dégradation potentielle des pesticides accumulés dans les dispositifs lors des épisodes de drainage. Les conditions de saturation en eau et de température des dispositifs ne permettent pas un optimum de dissipation tout au long de l'année. Ainsi, des phases de rétention (sorption, sédimentation) pourraient être suivies par des phases de dégradation lorsque les conditions sont favorables. Pour les sols et la paille, les conditions de saturation en eau les plus favorables sont observées durant le printemps et l'été, lorsque la hauteur d'eau diminue dans les ZTHA. Pour les sédiments, les conditions de saturation en eau les plus favorables sont observées tout au long de l'année, sauf si les ZTHA sont totalement asséchées. De ce fait, l'efficacité des dispositifs reste préservée à long terme, grâce à ces mécanismes.

Les deux études précédentes ont montré l'importance des processus de sorption et de dégradation dans l'efficacité des zones tampons humides. Toutefois, ces études de laboratoire, réalisées en conditions contrôlées, ne prennent pas en compte l'ensemble des facteurs environnementaux. En effet, dans ce type de dispositifs, la dynamique de l'eau joue un rôle important sur leur fonctionnement et impacte les processus de remédiation mis en jeu.

Article: “Influence of substrate water saturation on pesticide dissipation in constructed wetlands”

Romain Vallée, Sylvie Dousset, David Billet

LIEC, UMR 7360 CNRS-University of Lorraine, Bd des Aiguillettes, BP 70239, 54506
Vandœuvre-lès-Nancy, France

1. Abstract

Constructed wetlands are an effective and practical option for removing pesticide pollution from runoff or subsurface drainage water. The objective of this study was to assess the efficiencies of a ditch with a bundle of straw placed in its centre and a vegetated pond installed in grass cover bands at downstream of a drained plot. The dissipation rates of three herbicides and three fungicides were monitored on four substrates commonly found in constructed wetlands (two soils, sediment and straw). The influence of water content was determined in a sequence of three steps (flooded-unsaturated-flooded) over 120 days. The pesticide dissipation rates observed during the 120 days of incubation ranged from 1.4 to 100 %. Isoproturon and 2,4-MCPA (MCPA) showed the highest dissipation rates, which ranged from 61.0 to 100 % of the applied quantities during the 120 days of incubation. In contrast, boscalid and tebuconazole showed the lowest dissipation rates, which ranged from 1.4 to 43.9 % of the applied quantities during the 120 days of incubation. The estimated DT_{50} values ranged from 20.5 days to more than 1 year and were influenced by the substrate water content. The soil and straw substrates had the lowest DT_{50} values during the unsaturated conditions, whereas the sediments had the lowest DT_{50} values during the flooded conditions. These results could be explained by an adaptation of microbial communities to their environmental conditions. Thus, the most favourable conditions of dissipation for soils and straw are observable when the drainage ceases (spring and summer). However, favourable conditions occur all year for the sediments, except when the constructed wetlands are dry. The results suggest that the dissipation of pesticides in constructed wetlands contributes to the long-term effectiveness of these buffer zones for reducing water pollution.

Keywords: Constructed wetland, Flooding condition, Microbial communities, Herbicide, Fungicide.

2. Introduction

Intensive agriculture use of high amount of pesticides is responsible for global environmental pollution and affects water quality. For example, 62,700 t of active ingredients was applied in France in 2011 (UIPP 2014). Pesticides can follow different pathways, including spray-drift, runoff or drainage pathways, and can contribute to surface water contamination (Margoum et al. 2006). In Lorraine, approximately 20 % of agricultural lands are drained (Recensement Agricole 2010), with up to 70 % in some watersheds. Regarding drainage water, less than 0.5 % of the applied pesticides are generally exported (Brown et al. 2004; Riise et al. 2004). Two Lorraine studies reported peak concentrations in drainage water of 5.2 to 395.3 µg/L (Novak et al. 2001; Dousset et al. 2004).

Protecting European water resources has become a major issue in society. Accordingly, the European water framework directive 2000/60/EC (JOCE 2000) requires that water bodies reach good status by 2015. Several methods have been implemented in Europe to limit water use and export. Thus, several compounds have been banned, and agricultural practices may be modified (periods of treatments, monitoring networks, etc.) to reduce pesticide use. In addition, several techniques, such as applying grass cover bands (EEC 1992) and maintaining untreated areas (JO 2006), have been established to limit pesticide export. Because drainage water can bypass grass cover bands, this technique is ineffective for draining plots. However, constructed wetlands can be established to solve this problem. Constructed wetlands may reduce pesticide pollution, but their effectiveness varies from a few percent to nearly 100 % (Moore et al. 2001; Schulz and Peall 2001; Rose et al. 2006, 2008; Budd et al. 2009; O'Geen et al. 2010), and remediation processes are often poorly understood.

In Lorraine, nine constructed wetlands have been installed in grass cover bands between the drainage outlet and river to reduce the export of pesticides to rivers. Nearly 80 of the pesticides frequently applied in Lorraine were monitored between the inlets and outlets of the constructed wetlands. Due to retention processes, such as sedimentation and sorption (Schulz and Peall 2001; Moore et al. 2002; Budd et al. 2009, 2011; Passeport et al. 2011a), the accumulation of pesticides in constructed wetlands may reduce their effectiveness. Thus, it is important to understand the impacts of pesticide accumulation on the substrates (sediments, soils, straw, etc.) found in constructed wetlands. Although Runes et al. (2001) and Passeport et al. (2011b) have studied these processes, few studies have addressed the influences of water saturation on the effectiveness of constructed wetlands (Weaver et al. 2004). Thus, the objective of this study was to assess the effects of substrate water saturation

over time on the pesticide dissipation kinetics in constructed wetlands. Three herbicides (2,4-MCPA (MCPA), isoproturon and napropamide) and three fungicides (boscalid, prochloraz and tebuconazole) were incubated with different substrates (straw, sediment and two soils) sampled from constructed wetlands.

3. Materials and methods

3.1. Field sites and sampling procedure

The selected substrates were sampled from two constructed wetlands in Lorraine, Jallaucourt (Moselle, France) and Ollainville (Vosges, France), which were previously described by Vallée et al. (2014). The constructed wetlands at Jallaucourt consisted of a ditch (13×6 m), and a bundle of straw was placed in the middle to reduce the flow rate. The constructed wetlands at Ollainville consisted of a triangular vegetated pond (20.5×15.5×11 m) with water depths of between 0.6 and 0.8 m.

The substrates were collected at Jallaucourt (bare soil (JSo) and straw (JSt)) and Ollainville (sediment in the vegetated zone (OSe) and bare soil (OSo)) on April 8, 2013. The bare soils were sampled from the unsaturated zones from the edges of both wetlands, and the sediments were sampled from the saturated zone of the pond. The samples were transported to the laboratory in plastic bags. Fresh samples of the four substrates were used, and the water contents of the substrates were measured by drying them for 48 h at 105 °C. The moist soils and sediments were passed through a 5-mm sieve. The straw was cut into 2 to 3 cm fragments and had a moisture content of 60 % by weight. The main characteristics of the substrates are described in Table IV-1. Next, the Soil Analysis Laboratory at INRA Arras determined the particle size (NF X 31-107), pH (NF ISO 10693), organic carbon (NF ISO 10964), total nitrogen (NF ISO 10878), calcium carbonate (NF ISO 10693) and CEC (NF X 31-130) of the substrates.

Table IV-1 : Main characteristics of the studied substrates.

Substrate	Clay g.kg ⁻¹	Silt g.kg ⁻¹	Sand g.kg ⁻¹	pH (H ₂ O)	Organic carbon g.kg ⁻¹	Total nitrogen g.kg ⁻¹	Total calcareous g.kg ⁻¹	CEC* cmol+.kg ⁻¹
Jallaucourt								
Soil (JSo)	504	376	120	7.84	16.5	1.45	2.5	33.4
Straw (JSt)	/	/	/	/	359.0	12.2	/	/
Ollainville								
Soil (OSo)	604	343	53	6.93	18.6	1.86	1.4	31.5
Sediment (OSe)	685	310	5	7.19	32.7	3.67	4.1	31.2

* CEC cationic exchange capacity

3.2. Chemicals

Among the 70 pesticides monitored in the field, six pesticides were selected for laboratory studies based on their frequency of use, applied amounts, occurrence in drainage water and diverse physicochemical properties. The following pesticides were selected: 2,4-MCPA (2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid) (MCPA), boscalid (2-chloro-N-(4'-chlorobiphenyl-2-yl)nicotinamide) (BCL), isoproturon (3-(4-isopropylphenyl)-1,1-dimethylurea) (IPU), napropamide (N,N-diethyl-2-(1-naphthyloxy)propionamide) (NPP), prochloraz (N-propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorophenoxy)ethyl]imidazole-1-carboxamide) (PCZ) and tebuconazole (1-p-chlorophenyl-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan-3-ol) (TBZ). The main properties of these pesticides are shown in Table IV-2. All pesticides were supplied by Sigma-Aldrich (Seelze, Germany) and were analytical standard grade (>98 %).

Table IV-2: Main properties of the six studied pesticides (University of Hertfordshire 2013).

	2,4-MCPA	Isoproturon	Napropamide	Boscalid	Prochloraz	Tebuconazole
Water solubility at 20°C mg/L	29.4.10 ⁴	70.2	74.0	4.6	26.5	36.0
Vapour pressure at 25°C mPa	4.00.10 ⁻¹	5.50.10 ⁻³	2.20.10 ⁻²	7.20.10 ⁻⁴	1.50.10 ⁻⁴	1.30.10 ⁻³
Sorption coefficient K _{oc} L/kg	n.d.	122 (36-241)	839 (435-1609)	809 (750-1200)	500 (n.d.)	769 (102-1249)
Half-live at 20°C days	24 (7-41)	12 (7.2-18.2)	308 (120-400)	246 (27-372)	223.6 (22.1-936.1)	365 (n.d.)

n.d.: not available data

3.3. Dissipation studies

For each substrate, pesticide dissipation was studied by conducting incubation experiments in triplicate. Next, 50 g of dried soil, 30 g of dried sediment and 2 g of straw, which were equivalent to approximately 0.9 g of organic carbon, were placed in 300 mL hermetic serum vials. Then, the substrates were spiked with a mixture of the six pesticides individually at concentrations of 1.8 and 49 mg/kg in the soil/sediment and straw, respectively. The concentrations were calculated to represent the annual exposure of different substrates. In addition to these contaminated samples, blanks were prepared in the same manner. The water content was adjusted at the equivalent of 200 % of the water holding capacity (WHC) for soils/sediment, and the same amount of water was added to the straw. This amount corresponded to a height of approximately 1 cm. The dissipation study consisted of three successive steps of 40 days (flooded-unsaturated-flooded conditions) with a water content that was varied (200 % (T₀₋₄₀), 80 % (T₄₀₋₈₀) and 200 % (T₈₀₋₁₂₀) of WHC) to mimic the alternating depths of water observed in the constructed wetlands. The decrease in the

water content between the T_{0-40} and T_{40-80} steps was realised by evaporation, and the increase in the water content between T_{40-80} and T_{80-120} was realised by the addition of distilled water. The samples were incubated at 20 ± 1 °C, and triplicate samples of each substrate were sacrificed every 10 days.

3.4. Measurements and analysis

Mineralisation, and bacteria and fungi abundances

The CO₂ released during the incubation was measured regularly (every 3 to 10 days depending on the step) by collecting 3 mL of gas from the vial atmosphere with a syringe and injecting the sample into an infrared BINOS analyser and measuring the infrared absorbance at 2326.6 cm^{-1} . Next, the atmosphere was renewed over 1 h.

For DNA extraction, the substrates were sampled and stored at -20 °C for T_0 , T_{40} , T_{80} and T_{120} . All extractions were performed together at the end of the incubation. DNA was extracted from 0.5 g of soil or sediment using the FastDNA Spin Kit for Soil (MP Biomedicals, Illkirch, France) according to the manufacturer's instructions. Then, the abundances of total bacteria and fungi were measured using a real-time PCR and a CFX96 real-time system (Bio-Rad), and 16S ribosomal DNA (rDNA) and 18S rDNA were quantified using a dilution series ranging from 10^8 to 10^1 gene copies per microlitre.

Pesticides extraction

The sacrificed triplicate samples were dried in a drying oven at 45 °C for 48 h and crushed at $200 \text{ }\mu\text{m}$ for the soil/sediment and 1 mm for the straw. Pesticide extractions were performed using pressurised liquid extraction (PLE) for the soil/sediment and Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe (QuECHERS) for the straw. The PLE was conducted using an automated accelerated solvent extraction (ASE-350, Dionex) that was equipped with stainless steel extraction cells (11 mL). The cells were filled with $3 \pm 0.02 \text{ g}$ of the substrates that were mixed with $1 \pm 0.05 \text{ g}$ of diatomaceous earth, and a glass microfiber filter was placed at the bottom of the cell. Dichloromethane and acidified water (at 0.2 \% of H_3PO_4) ($50/50$, v/v) were used as solvents, and the following operating conditions were used: temperature of 100 °C, pressure of 110 bar , static time of 5 min , one extraction cycle, flush volume of 60 \% and a purge time of 100 s . Then, the dichloromethane extract was evaporated under N_2 flux, and the water residue was adjusted in 5 mL of acidified water (at 0.2 \% of H_3PO_4). The QuECHERS extractions were conducted according to the modified NF EN 15662 2009 method in the 5 following steps: $1-0.6 \pm 0.05 \text{ g}$ of straw was placed into a 50-mL

polypropylene centrifuge tube, and 3mL of water was added; 2—after 2 h in the water, 10 mL of acetonitrile was added and the tubes were shaken for 5 min using a rotary shaker; 3—the extraction salts were added (4 g of MgSO₄, 1 g of NaCl, 1 g of sodium citrate dehydrate and 0.5 g of di-sodium hydrogen citrate sesquihydrate), and the tubes were vortexed vigorously for 1 min before centrifuging for 5 min at 4500 rpm; 4—5 mL of the upper layer was purified with 750 mg of MgSO₄, 550 mg of PSA and 350 mg of C18 before vigorously vortexing for 1 min and centrifuging for 5 min at 4500 rpm. Next, 5—3 mL of the upper layer was transferred in a glass vial and evaporated until dry under N₂ flux before diluting the residues in 5 mL of acidified water (at 0.2 % of H₃PO₄). The PLE extraction efficiencies were 82.6±21.8, 58.5±2.7, 83.2±14.7, 58.5±6.5, 75.7±17.2 and 63.8±7.6 % for MCPA, BCL, IPU, NPP, PCZ and TBZ, respectively, and the QuEChERS extraction efficiencies were 71.5±3.9, 92.9± 17.9, 122.5±37.1, 72.7±7 and 52.6±24.3 % for BCL, IPU, NPP, PCZ and TBZ, respectively. The MCPA could not be extracted by QuEChERS, and blank extractions were performed to check the non-contamination of the matrices.

Pesticide analysis

For the LC analysis, the Ultimate 3000 RSLC system with a Diode Array Detector was used. Pesticides were eluted with methanol/acidified water (pH 2.5) in gradient mode at a flow rate of 333 µL/min using a Synergi Hydro RP C18 HPLC column (50 mm x 2.1 mm, 2.5 µm, PHENOMENEX). The OASIS HLB 25 µm, 2 x 50 mm WATERS SPE column was used for pre-concentration (Vallée et al. 2004). The calculated limits of quantification for the soils and sediments were 185.3, 63.0, 34.3, 33.3, 173.0, and 51.0 µg/kg for MCPA, BCL, IPU, NPP, PCZ and TBZ, respectively. For the straw, the limits of quantification were 157.5, 85.8, 83.3, 432.5, and 127.5 µg/kg for BCL, IPU, NPP, PCZ and TBZ, respectively.

Data analysis

The global mineralisation kinetics were fit using the following equation:

$$CCO_2(t) = CCO_{2max} \times [1 - \exp(-k_{CO_2} \times t)] \quad (1)$$

where $CCO_2(t)$ and CCO_{2max} are CO₂ quantities (g) at time t , and k_{CO_2} is the first-order mineralisation rate constant (d⁻¹).

The dissipation rate was calculated for each step (T_{0-40} , T_{40-80} and T_{80-120}) and over the 120 days of incubation (T_{0-120}). The percentage of dissipation was calculated as the difference

between the averages measured at the beginning and end of each step. In addition, the dissipation kinetics were described using the following first-order model:

$$C(t) = C_0 \times \exp(-k \times t) \quad (2)$$

where C is the soil concentration of the pesticide at time t (days), C_0 is the initial concentration at time 0 and k is the first-order dissipation rate constant (d^{-1}). To compare the molecules and substrates, the results were expressed as a percentage of the amount extracted at T_0 . The half-lives of the pesticides were calculated using the following equation:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (3)$$

Equations (1) and (2) were used for the T_{0-40} , T_{40-80} and T_{80-120} steps to evaluate the effects of water content on the mineralisation and dissipation kinetics. Statistical analyses were realised using the XLStat software. An analysis of variance (ANOVA) was conducted for mineralisation and pesticide dissipation over time and Duncan's test was used to detect significant differences ($\alpha = 0.05$). The significant differences between the blank and contaminated samples at each time were checked using a Student's test ($\alpha = 0.005$).

4. Results

4.1. Soil respiration and the abundances of bacteria and fungi

For all substrates, no significant differences in global mineralisation ($\alpha = 0.05$, Student test) were observed between the contaminated and the blank samples (Table IV-3). These results were confirmed by PCR (16S and 18S) analysis, for which no significant difference ($\alpha = 0.05$, Student test) was observed between the contaminated and blank samples for each step (T_0 , T_{40} , T_{80} and T_{120}) (Table IV-4). During the 120 days of incubation, the global mineralisation values for the contaminated samples ranged from 6.7 ± 0.3 to 28.1 ± 3.0 % of the initial quantity of carbon for J_{So} and J_{St} , respectively (Table IV-3 and Figure IV-1). Otherwise, the J_{St} and O_{Se} substrates showed the highest mineralisation, 28.1 ± 3 and 14.5 ± 0.5 %, respectively. These high mineralisation rates were confirmed by the PCR results, which showed the highest numbers of gene copies and greater abundances of microorganisms in J_{St} and O_{Se} (Table IV-4). For all treatments, the soil substrates (J_{So} and O_{So}) presented significantly higher mineralisation ($\alpha = 0.05$, Duncan's test) during the T_{40-80} (80 % WHC) step than during the T_{0-40} and T_{80-120} steps (200 % WHC) (Table IV-3). By contrast, the O_{Se} substrate showed substantial CO_2 production during the T_{0-40} and T_{80-120} steps (200 % WHC). Furthermore, the J_{St} substrate resulted in the highest mineralisation but was not noticeably

influenced by water content and showed higher numbers of 16S and 18S gene copies than the other substrates. In addition, the T_0 samples presented the highest fungal abundances.

Table IV-3: Mineralisation parameters of blank and contaminated samples with C_{co2max} (g of carbon), k_{co2} (days⁻¹) and the percentage of organic carbon mineralised (% of initial quantity).

	Mineralisation parameters							
	Blank			Contaminated				
	Cco ₂ max (g)	Kco ₂ (days ⁻¹)	r ²	Mineralised carbon (%)	Cco ₂ max (g)	Kco ₂ (days ⁻¹)	r ²	Mineralised carbon (%)
Jallaucourt soil (J _{So})								
T ₀₋₄₀	0.01 ± 0.0	0.018 ± 0.006	0.97	1.9 ± 0.8 b	0.1 ± 0.4	0.002 ± 0.006	0.97	1.2 ± 0.0 b
T ₄₀₋₈₀	2.5 ± 155.8	0.000 ± 0.012	0.79	4.2 ± 0.1 a	3.0 ± 287.4	0.000 ± 0.013	0.90	4.3 ± 0.2 a
T ₈₀₋₁₂₀	0.1 ± 0.0	0.014 ± 0.011	0.14	1.2 ± 0.1 b	0.1 ± 0.0	0.013 ± 0.003	0.72	1.2 ± 0.1 b
T ₀ to T ₁₂₀	Sum of mineralisation			7.4 ± 1.1	Sum of mineralisation			6.7 ± 0.3
Jallaucourt straw (J _{St})								
T ₀₋₄₀	0.1 ± 0.0	0.02 ± 0.01	0.96	11.6 ± 0.8 a	0.3 ± 0.1	0.010 ± 0.005	0.97	13.4 ± 1.1 a
T ₄₀₋₈₀	0.8 ± 1.3	0.002 ± 0.005	0.80	8.3 ± 1.5 a	0.4 ± 0.3	0.006 ± 0.005	0.77	8.5 ± 1.0 b
T ₈₀₋₁₂₀	0.2 ± 0.1	0.013 ± 0.006	0.34	4.5 ± 0.4 b	0.3 ± 0.1	0.009 ± 0.006	0.42	6.3 ± 1.1 b
T ₀ to T ₁₂₀	Sum of mineralisation			24.4 ± 2.2	Sum of mineralisation			28.1 ± 3.0
Ollainville soil (O _{So})								
T ₀₋₄₀	0.3 ± 5.7	0.001 ± 0.024	0.66	1.2 ± 0.3 b	0.6 ± 13.7	0.001 ± 0.011	0.94	1.7 ± 0.1 b
T ₄₀₋₈₀	4.2 ± 542.3	0.000 ± 0.014	0.83	3.9 ± 0.3 a	2.8 ± 180.7	0.000 ± 0.011	0.90	4.0 ± 0.2 a
T ₈₀₋₁₂₀	0.1 ± 0.1	0.009 ± 0.006	0.34	1.4 ± 0.1 b	0.1 ± 0.0	0.010 ± 0.003	0.75	1.5 ± 0.0 b
T ₀ to T ₁₂₀	Sum of mineralisation			6.5 ± 0.6	Sum of mineralisation			7.2 ± 0.3
Ollainville sediment (O _{Se})								
T ₀₋₄₀	1.7 ± 3.3	0.001 ± 0.002	1	10.0 ± 0.1 a	2.5 ± 56.1	0.001 ± 0.016	0.84	8.5 ± 1.4 a
T ₄₀₋₈₀	0.1 ± 0.0	0.029 ± 0.006	0.66	2.6 ± 0.8 b	0.1 ± 0.0	0.019 ± 0.009	0.46	3.2 ± 0.2 b
T ₈₀₋₁₂₀	0.2 ± 0.0	0.012 ± 0.003	0.73	2.9 ± 0.4 b	0.2 ± 0.1	0.012 ± 0.007	0.34	2.7 ± 0.3 b
T ₀ to T ₁₂₀	Sum of mineralisation			15.5 ± 0.5	Sum of mineralisation			14.5 ± 0.5

Different letters indicate significant differences ($\alpha = 0.05$, Duncan's test) between each step for blank and contaminated samples.

4.2. Global dissipation of pesticides

The global dissipation values (T_{0-120}) varied from 1.4 to 100 % of the initial quantities of the applied pesticides (Table IV-5). Thus, the pesticides can be classified based on their dissipation rates as follows: MCPA-IPU > NPP > PCZ >> BCL-TBZ. The greatest dissipation values (61.1 to 100 % of the applied quantities) were observed for molecules such as MCPA and IPU, and no extractable MCPA residues were measured after 60 days for all substrates. The lowest dissipation rates were observed for molecules such as BCL and TBZ, which varied from 9.4 to 29.8 % and from 1.4 to 43.9 % of the applied quantities, respectively. In addition, NPP and PCZ showed intermediate dissipation rates that ranged from 54.0 to 82.7 % and from 10.2 to 100 %, respectively.

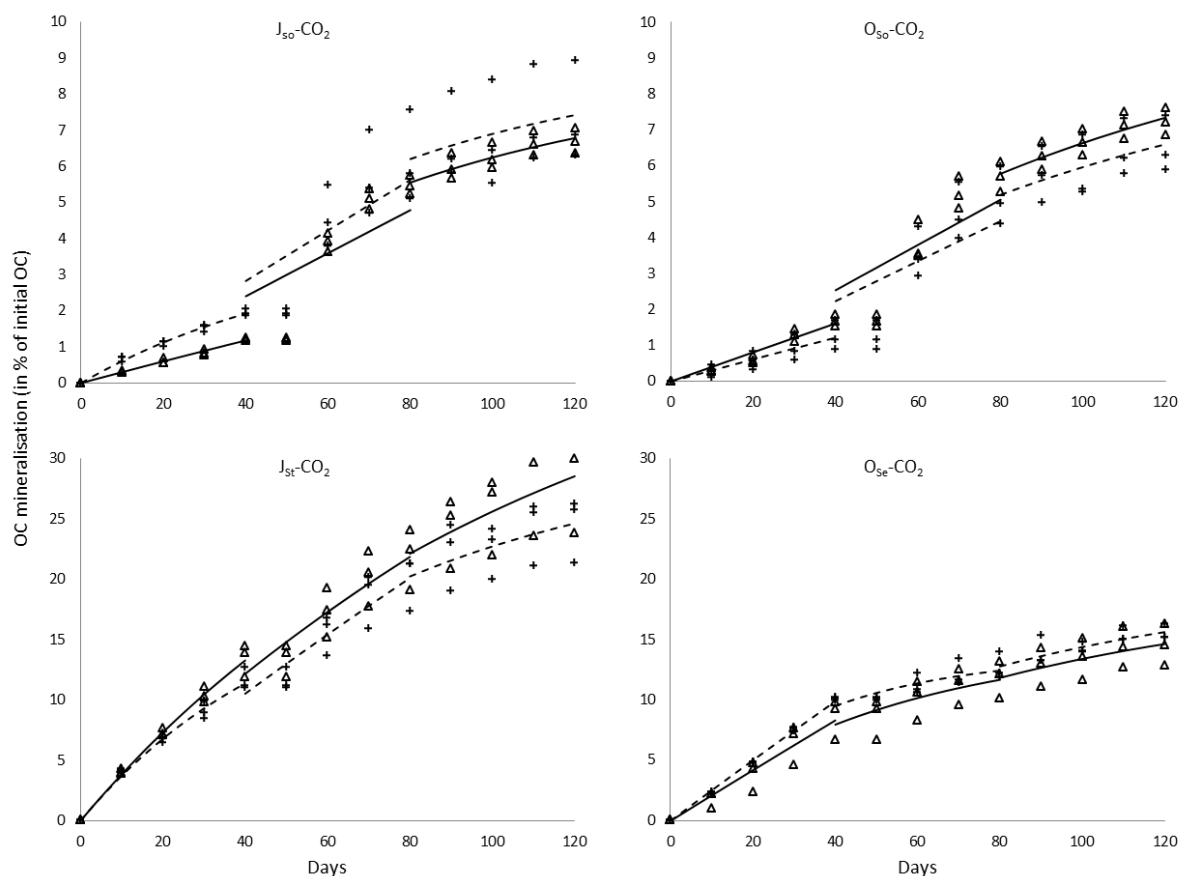


Figure IV-1 : Cumulative evolution of global mineralisation from contaminated (Δ) and blank samples (+) with modelling curves for contaminated (—) and blank (- -) samples for each step (T_{0-40} , T_{40-80} , and T_{80-120}).

4.3. Effect of water content on dissipation

The modelling parameters and DT_{50} values obtained for each step are reported in Table IV-6, and some representative curves are shown in Figure IV-2. The DT_{50} values showed a wide range, varying between 20.5 days and more than 1 year. For all substrates, the three herbicides presented lower DT_{50} values (Table IV-6) and greater dissipation rates (Table IV-5) than the three fungicides. Overall, MCPA totally dissipated in the O_{se} substrate in less than 40 days (200 % WHC). Thus, no conclusions were drawn regarding the influences of water content on MCPA dissipation. However, for the J_{so} and O_{so} substrates, the T_{40-80} step (80 % WHC) resulted in significantly higher dissipation than the T_{0-40} step (200 % WHC). Furthermore, IPU and NPP showed the lowest DT_{50} values for the T_{40-80} step, ranging from 20.5 to 46.3 days in the J_{so} and O_{so} substrates (Table IV-6 and Figure IV-1). During the T_{0-40} and T_{80-120} steps (flooded conditions), the DT_{50} values were higher than the T_{40-80} step, ranging from 57.2 and 36.8 days, respectively, for IPU and NPP to more than one year. For the three fungicides (BCL, PCZ and TBZ) showing the lowest dissipation rates, few

significant differences were observed between the various soil water contents for the J_{So} and O_{So} substrates. In contrast, the O_{Se} substrate presented lower DT₅₀ values during flooded conditions than during unsaturated conditions (Table IV-6). For the J_{St} substrates, all pesticides showed the highest dissipation rates during the T₄₀₋₈₀ step, ranging from 20.7 (IPU) to 39.7 (TBZ) days.

Table IV-4: Results of qPCR (16S and 18S) for the contaminated and blank samples at T₀, T₄₀, T₈₀, and T₁₂₀.

	Number of gene copies (.10 ⁶) / g of dry soil, sediment or straw			
	16S		18S	
	Blank	Contaminated	Blank	Contaminated
Jallaucourt soil (J _{So})				
T ₀	1180 ± 428 a	1180 ± 428 a	15 ± 2 a	15 ± 2 a
T ₄₀	2569 ± 592 a	2090 ± 474 a	22 ± 2 a	24 ± 0.1 a
T ₈₀	1851 ± 872 a	979 ± 309 a	134 ± 98 a	27 ± 7 a
T ₁₂₀	2934 ± 1036 a	1810 ± 656 a	80 ± 45 a	29 ± 17 a
Jallaucourt straw (J _{St})				
T ₀	3647 ± 261 b	3647 ± 261 b	30073 ± 3876 a	30073 ± 3876 a
T ₄₀	3316 ± 261 b	137673 ± 93305 a	54 ± 6 b	473 ± 537 b
T ₈₀	23952 ± 4429 a	66808 ± 9983 ab	10502 ± 2767 b	792 ± 272 b
T ₁₂₀	28672 ± 5113 a	64740 ± 6914 ab	2556 ± 1043 b	353 ± 202b
Ollainville soil (O _{So})				
T ₀	1029 ± 412 b	1029 ± 412 b	16 ± 7 a	16 ± 7 ab
T ₄₀	1390 ± 261 ab	952 ± 5 b	102 ± 121 a	9 ± 1 b
T ₈₀	3310 ± 1512 a	1709 ± 410 b	210 ± 176 a	49 ± 28 a
T ₁₂₀	1782 ± 839 ab	2331 ± 857 a	44 ± 44 a	30 ± 8 ab
Ollainville sediment (O _{Se})				
T ₀	2164 ± 168 b	2164 ± 168 ab	28 ± 6 b	28 ± 6 b
T ₄₀	1818 ± 312 b	2351 ± 859 ab	29 ± 10 b	40 ± 19 ab
T ₈₀	6684 ± 1933 a	4793 ± 2221 a	115 ± 47 a	79 ± 33 a
T ₁₂₀	1614 ± 556 b	1442 ± 231 b	29 ± 6 b	22 ± 3 b

Different letters indicate significant differences ($\alpha = 0.05$, Duncan's test) between each step for blank and contaminated samples

5. Discussion

Low pesticide concentrations (1.8 µg/g of soil) could explain the lack of a significant difference between the global mineralisation of the contaminated and blank samples. Data are available in the literature for pesticide dissipation studies with higher concentrations than ours. Applied or runoff concentrations were generally used in these studies rather than drainage water. Similar results were reported by Guo et al. (2009) for napropamide concentrations of less than 20 µg/g of soil. These results were confirmed by PCR (16S and 18S) analysis, where no significant difference ($\alpha = 0.05$, Student test) was observed between the contaminated and blank samples for each step (T₀, T₄₀, T₈₀ and T₁₂₀) (Table IV-4).

Table IV-5: Pesticide dissipation rates during the 120 days of incubation and for each step (in % of the pesticides amount at beginning of each step).

	2,4-MCPA	Isoproturon	Napropamide	Boscalid	Prochloraz	Tebuconazole
Jallaucourt soil (J _{So})						
T ₀₋₄₀	23.8 ± 30.2 a	S	S	S	S	S
T ₄₀₋₈₀	76.2 ± 0.0 a	100 ± 0.0	96.9 ± 12.8 a	20.5 ± 17.2 a	40.8 ± 57.4	S
T ₈₀₋₁₂₀	-	-	2.9 ± 1.1 b	25.8 ± 8.2 a	-	88.8 ± 8.2
T ₀ to T ₁₂₀	100 a	100 a	82.7 ± 1.1 b	39.9 ± 8.2 c	100 a	30.5 ± 8.2 c
Jallaucourt Straw (J _{St})						
T ₀₋₄₀	-	69.2 ± 11.2 a	S	S	22.3 ± 45.3 a	S
T ₄₀₋₈₀	-	30.7 ± 0.1 b	112.0 ± 15.2	22.2 ± 37.7 a	39.6 ± 11 a	66.6 ± 48.8 a
T ₈₀₋₁₂₀	-	-	S	87.2 ± 32.6 a	S	19.7 ± 9.6 a
T ₀ to T ₁₂₀	-	100 a	63.7 ± 31.0 ab	20.1 ± 32.6 b	49.6 ± 3.1 b	43.9 ± 9.6 b
Ollainville soil (O _{So})						
T ₀₋₄₀	10.2 ± 9.0 b	S	35.4 ± 11.7 a	25.7 ± 4.4 a	17.2 ± 6.9	14.7 ± 9.9 a
T ₄₀₋₈₀	89.8 ± 0.0 a	111.6 ± 13.6	39.3 ± 6.9 a	7.5 ± 3.1 b	S	33.9 ± 3.7 a
T ₈₀₋₁₂₀	-	S	5.4 ± 3.8 b	S	S	S
T ₀ to T ₁₂₀	100 a	61.0 ± 1.7 b	80.1 ± 3.8 ab	29.8 ± 10.0 c	17.2 ± 6.9 c	30.6 ± 11.5 c
Ollainville sediment (O _{Se})						
T ₀₋₄₀	100	36.8 ± 21.9 a	43.1 ± 27.8 a	47.0 ± 13.8 a	4.9 ± 0.0 a	26.5 ± 16.4 a
T ₄₀₋₈₀	-	26.8 ± 6.6 ab	S	S	6.9 ± 17.6 a	S
T ₈₀₋₁₂₀	-	0.2 ± 4.9 b	22.6 ± 26.1 a	8.4 ± 10 a	S	2.6 ± 7.5 a
T ₀ to T ₁₂₀	100 a	63.9 ± 4.9 b	54.0 ± 26.1 b	9.4 ± 10.0 c	10.2 ± 19.7 c	1.4 ± 7.5 c

S : stable or no significant dissipation

- : not measured due to low concentrations or data were not available

For each substrate and each pesticide, different letters indicate significant differences between T₀₋₄₀, T₄₀₋₈₀, and T₈₀₋₁₂₀For a substrate, different letters indicate significant differences between the pesticides at T₀ to T₁₂₀

For the J_{So} and O_{So} substrates, the DT₅₀ values observed for herbicides (IPU, MCPA and NPP) during the 80 % WHC steps (T₄₀₋₈₀) were lower than those observed during 200 % WHC. In unsaturated conditions, the dissipation rates and DT₅₀ values obtained were similar to those available in the literature. Thus, Hiller et al. (2009), Paszko (2009), and Hiller et al. (2012) presented similar dissipation rates and DT₅₀ values for a wide range of soils (Organic Carbon content (OC): 0.02-4.9 %; clay content: 0.6-26 %; pH: 4.3-8.2) for MCPA. In addition, Fogg et al. (2003), Walker and Austin (2004) and Charnay et al. (2005) reported similar dissipation rates or DT₅₀ values for IPU, which ranged from 6 to 76.3 days for unsaturated soils and biobeds (OC: 0.8-6.2 %; clay content: 7.6-18 %; pH: 6.2-8.6). For NPP, Sadegh-Zadeh et al. (2012) and Cycoń et al. (2013) obtained similar DT₅₀ values of 28.7 to 69.0 days in unsaturated soil (OC: 0.3-1.0 %; clay content: 3 %-n.d.; pH: 4.9-6.6). The values obtained for NPP are consistent with those presented by Cycoń et al. (2013), which showed up to 48 % of the applied quantities after 28 days. Few studies reported pesticide degradation

values in soils under flooded conditions. However, Weaver et al. (2004) showed results that were similar to ours for two soils from a constructed wetland in saturated and flooded conditions for atrazine and fluometuron. These authors reported DT_{50} values of up to 9 times higher under flooded conditions. Similarly, Sørensen et al. (2006) showed lower MCPA mineralisation under anoxic conditions than under aerobic conditions for deep soil horizons and, subsequently, the lowest dissipation was observed under flooded conditions (T_{0-40} step) in soils. Castillo and Torstensson (2007) showed that an oxygen deficiency could reduce the microbial activity and pesticide degradation in a biobed (mixture of soil, peat and/or straw). In agreement with their results, an oxygen deficiency was identified by the iron reduction observed during the T_{0-40} and T_{80-120} steps (200 % of WHC). The observed oxygen deficiency could explain the low mineralisation observed during these steps due to a decrease in microbial activity. The dissipation of more persistent molecules, such as BCL, PCZ and TBZ, was less influenced by the water content. These results may be explained by the large adsorption coefficient, as previously reported by Vallée et al. (2014), which varied from 4.8 to $191.8 \text{ mg}^{1-n} \text{ L}^n \text{ kg}^{-1}$, from 16.3 to $442.6 \text{ mg}^{1-n} \text{ L}^n \text{ kg}^{-1}$ and from 5.8 to $127.9 \text{ mg}^{1-n} \text{ L}^n \text{ kg}^{-1}$ for BCL, PCZ and TBZ, respectively. Budd et al. (2011) showed that high sorption reduces the bioavailability of pesticides and their degradability.

For the J_{St} substrate, strong mineralisation was observed during the first step (T_{0-40}) and decreased over time. Under unsaturated conditions, Castillo and Torstensson (2007) obtained similar results for straw in the biobed and explained these results as a decrease over time in the labile organic matter content from the straw. In addition, these results could be explained by microbial activity, as suggested by the higher mineralisation and number of gene copies (16S and 18S) in the straw substrate relative to the other substrates (Table IV-3 and Table IV-4). All pesticides showed faster dissipation rates during the unsaturated step (T_{40-80}) relative to the flooded steps (T_{0-40} and T_{80-120}), as shown for the 6 pesticides (including IPU) that were studied by Castillo and Torstensson (2007) at moisture contents of 60 % and 90 %. Thus, the fast mineralisation of straw resulted in the release of previously adsorbed pesticides, such as BCL, PCZ and TBZ, and then promoted their biodegradation. Coppola et al. (2011) reported similar findings in which higher IPU and bentazone degradation resulted from the mineralisation of lignocellulose substrates in compost. Similar results were observed by Castillo and Torstensson (2007), who showed a positive correlation between the mineralisation of straw from biobeds and the biodegradation of IPU and 6 other pesticides.

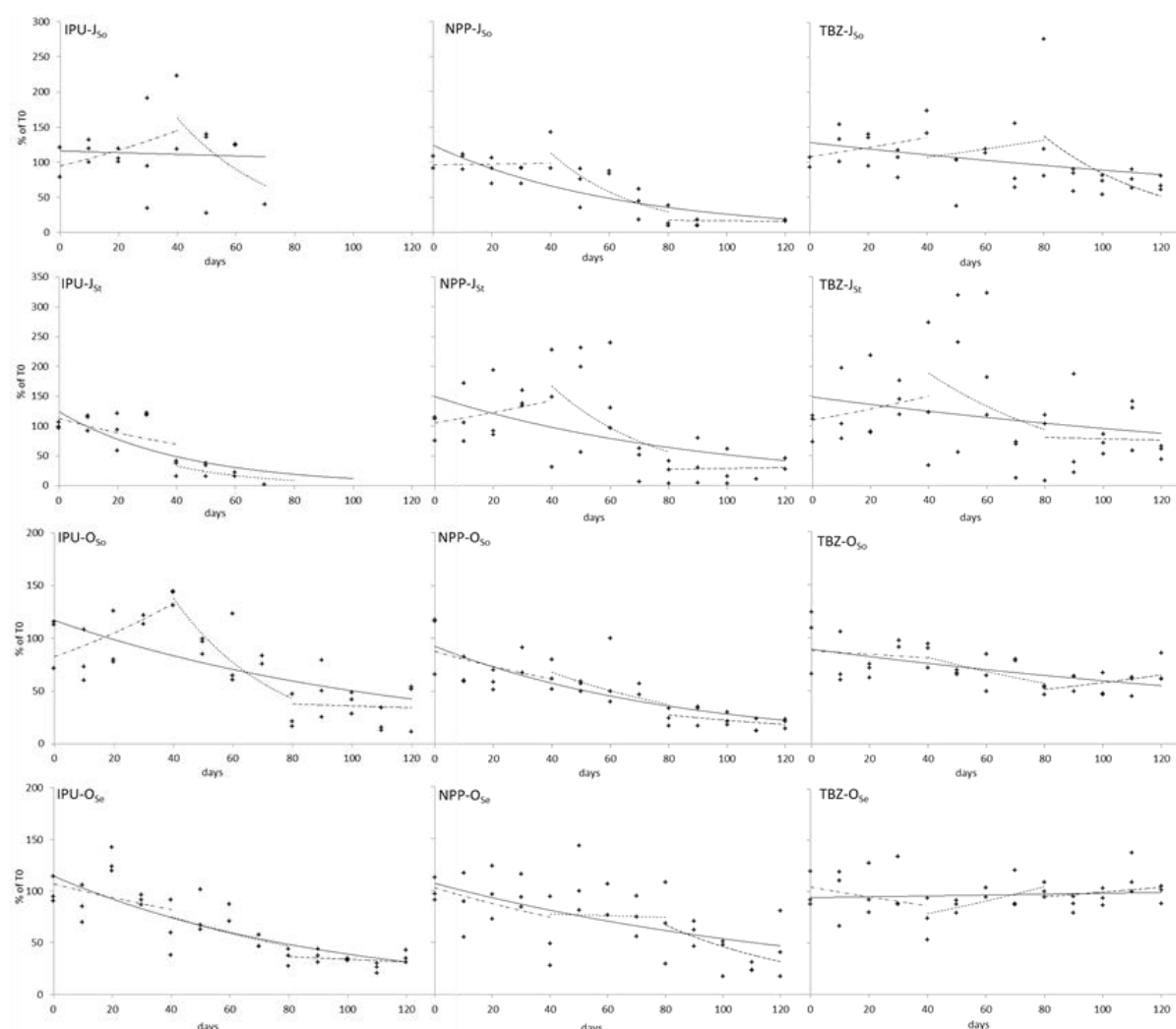


Figure IV-2: Experimental points (+) of isoproturon, napropamide, and tebuconazole dissipation during 120 days of incubation and fit according to different steps T_{0-120} (—), T_{0-40} (---), T_{40-80} (....), and T_{80-120} (-.-.-).

Unlike soils, the O_{Se} substrate resulted in greater CO_2 production during the T_{0-40} (200 % WHC) than during the T_{40-80} step (80 % WHC) due to the adaptations of the microbial communities to the anoxic conditions in the sediment. In addition, these results could be explained by the presence of relatively labile organic matter with low C/N ratios. Next, organic matter mineralisation decreased during the T_{40-80} and T_{80-120} steps, potentially due to a decrease in the labile organic matter content, as previously shown for Jst and reported by Castillo and Torstensson (2007). The high mineralisation rates in the O_{Se} substrate were confirmed by the PCR results, which showed the highest numbers of gene copies and greater microbial abundance. Unlike other substrates, the highest dissipation rates for all pesticides were mainly observed during the flooded conditions. These results were related to the adaptation of microbial communities to flooded conditions in the sediment. Few studies refer to pesticide degradation in sediments under flooded conditions; however, Budd et al. (2011)

reported lower DT_{50} values for pyrethroids and chlorpyrifos under anoxic conditions than under aerobic conditions in constructed wetlands.

Table IV-6: Modelled values of dissipation obtained for each step (T_{0-40} , T_{40-80} , and T_{80-120}) with C_0 (% of extracted at T_0) k ($days^{-1}$) and $t_{1/2}$ (days).

Parameter	2.4-MCPA	Isoproturon	Napropamide	Boscalid	Prochloraz	Tebuconazole
Jallaucourt soil (J_{So}) T_{0-40}						
C_0	99.1 ± 14.1					
k	0.008 ± 0.007	S	S	S	S	S
r^2	0.16					
$t_{1/2}$	85.5	> 1 year	> 1 year	> 1 year	> 1 year	> 1 year
Jallaucourt soil (J_{So}) T_{40-80}						
C_0	-	157.3 ± 8.2	113.3 ± 15.4			
k	-	0.030 ± 0.019	0.034 ± 0.009	S	S	S
r^2	-	0.31	0.62			
$t_{1/2}$	-	23.3	20.5	> 1 year	> 1 year	> 1 year
Jallaucourt soil (J_{So}) T_{80-120}						
C_0	-	-		85.8 ± 7.3	-	137.5 ± 23.9
k	-	-	S	0.008 ± 0.004	-	0.025 ± 0.011
r^2	-	-		0.24	-	0.29
$t_{1/2}$	-	-	> 1 year	89.3	-	28.2
Jallaucourt straw (J_{St}) T_{0-40}						
C_0	-	112.9 ± 15.2			103.7 ± 11.0	
k	-	0.012 ± 0.007	S	S	0.005 ± 0.005	S
r^2	-	0.24			0.08	
$t_{1/2}$	-	57.2	> 1 year	> 1 year	140.7	> 1 year
Jallaucourt straw (J_{St}) T_{40-80}						
C_0	-	33.9 ± 5.9	171.3 ± 73.3	229.5 ± 60.0	83.5 ± 14.7	188.4 ± 50.8
k	-	0.033 ± 0.0	0.027 ± 0.015	0.018 ± 0.014	0.018 ± 0.009	0.017 ± 0.014
r^2	-	0.41	0.29	0.133	0.27	0.13
$t_{1/2}$	-	20.7	25.8	39	38.6	39.7
Jallaucourt straw (J_{St}) T_{80-120}						
C_0	-	-		133.6 ± 47.2		
k	-	-	S	0.006 ± 0.016	S	S
r^2	-	-		0.01		
$t_{1/2}$	-	-	> 1 year	116.4	> 1 year	> 1 year
Ollainville soil (O_{So}) T_{0-40}						
C_0			87.7 ± 9.4			
k	S	S	0.009 ± 0.005	S	S	S
r^2			0.21			
$t_{1/2}$	> 1 year	> 1 year	78	> 1 year	> 1 year	> 1 year
Ollainville soil (O_{So}) T_{40-80}						
C_0	85.9 ± 11.1	138.0 ± 10.8	68.1 ± 8.8			81.7 ± 5.9
k	0.006 ± 0.010	0.029 ± 0.005	0.015 ± 0.007	S	S	0.009 ± 0.003
r^2	0.06	0.76	0.33			0.37
$t_{1/2}$	110.1	23.7	46.3	> 1 year	> 1 year	77.5
Ollainville soil (O_{So}) T_{80-120}						
C_0	-	37.8 ± 9.2	27.5 ± 3.4			
k	-	0.003 ± 0.010	0.010 ± 0.006	S	S	S
r^2	-	0	0.19			
$t_{1/2}$	-	273.9	68.3	> 1 year	> 1 year	> 1 year
Ollainville sediment (O_{Se}) T_{0-40}						
C_0	-	106.9 ± 11.7	102.6 ± 12.1	100.0 ± 11.2		104.5 ± 10.5
k	-	0.007 ± 0.005	0.008 ± 0.005	0.015 ± 0.006	S	0.005 ± 0.004
r^2	-	0.14	0.16	0.37		0.09
$t_{1/2}$	-	105.1	86.6	45.8	> 1 year	144.9

Parameter	2,4-MCPA	Isoproturon	Napropamide	Boscalid	Prochloraz	Tebuconazole
			Ollainville sediment (O _{Se})	T ₄₀₋₈₀		
C ₀	-	75.1 ± 9.4				
k	-	0.012 ± 0.006	S	S	S	S
r ²	-	0.27				
t _{1/2}	-	58.3	> 1 year	> 1 year	> 1 year	> 1 year
			Ollainville sediment (O _{Se})	T ₈₀₋₁₂₀		
C ₀	-	36.5 ± 3.0	67.0 ± 11.9			
k	-	0.004 ± 0.003	0.019 ± 0.010	S	S	S
r ²	-	0.08	0.22			
t _{1/2}	-	187	36.8	> 1 year	> 1 year	> 1 year

S : stable or no significant dissipation

- : not measured, due to low concentrations or data not available

6. Conclusion

For soil and sediment substrates, hydrophilic pesticides such as MCPA, IPU and NPP showed greater dissipation than hydrophobic pesticides, such as BCL, PCZ and TBZ. These results could be explained by their greater adsorption coefficients (from 4.8 to 442.6 mg¹-ⁿLⁿkg⁻¹), which would reduce their bioavailability and biodegradation. Thus, non-negligible amounts of hydrophobic pesticides may accumulate in these constructed wetlands. By contrast, all pesticides showed fast dissipation degradation in the straw substrate, which likely resulted from the mineralisation of labile organic matter and limited sorption. Thus, this study shows the importance of the water holding capacity on dissipation processes. Indeed, the sediments presented faster pesticide dissipation rates under flooded conditions and the soil and straw substrates resulted in faster dissipation rates under unsaturated conditions, likely due to microbial community adaptations.

Considering the relatively high estimated DT₅₀ values (from 20.5 days to more than one year) and the low hydraulic residence times (few hours to a few days), the pesticides were first adsorbed in the wetlands during the periods of drainage that occurred during the fall and winter. For the soils and straw substrates, the moisture conditions are more favourable for dissipation when drainage stops (spring and summer) than during drainage periods (fall and winter), as suggested by the decrease in water depth in our constructed wetland. By contrast, the most favourable conditions for dissipation in the sediments prevail throughout the year, except if the wetlands are dry. Thus, the constructed wetlands are capable of reducing non-point pollution by alternating phases of retention (drainage periods) and degradation (no drainage periods).

Acknowledgements

This research received financial support from the Zone Atelier Moselle and the Agence de l'Eau Rhin-Meuse. The authors thank F. Coste and F. Didier (LIEC, Nancy) for her helpful laboratory work, the farmers and R. Cherrier and F.X. Schott (Chambre Régionale d'Agriculture de Lorraine) for field access.

7. References

- Bending GD, Rodríguez-Cruz MS, Lincoln SD (2007) Fungicide impacts on microbial communities in soils with contrasting management histories. *Chemosphere* 69:82–88. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.04.042.
- Brown CD, Dubus IG, Fogg P, et al (2004) Exposure to sulfosulfuron in agricultural drainage ditches: field monitoring and scenario-based modelling. *Pest Manag Sci* 60:765–776.
- Budd R, O'Geen A, Goh KS, et al (2009) Efficacy of constructed wetlands in pesticide removal from tailwaters in the Central Valley, California. *Environ Sci Technol* 43:2925–2930.
- Budd R, O'geen A, Goh KS, et al (2011) Removal mechanisms and fate of insecticides in constructed wetlands. *Chemosphere* 83:1581–1587.
- Castillo M del P, Torstensson L (2007) Effect of Biobed Composition, Moisture, and Temperature on the Degradation of Pesticides. *J Agric Food Chem* 55:5725–5733.
- Charnay MP, Tuis S, Coquet Y, Barriuso E (2005) Spatial variability in C-14-herbicide degradation in surface and subsurface soils. *Pest Manag Sci* 61:845–855.
- Cycoń M, Wójcik M, Borymski S, Piotrowska-Seget Z (2013) Short-term effects of the herbicide napropamide on the activity and structure of the soil microbial community assessed by the multi-approach analysis. *Appl Soil Ecol* 66:8–18.
- Dousset S, Babut M, Andreux F, Schiavon M (2004) Alachlor and bentazone losses from subsurface drainage of two soils. *J Environ Qual* 33:294–301.
- EEC, No 2078/92, 1992 Council Regulation (EEC) No. 2078/92 on agricultural production methods compatible with the requirements of the protection of the environment and the maintenance of the countryside, p 85-90.
- Fogg P, Boxall AB, Walker A, Jukes AA (2003) Pesticide degradation in a “biobed” composting substrate. *Pest Manag Sci* 59:527–537.
- Guo H, Chen G, LV Z, et al (2009) Alteration of microbial properties and community structure in soils exposed to napropamide. *J Environ Sci* 21:494–502.
- Hiller E, Bartal M, Milička J, Čerňanský S (2009) Environmental fate of the herbicide MCPA in two soils as affected by the presence of wheat ash. *Water Air Soil Pollut* 197:395–402.
- Hiller E, Tatarková V, Šimonovičová A, Bartal M (2012) Sorption, desorption, and degradation of (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid in representative soils of the Danubian Lowland, Slovakia. *Chemosphere* 87:437–444.
- JO, 2006 Arrêté du 12 septembre 2006 relatif à la mise sur le marché et à l'utilisation des produits visés à l'article L. 253-1 du code rural et de la pêche maritime, JORF No 219: 13919.
- JOCE, 2000 Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy, L337: 1-73.
- 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.

- Moore MT, Bennett ER, Cooper CM, et al (2001) Transport and fate of atrazine and lambda-cyhalothrin in an agricultural drainage ditch in the Mississippi Delta, USA. *Agric Ecosyst Environ* 87:309–314.
- Moore MT, Schulz R, Cooper CM, et al (2002) Mitigation of chlorpyrifos runoff using constructed wetlands. *Chemosphere* 46:827–835.
- NF EN 15662 Méthode polyvalente de détermination des résidus des pesticides par CG-SM et SL/SM/SM avec extraction/partition avec de l'acétonitrile et nettoyage par SPE dispersés - Méthode QuECHERS.
- Novak SM, Portal JM, Schiavon M (2001) Effects of soil type upon metolachlor losses in subsurface drainage. *Chemosphere* 42:235–244.
- O'Geen AT, Budd R, Gan J, et al (2010) Chapter One-Mitigating Nonpoint Source Pollution in Agriculture with Constructed and Restored Wetlands. *Adv Agron* 108:1–76.
- Passeport E, Benoit P, Bergheaud V, et al (2011a) Selected pesticides adsorption and desorption in substrates from artificial wetland and forest buffer. *Environ Toxicol Chem* 30:1669–1676.
- Passeport E, Benoit P, Bergheaud V, et al (2011b) Epoxiconazole degradation from artificial wetland and forest buffer substrates under flooded conditions. *Chem Eng J* 173:760–765.
- Paszko T (2009) Degradation of MCPA in Soil Horizons of Polish Agricultural Soils. *Pol J Environ Stud* 18:1083–1091.
- Potter TL, Strickland TC, Joo H, Culbreath AK (2005) Accelerated soil dissipation of tebuconazole following multiple applications to peanut. *J Environ Qual* 34:1205–1213.
- Recensement Agricole (2010) Tableaux départementaux Lorraine: Drainage, Irrigation. Publishing in DRAAF Lorraine. In: [Httpwwwdraaf.lorraine.agriculture.gouv.fr/RA2010-Tableaux-Departementaux](http://www.draaf.lorraine.agriculture.gouv.fr/RA2010-Tableaux-Departementaux) Accessed Novembre 2012. <http://www.draaf.lorraine.agriculture.gouv.fr/RA2010-Tableaux-departementaux>.
- Riise G, Lundekvam H, Wu QL, et al (2004) Loss of pesticides from agricultural fields in SE Norway—runoff through surface and drainage water. *Environ Geochem Health* 26:269–276.
- 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 MT, Sanchez-Bayo F, Crossan AN, Kennedy IR (2006) Pesticide removal from cotton farm tailwater by a pilot-scale ponded wetland. *Chemosphere* 63:1849–1858.
- Runes H, Jenkins J, Bottomley P (2001) Atrazine degradation by bioaugmented sediment from constructed wetlands. *Appl Microbiol Biotechnol* 57:427–432.
- Sadegh-Zadeh F, Samsuri AW, Radziah O, et al (2012) Degradation and Leaching of Napropamide in BRIS Soil Amended with Chicken Dung and Palm Oil Mill Effluent. *Clean-Soil Air Water* 40:599–606.
- Schulz R, Peall SKC (2001) Effectiveness of a constructed wetland for retention of nonpoint-source pesticide pollution in the Lourens River catchment, South Africa. *Environ Sci Technol* 35:422–426.
- Strickland TC, Potter TL, Joo H (2004) Tebuconazole dissipation and metabolism in Tifton loamy sand during laboratory incubation. *Pest Manag Sci* 60:703–709.
- UIPP (2014) Tonnage des substances actives vendues de 1998 à 2011 (en tonnes). In: [Httpwwwuipp.org/Services-ProChiffres-ClesTendances-En-Fr](http://www.uipp.org/Services-ProChiffres-ClesTendances-En-Fr). <http://www.uipp.org/Services-pro/Chiffres-cles/Tendances-en-France>.
- University of Hertfordshire (2013) The Pesticide Properties DataBase (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU). Univ. Herts.

- 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. *Env Sci Pollut Res* 21:4895–4905.
- Walker A, Austin CR (2004) Effect of recent cropping history and herbicide use on the degradation rates of isoproturon in soils. *Weed Res* 44:5–11.
- Weaver MA, Zablotowicz RM, Locke MA (2004) Laboratory assessment of atrazine and fluometuron degradation in soils from a constructed wetland. *Chemosphere* 57:853–862.

Chapitre 5

Influence de la dynamique de l'eau sur la réduction du flux de pesticides dans les zones tampons humides — Etude en mésocosme.

*Les résultats obtenus dans ce chapitre font l'objet d'un article soumis à la revue
« Ecological Engineering ».*

Résumé synthétique

Les deux précédentes expériences en « batch » ont souligné l'importance potentielle des processus de sorption et de dégradation dans le fonctionnement du pouvoir épurateur des deux dispositifs étudiés. Cependant, ce type d'études permet seulement d'obtenir des tendances puisque leurs conditions de réalisation en laboratoire favorisent les conditions d'équilibre des processus et ne prennent pas en compte la dynamique de l'eau ou encore les variations de concentrations. Or, une augmentation de la vitesse de l'eau diminue les temps de contact entre l'eau et les substrats. De plus, les conditions statiques des substrats, à la différence des expérimentations en « batch » pour l'étude de sorption, limitent les échanges. Les variations de concentrations peuvent également déplacer les équilibres. Pour cela, une étude en conditions contrôlées mais plus réaliste par rapport aux essais en « batch » (température, débits, concentrations) a été réalisée afin de mieux appréhender l'importance de la dynamique de l'eau et des variations de concentrations sur le fonctionnement des ZTHA, ainsi que le devenir des pesticides accumulés.

Cette expérience a été effectuée en chambre phytotronique, dans des bacs pilotes à une échelle de 1/10 et 1/20, respectivement, pour le dispositif de Jallaucourt et d'Ollainville. Pour répondre à ces questions, six étapes successives ont été réalisées, au cours desquelles les débits et les concentrations ont été modifiés. Les deux premières étapes de 7 jours ont correspondu à une phase de « charge » (concentration en pesticides égale à $300 \mu\text{g.L}^{-1}$) et de décharge ($0 \mu\text{g.L}^{-1}$) à un fort débit ($7,8$ et $1,6 \text{ mL.min}^{-1}$, pour Jallaucourt et Ollainville). Ensuite, une seconde phase de « charge/décharge » a été réalisée à faible débit ($3,3$ et $0,8 \text{ mL.min}^{-1}$). Enfin, une nouvelle étape de « charge » de 5 jours à faible débit a été réalisée, suivie d'une étape de 45 jours où le niveau d'eau dans les pilotes a été maintenu et au cours de laquelle un suivi de la dissipation des pesticides accumulés dans les pilotes a été réalisé. Les principaux résultats obtenus au cours de cette expérience ont mis en évidence l'importance de la dynamique de l'eau (débits) et donc du temps de résidence de l'eau dans les dispositifs. Lors des épisodes de « charge » à faibles débits, l'efficacité des dispositifs a été accrue par rapport aux épisodes de « charge » à forts débits. Les abattements mesurés étaient respectivement compris entre 42 et 100 % contre 28,6 et 100 % des quantités appliquées au cours des épisodes de charge. Toutefois, les étapes de faibles débits ont montré un relargage plus important au cours des phases non contaminées, respectivement compris entre 0 et 32 % des quantités appliquées, alors qu'il était compris entre 0 et 18,8 % lors des étapes de forts débits. Ces résultats ont été expliqués par une optimisation du temps de contact

entre les substrats des dispositifs, support des processus de sorption, et l'eau. Par ailleurs, une diminution de l'efficacité des pilotes a été observée lors de la seconde étape de « charge » à faible débit, probablement due à une accumulation de pesticides sur les différents substrats des pilotes lors des étapes précédentes. Enfin, lors de l'étape de stagnation, un rapide transfert des pesticides de la phase aqueuse vers la phase solide a été observé suivi d'une dissipation rapide depuis les substrats.

Cette étude, prenant en compte la dynamique de l'eau, a permis de mettre en lien les résultats obtenus en « batch » et l'efficacité des dispositifs observée en bacs pilotes. Les molécules présentant les plus forts coefficients de sorption (prochloraze, boscalide, tébuconazole) ont montré des taux d'abattement élevés à l'inverse de l'isoproturon et du napropamide. Par ailleurs, des tendances similaires ont été observées entre les résultats obtenus lors de l'étude de dissipation en « batch » et la dissipation des pesticides lors de l'étape de stagnation. Des molécules comme l'isoproturon ou le napropamide ont montré des DT_{50} relativement rapides dans les différents substrats, allant de 3,8 à 38,7 jours. Par contre, des molécules telles que le prochloraze, le tébuconazole ou encore le boscalide se sont montrées plus stables, avec des DT_{50} compris entre 17,7 jours à plus d'un an. Ainsi, les résultats obtenus lors de cette étude ont montré l'importance d'optimiser le temps de résidence de l'eau dans les dispositifs afin de favoriser les processus de remédiation. Pour cela, le maintien d'une végétation dense ou encore l'utilisation de seuil et/ou de méandres pourraient permettre de limiter la vitesse de l'eau dans les dispositifs et d'augmenter en conséquence le temps de résidence. De plus, les végétaux présentent un effet indirect positif sur les processus de sorption par apport de matière organique et peuvent agir directement sur l'efficacité des dispositifs par absorption de pesticides.

Les résultats obtenus au laboratoire tendent à prouver l'efficacité des zones tampons humides installées en Lorraine mais les conditions contrôlées favorisent l'efficacité des processus étudiés et certains paramètres ne sont pas pris en compte (températures, saisons,...). Les résultats obtenus au cours de ces trois expériences en conditions de laboratoire doivent pouvoir permettre d'expliquer les résultats obtenus lors du suivi de terrain.

Article: “Impacts of water flow on pesticide removal from drainage water using pilot-scale wetlands

Romain Vallée, Sylvie Dousset, David Billet

LIEC, UMR 7360 CNRS-University of Lorraine, Bd des Aiguillettes, BP 70239, 54506
Vandœuvre-lès-Nancy, France

1. Abstract

The use of agricultural pesticides may lead to environmental contamination. Constructed wetlands are often recommended for decreasing non-point source pollution by pesticides. The aim of this study was to evaluate the influences of water residence time (WRT) on the effectiveness of two constructed wetlands for decreasing pollution in drainage water at the pilot scale. Thus, two successive charge/discharge steps were conducted successively with high and low flows before conducting a step with no flow. For both pilot experiments, the measured effectiveness was between 22 and 100 % of the applied quantities of the five pesticides. These results were correlated with the physicochemical properties of the pesticides, particularly their adsorption and desorption capacities. In addition, the pilot scale wetlands were less effective during short WRT (from 15.2 to 100 %) than during long WRT (from 17.8 to 100 %), despite the greater remobilisation observed during the discharge steps with low flows. After stopping flow, the DT_{50} values of the pesticides in the aqueous phase were less than 4 days in the two pilot wetlands, likely due to their rapid transfer to the solid phase (soil or straw). In addition, the DT_{50} values measured in the solid phases ranged from 3.8 days to more than one year. Thus, the WRT must be optimised in the constructed wetland by maintaining vegetation or installing weirs, to favour retention processes (sorption, sedimentation) during the drainage periods (October to May). Next, the pesticides stored in the solid phase could be subjected to degradation processes, particularly when moisture and temperature conditions are favourable (summer).

Keywords: Constructed Wetland, Half-life, Pesticide, Pilot scale, Remediation, Residence time.

2. Introduction

Pesticides applied in agriculture may alter water quality through several transfer pathways. Constructed wetlands are proposed to reduce pesticide pollution, and their effectiveness has been demonstrated in several studies (Elsaesser et al., 2011; Moore et al., 2008; Rose et al., 2006; Schulz and Peall, 2001). In Lorraine, approximately 20 % of agricultural lands are drained (Recensement Agricole, 2010) which contributes to environmental contamination. Two studies have reported peak pesticide concentrations in drainage water of 5.2 to 395.3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Dousset et al., 2004; Novak et al., 2001). These concentrations exceed the limits (0.1 $\mu\text{g.L}^{-1}$) given by the European water framework directive (JOCE, 2000).

Rural areas require low-cost autonomous treatment systems to reduce pesticide concentrations in drainage water before reaching ditches and rivers. Thus, nine experimental constructed wetlands were installed in grass buffer strips in Lorraine, France, and nearly 70 frequently applied pesticides were monitored at the inlets and outlets of the constructed wetlands. At the field scale, pesticide concentrations were reduced between the inlets and outlets of the constructed wetlands. However, a wide range of behaviours were observed regarding the different pesticide molecules. Several studies reported that the removal rates of pesticides or their degradation products ranged from a few percent to 100 % (Budd et al., 2009; Maillard et al., 2011; Rose et al., 2006; Tournebize et al., 2013). However, Passeport et al. (2013) presented negative removal rates (-32 %) which likely resulted from the remobilisation processes. Many parameters have been proposed to explain the wide range of efficiency observed in constructed wetlands: water residence time, vegetation, retention processes, degradation processes and the physico-chemical properties of pesticides (solubility, K_{ow} or DT_{50}).

The water velocity, type of pesticide and water residence times (WRT) are often important for influencing the effectiveness of constructed wetland (Blankenberg et al., 2006; Rodgers Jr. and Dunn, 1992). Other parameters, such as plant density, wetland dimensions and flow rate, influence the WTR. During the drainage period (i.e., from October to May) a succession of low ($< 0.5 \text{ L.s}^{-1}$) and high ($> 5 \text{ L.s}^{-1}$) flow rates into two constructed wetlands was measured. Additionally, the pesticide concentrations measured in the inlet and outlet water samples ranged from a few ng.L^{-1} to more than 25 $\mu\text{g.L}^{-1}$ depending on the pesticide molecules (ANSES, pers.com). At the end of each drainage period, water can become stagnant in constructed wetlands. Thus, the objectives of this study were to (i) assess the

impacts of WRT on the effectiveness of pilot scale wetlands for reducing the concentrations of six pesticides during the drainage period and (ii) to determine the fates of pesticides that have accumulated in wetlands during the water stagnation period between drainage periods.

3. Materials and methods

3.1. Experimental sites

Among the nine constructed wetlands installed in Lorraine, two devices were monitored more frequently at the field scale. In addition, pesticide sorption and dissipation were realised under laboratory conditions. The device at Jallaucourt (Moselle, France) consisted of a 13 long, 6 m wide ditch with a water storage capacity of 4 m³. To reduce the rate of water flow and lengthen the residence time, a bundle of straw was placed in the middle of the ditch. Spontaneous vegetation (dominated by *Glyceria fluitans*, *Ranunculus Repens*, *Juncus conglomeratus* and *Juncus effusus*) was developed for total recovery after 3 years. The device at Ollainville (Vosges, Lorraine, France) consisted of a triangular pond (20.5×15.5×11 m) with a water level of 0.6 to 0.8 m and a water storage capacity of 100 m³. Spontaneous vegetation (dominated by *Typha latifoli*, *Ranunculus Repens*, *Callitriche platycarpa* and *Juncus conglomerates*) was developed, and the entire device was recovered after one year.

3.2. Selected Pesticides

Among the 70 pesticides followed in the constructed wetlands, six were chosen for this study. The applied amounts, the concentrations in the drainage water, and the diversities of their physico-chemical properties were the main criteria used to choose the pesticides. Three fungicides (boscalid (2-chloro-N-(4'-chlorobiphenyl-2-yl)nicotinamide) (BCL), prochloraz (N-propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorophenoxy)ethyl]imidazole-1-carboxamide) (PCZ) and tebuconazole (1-p-chlorophenyl-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan-3-ol) (TBZ)) and three herbicides (2,4-MCPA (2-methyl-4chlorophenoxyacetic acid) (MCPA), isoproturon (3-(4-isopropylphenyl)-1,1-dimethylurea) (IPU) and napropamide (N,N-diethyl-2-(1-naphthyloxy)propionamide) (NPP)) were selected. Analytical standards (> 98 %) were purchased from Sigma-Aldrich (Seelze, Germany), and the main characteristics of these pesticides are given in Table V-1.

Table V-1: Main properties of the studied pesticides (University of Hertfordshire, 2013).

	2,4-MCPA	Isoproturon	Napropamide	Boscalid	Prochloraz	Tebuconazole
Water solubility at 20°C (mg.L ⁻¹)	29400	70.2	74.0	4.6	26.5	36.0
Vapour pressure at 25°C (mPa)	4.00×10 ⁻¹	5.50×10 ⁻³	2.20×10 ⁻²	7.20×10 ⁻⁴	1.50×10 ⁻⁴	1.30×10 ⁻³
Sorption coefficient K _{oc} (L.kg ⁻¹)	n.d.	122 (36-241)	839 (435-1609)	809 (750-1200)	500 (n.d.)	769 (102-1249)
Half-live at 20°C (days)	24 (7-41)	12 (7.2-18.2)	308 (120-400)	246 (27-372)	223.6 (22.1-936.1)	365 (n.d.)

n.d.: not available data

3.3. Pilot set-up

The Jallaucourt and Ollainville pilot devices were built of polyvinyl chloride at scales of 1:10 and 1:20 (Figure V-1), respectively. The soils, straw and representative vegetation were sampled on 08 April 2013. The soils and straw were air-dried, and the soils were passed through a 2 mm sieve and homogenised. The main characteristics of the soils and straw are provided in Table V-2. The plants were transplanted in pots and grown in a phytotron over 8 months. For the Jallaucourt pilot, 22 kg of soil was deposited at a depth of 5-10 cm and a small bundle of straw (9×11×25 cm for 222.2 g) was placed in the middle. After 8 months of growth, *Ranunculus Repens* (4), *Juncus conglomeratus* (10) and *Juncus effusus* (10) plants were transplanted to the Jallaucourt pilot. For the Ollainville pilot, 7 kg of soil was deposited at a depth of 5-10 cm, and *Juncus conglomeratus* (15) and *Callitriche platycarpa* (10-15) plants were transplanted in the pilots. For both pilots, the plant species were selected to be representative of those observed in each device and to have a size compatible with the pilot. The pilots were left alone for 2 months to develop plant and microbial communities. The 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 between 3100 and 3800 lx.

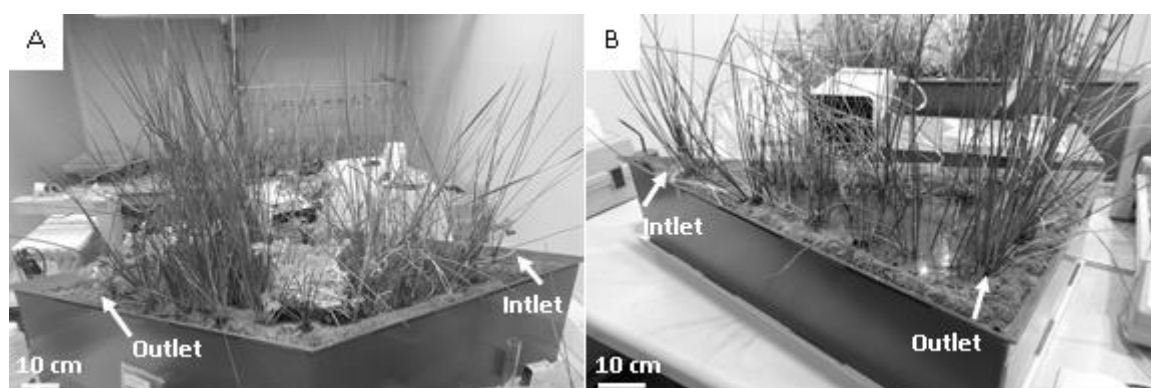


Figure V-1: Experimental pilots of Jallaucourt (A) and Ollainville (B) in the phytotronic room after 75 days of experiment.

Table V-2: Mains characteristics of the pilot substrates.

Substrate	Clay (g.kg ⁻¹)	Silt (g.kg ⁻¹)	Sand (g.kg ⁻¹)	pH (H ₂ O)	Organic carbon (g.kg ⁻¹)	Total nitrogen (g.kg ⁻¹)	Total calcareous (g.kg ⁻¹)	CEC* (cmol+.kg ⁻¹)
Jallaucourt Soil	504	376	120	7.84	16.5	1.45	2.5	33.4
Jallaucourt Straw	/	/	/	/	359.0	12.2	/	/
Ollainville Soil	604	343	53	6.93	18.6	1.86	1.4	31.5

* CEC cationic exchange capacity

3.4. Simulated drainage

The inlet and outlet flow rates were simulated in the pilots using a peristaltic pump (Ismatec IPS-16). The pilot scales (1:10 and 1:20) were considered for calculating the inlet flow rates, and the outlet flow rates were the same. The simulated drainage was divided into 6 consecutive steps (S1 to S6), which are described in Table V-3. The first two 7-day steps (S1 and S2) corresponded to the first charge/discharge phase at the high flow rate (approximately 7.8 and 1.6 mL.min⁻¹ for Jallaucourt and Ollainville, respectively). The two following 7-day steps (S3 and S4) corresponded to the second charge/discharge phase at a low flow rate (approximately 3.3 and 0.8 mL.min⁻¹ for Jallaucourt and Ollainville, respectively). The 7-day steps were conducted to allow the systems to reach their peak concentrations. Because the effective volumes of the pilots were 3.7 and 3.4 L for Jallaucourt and Ollainville, respectively, the WRTs observed during the S1/S2 and S3/S5 steps were approximately 9 and 19 h for Jallaucourt and 36 and 73 h for Ollainville. During the charge steps (S1 and S3), the influent concentrations were fixed to 300 µg.L⁻¹ for each pesticide before they were replaced with distilled water during the discharge steps (S2 and S4). The two last steps (S5 and S6) corresponded to a charge step of 5 days and had the same characteristics as S3. Next, the flow rate was stopped, the water was maintained at a constant level for 42 days and the pesticide concentrations in the pilots were assessed.

3.5. Monitoring and sampling

The outlet effluents were continuously collected using a peristaltic pump and were distributed into glass vials using a fraction collector (Foxy 200TM). Sampling was performed every hour during the first 30 hours for the S1/S2 steps and every two hours during the first 60 hours for the S3/S4 steps. Then, less frequent sampling was performed over 5 and 10 hours for the S1/S2 and S3/S4 steps, respectively. In addition, the inlet pesticide concentrations were measured every 24 hours to determine the potential pesticide degradation. During the S5 step, effluent sampling was conducted every 10 hours in the effluents. For each sample (S1 to

S5), the pesticide concentrations, pH, conductivity, temperature and redox potential (Eh) were measured. For the last step (S6), water was sampled in triplicate from the pilot wetlands at 33, 35, 37, 40, 47, 54, 61, 68 and 75 days. Each triplicate sample corresponded to one composite sample collected at 10 homogeneously distributed points (1 mL) in the pilot. All samples were analysed within 24 hours.

Table V-3: Simulated drainage parameters and hydraulic characteristics of the pilots for each step (S1 to S6).

	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Pesticide inlet concentration ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	300	0	300	0	300	0
Time (cumulative time) (Days)	7 (7)	7 (14)	7 (21)	7 (28)	5 (33)	42 (75)
Jallaucourt						
Flow rate (mL.min^{-1})	8.3 ± 0.6	7.4 ± 1.4	3.2 ± 1.0	3.4 ± 0.9	3.7 ± 0.9	0.0
WRT (hours)	7.5 ± 0.4	8.5 ± 1.3	20.7 ± 5.5	19.0 ± 4.3	17.4 ± 3.6	-
Ollainville						
Flow rate (mL.min^{-1})	1.5 ± 0.4	1.7 ± 0.1	0.8 ± 0.2	0.7 ± 0.1	0.9 ± 0.2	0.0
WRT (hours)	39.7 ± 9.0	33.4 ± 1.6	74.0 ± 15.6	82.1 ± 9.7	65.1 ± 12.1	-

Soil, straw and plants were sampled throughout the monitoring period and at the ends of the S1 and S5 steps (7, 14, 21, 28 and 33 days). During the S6 step, samples were collected every 14 days (47, 61 and 75 days). At the Jallaucourt pilot, soil, straw and plant samples were collected upstream and downstream of the bundle of straw at each time point. At the Ollainville pilot, soil and plant samples were collected at each time point. Approximately 6 g of soil and 1 g of straw/plants were collected at each time, to be representative of each pilot. No replicates were realised to avoid disturbing the functioning pilots.

3.6. Pesticide analysis

The soil, straw and plant samples were air-dried, passed through 0.5 mm sieves and homogenised. The pesticides from the straw and plants were extracted by QuECHERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe), and the pesticides from the soil were extracted using pressurised liquid extraction (PLE). PLE was performed with an automated accelerated solvent extraction (ASE-350, Dionex) equipped with stainless steel extraction cells (11 mL). The cells were filled with 3 ± 0.02 g of the substrates mixed with 1 ± 0.05 g of diatomaceous earth, and a glass microfiber filter was placed at the bottom of the cell. The solvents used were dichloromethane and acidified water (at 0.2 % of H_3PO_4) (50/50; v/v), and the operating conditions were as follows: temperature of 100 °C; pressure of 110 bar; static

time of 5 min, one extraction cycle, flush volume of 60 % and a purge time of 100 s. Then, the dichloromethane extract was evaporated under N_2 flux and the water residue was adjusted in 5 mL of acidified water (at 0.2 % of H_3PO_4). QuEChERS extractions were performed according to the modified (NF EN 15662, n.d.) method in 5 steps: 1) a test portion of 0.6 ± 0.05 g of straw was placed into a 50 mL polypropylene centrifuge tube, and 3 mL of water was added; 2) after 2 h of moistening, 10 mL of acetonitrile was added, and the tubes were shaken for 5 min with a rotary shaker; 3) the extraction salts were added (4 g of $MgSO_4$, 1 g of NaCl, 1 g of sodium citrate dehydrate and 0.5 g of di-sodium hydrogen citrate sesquihydrate), vortexed vigorously for 1 min and centrifuged for 5 min at 4,500 rpm; 4) 5 mL of the upper layer was purified with 750 mg of $MgSO_4$, 550 mg of PSA and 350 mg of C18, vortexed vigorously for 1 min and centrifuged for 5 min at 4,500 rpm; 5) 3 mL of the upper layer was transferred in a glass vial and evaporated dry under N_2 flux, the residues were diluted in 5 mL of acidified water (at 0.2 % of H_3PO_4). The extraction efficiencies of the QuEChERS method were 92.9 ± 17.9 , 122.5 ± 37.1 , 72.7 ± 7 and 52.6 ± 24.3 % for BCL, IPU, NPP, PCZ and TBZ, respectively, and the extraction efficiencies of the PLE were 58.5 ± 2.7 , 83.2 ± 14.7 , 58.5 ± 6.5 , 75.7 ± 17.2 and 63.8 ± 7.6 % for BCL, IPU, NPP, PCZ and TBZ, respectively. In addition, the MCPA content could not be measured due to coelution problems.

The pesticide concentrations in the aqueous solutions were analysed by LC using an Ultimate 3000 RSLC system and Diode Array Detector. The sample was flushed into the online solid-phase extraction column (SPE, Oasis HLB 2.1×20 mm, 25 μm , WATERS) using acidified water (H_3PO_4 , at pH 2.5). Elution was realised using a mixture of methanol/acidified water (pH 2.5) in gradient mode at a flow rate of $0.333 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ in the Synergi Hydro RP C18 HPLC column (50 mm \times 2.1 mm, 2.5 μm , PHENOMENEX). Additional details are given in (Vallée et al., 2013). The limits of quantification (LOQ) were 18.9, 10.3, 10.0, 51.9 and 15.3 $\mu g \cdot L^{-1}$ for BCL, IPU, NPP, PCZ and TBZ in water, respectively. Thus, the calculated LOQ values for the soils were 63.0, 34.3, 33.3, 173.0, and 51.0 $\mu g \cdot kg^{-1}$ for BCL, IPU, NPP, PCZ and TBZ, respectively. For the straw and plants, the limits of quantification were 157.5, 85.8, 83.3, 432.5, and 127.5 $\mu g \cdot kg^{-1}$ for BCL, IPU, NPP, PCZ and TBZ, respectively.

3.7. Data analysis

The curves of the pesticide concentrations during the charge steps were described by the following equation:

$$C_{(t)} = C_{\max} \times (1 - \exp^{(-k \times t)})$$

where C is the pesticide concentration ($\mu\text{g.L}^{-1}$) in the effluent at time t (days), C_{\max} is the maximum concentration, and k is the rate constant (d^{-1}).

Dissipation kinetics in water and in different solid substrates observed during the P6 phases were described by the following first-order model:

$$C_{(t)} = C_0 \times \exp^{(-k \times t)}$$

where C is the pesticide concentration in the water ($\mu\text{g.L}^{-1}$) or substrate (mg.kg^{-1}) at time t (days), C_0 is the initial concentration at time 0 and k is the rate constant (d^{-1}). The half-life of the pesticide was calculated using the following equation:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

4. Results

4.1. Physico-chemical parameters of water

For the two pilots, the conductivity decreased during the first study hours before stabilising. The obtained values ranged from 36.0 to 262.0 $\mu\text{S.cm}^2$ for Jallaucourt and from 76.6 to 211.0 $\mu\text{S.cm}^2$ for Ollainville. The pH and redox potential remained relatively stable and were 7.20 ± 0.26 and 223.0 ± 40.3 mV for Jallaucourt and 7.86 ± 0.26 and 219.3 ± 31.1 mV for Ollainville.

4.2. Exportations during the S1 to S5 steps

The pesticide concentrations measured in the outlets of the pilots during steps S1 through S5 are represented in Figure V-2. The experimental points (data not shown) gave maximum concentrations (C_{\max}) of 83.3 ± 2.2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (PCZ) to 231.9 ± 3.9 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (NPP) and 98.0 ± 6.0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (BCL) to 198.1 ± 4.9 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (IPU) for Jallaucourt and Ollainville, respectively, during the S1 steps. For the S3 steps, the obtained C_{\max} values ranged from 59.5 ± 2.5 (BCL) to 201.8 ± 7.6 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (IPU) for Jallaucourt and from 37.6 ± 1.8 (BCL) to 252.5 ± 13.8 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (IPU) for Ollainville. No PCZ concentrations were measured during the S2 and S5 steps for Jallaucourt or throughout the study for Ollainville. The amounts of pesticide exported during the different steps are shown in Table V-4. During the two charge/discharge steps (S1 to S4), a wide range of pesticide behaviour was observed. For both pilots, the amounts of pesticide exported were the lowest for the PCZ and highest for the IPU and NPP.

Indeed, the cumulative pollutant export during the S1 to S4 steps ranged from 17.9 (PCZ) to 78 % (NPP) of the inlet pesticide amounts at Jallaucourt and from 0 (PCZ) to 76 % (IPU) of the inlet pesticide amounts at Ollainville. The BCL and TBZ had intermediate export values of 32.9 to 61.9 %. During the S1 to S4 steps, the Ollainville pilot resulted in less export (from 0 to 76 %) than the Jallaucourt pilot (from 17.9 to 78 %).

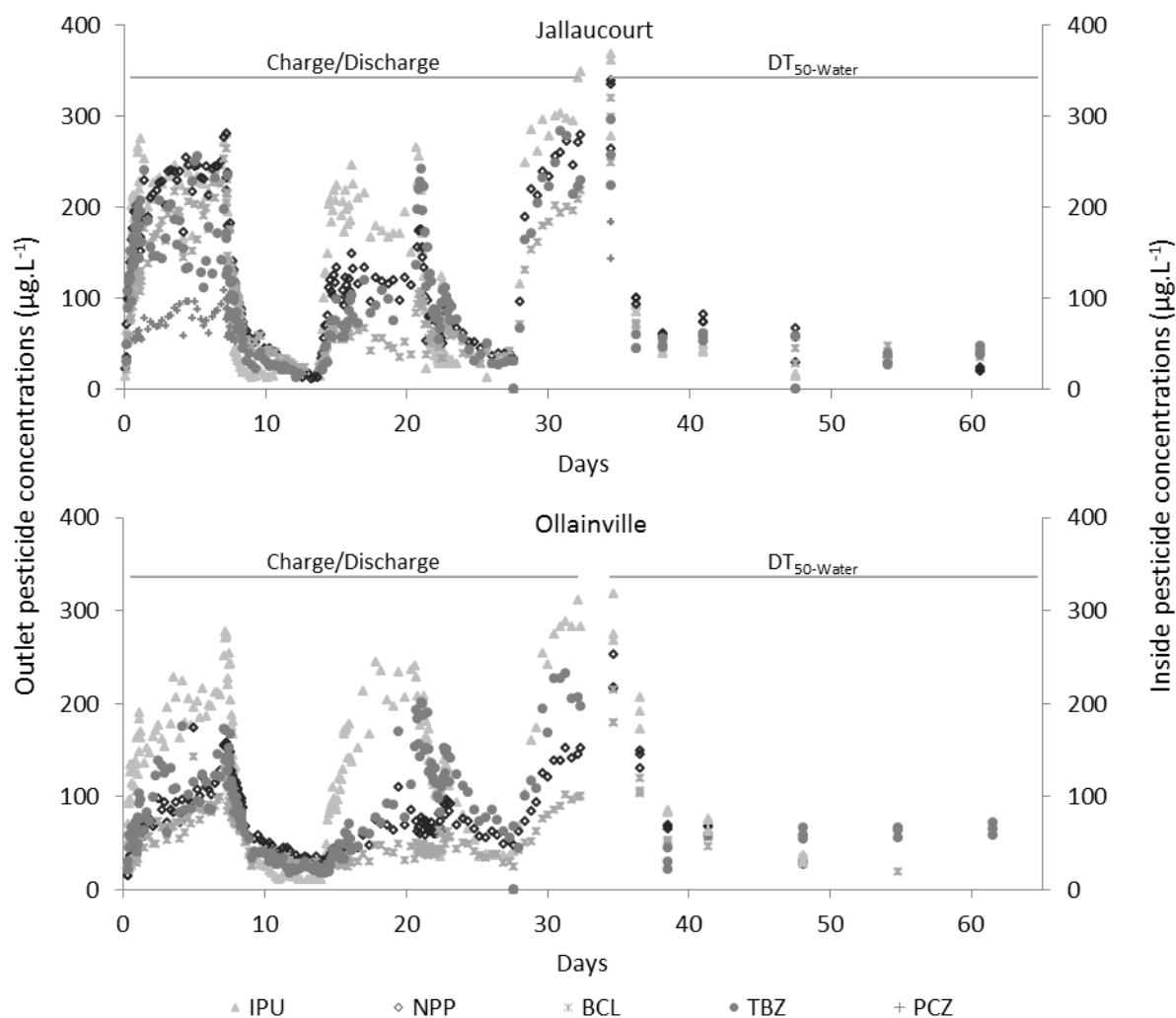


Figure V-2: Pesticide concentrations in the effluents during the S1 to S5 steps and in water during the S6 step for the Ollainville and Jallaucourt pilot.

For both pilots, the amounts of pesticide exported were greater during the S1 and S2 steps when high flow rates (7.8 and $1.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) were used rather than low flow rates (3.3 and $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), except for IPU and TBZ in the Ollainville pilot (Table V-4). However, during the second discharge step (S4), pesticide export was greater than during the first discharge step (S2), with 14.4 (IPU) to 26.5 % (TBZ) compared with 1.3 (PCZ) to 13.6 % (NPP) for Jallaucourt and 12.3 (BCL) to 32 % (TBZ) compared with 13.6 (BCL) to 18.8 % (NPP) for Ollainville.

Table V-4: Pesticide contents (mg) in the pilot influents and effluents, cumulative exports for each charge step (%) in the pilot effluents and the sum of both (presented in bold).

Steps	Influent pesticides	Effluent									
		Isoproturon		Napropamide		Boscalid		Prochloraz		Tebuconazole	
	mg	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%
Jallaucourt pilot											
S1	25.9	18.5	71.4	18.4	71.2	14.8	57.2	6	23.2	14.3	55.3
S2	0	1.3	5.1	3.6	13.6	3.4	13	0.4	1.3	2.3	8.8
S1 to S2	25.9	19.8	76.5	22	84.8	18.2	70.2	6.4	24.5	16.6	64.1
S3	9.6	5.6	58.7	3.3	34.4	1.6	17.2	-	-	2.1	21.6
S4	0	1.5	15.4	2.2	23.3	1.7	17.4	-	-	2.5	26.5
S3 to S4	9.6	7.1	74.1	5.5	57.7	3.3	34.6	-	-	4.6	48.1
S1 to S4	35.5	26.9	75.9	27.5	78.0	21.5	61.9	6.4	17.9	21.2	59.9
S5	15.1	14.0	92.4	11.5	76.0	8.7	57.4	-	-	10.5	69.7
Ollainville pilot											
S1	4.8	2.8	58.0	1.4	29.1	1.1	22.7	-	-	1.6	32.9
S2	0	0.7	14.8	0.9	18.8	0.6	13.6	-	-	0.7	15.1
S1 to S2	4.8	3.5	72.8	2.3	47.9	1.7	36.3	-	-	2.3	48.0
S3	2.3	1.3	56.7	0.4	18.5	0.3	11.4	-	-	0.5	23.6
S4	0	0.6	25.5	0.5	19.5	0.3	12.3	-	-	0.8	32.0
S3 to S4	2.3	1.9	82.2	0.9	38.0	0.6	23.7	-	-	1.3	55.6
S1 to S4	7.1	5.4	76.0	3.2	45.2	2.3	32.9	-	-	3.6	50.9
S5	3.6	2.8	75.8	1.4	39.4	0.9	25.7	-	-	2.1	57.2

- : no measured export

The S5 steps resulted in greater pesticide export than the S3 steps (Table V-4), despite their similar flow rates and pesticide concentrations (Table V-3). Indeed, the pesticide export ranged from 57.4 (BCL) to 92.4 % (IPU) during the S5 step and from 17.2 (BCL) to 58.7 % (IPU) during the S3 step in the Jallaucourt pilot. In the Ollainville pilot, the export ranged from 11.4 (BCL) to 56.7 % (IPU) and from 25.7 (BCL) to 75.8 % (IPU) for the S3 and S5 steps.

4.3. Persistence of the pesticides in water

At the end of the S5 steps, the pesticide concentrations in the water were 335.8 ± 40.4 , 312.9 ± 34.2 , 289.4 ± 29.6 , 170.4 ± 18.9 and $259.1 \pm 29.5 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectively, for IPU, NPP, BCL, PCZ and TBZ in the Jallaucourt pilot and 286.8 ± 22.6 , 228.5 ± 17.3 , 191.0 ± 16.3 , 67.6 ± 5.7 and $250.3 \pm 13.1 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectively, for IPU, NPP, BCL, PCZ and TBZ in the Ollainville pilot (Figure V-2). During the S6 steps, the PCZ was never detected in water and

the other molecules were not detected after 35 days. Thus, the persistence of the pesticides in water was less than 2 days for Jallaucourt and more than 4 days for Ollainville (Table V-5).

4.4. Pesticide accumulation in pilots

The pesticide residues in different matrices showed significant variations (Figure V-3). The greatest pesticide concentrations were mainly observed at the end of the charge steps (S1, S3 and S5). Otherwise, pesticide storage was measured during these steps. The highest pesticide residue concentrations were measured at the end of the S5 steps and reached more than 55 mg.kg⁻¹ for the straw and PCZ. The soil samples had pesticide residue concentrations up to 4.0 mg.kg⁻¹. In addition, fungicides (BCL, PCZ and TBZ) were recovered more frequently and at greater concentrations than herbicides (IPU, NPP) from the straw and soil samples. In contrast, few traces of pesticides were measured in the plants, except for PCZ, which reached 6.0 mg.kg⁻¹ during the S3 step. In the plant samples, IPU was the most frequently detected herbicide but never exceeded a concentration of 1.4 mg.kg⁻¹.

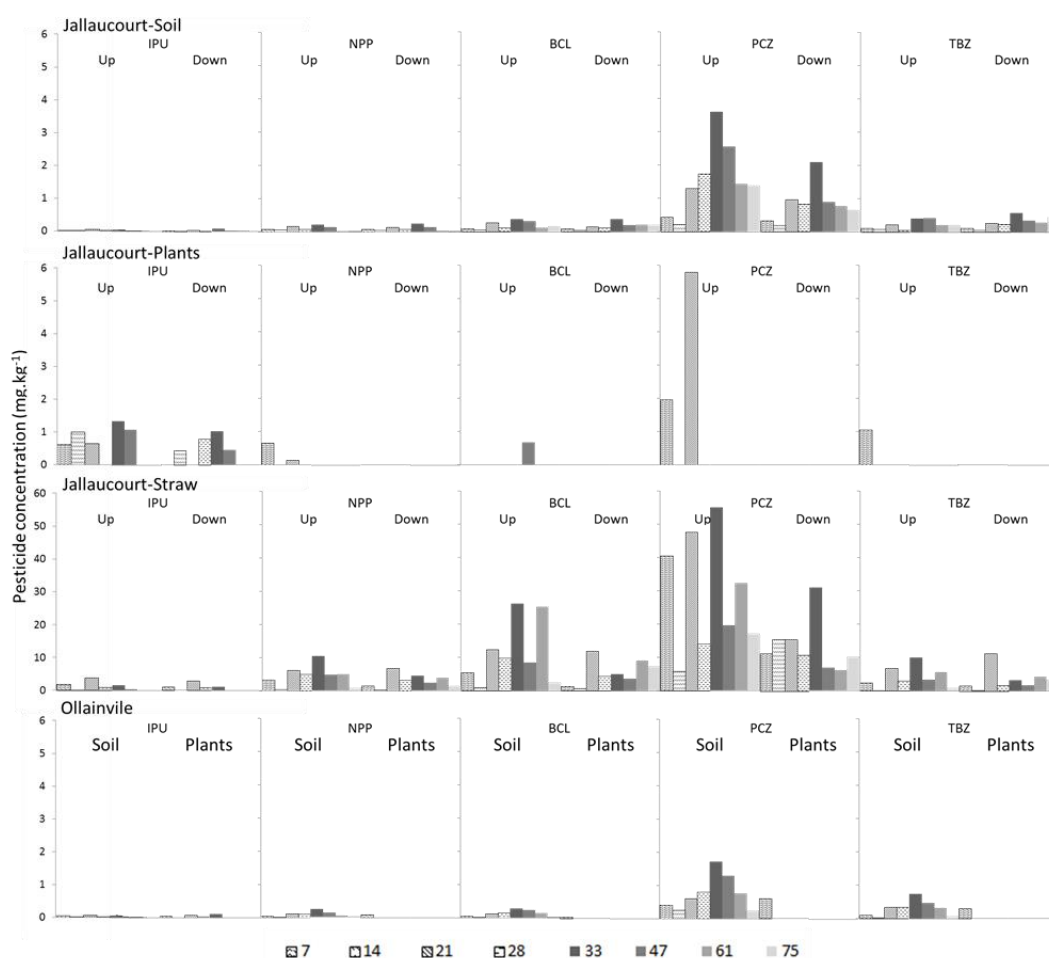


Figure V-3: Pesticide concentrations in the different matrices of the Ollainville (soil and plants) and Jallaucourt (soil, plants and straw at up and down device) pilots at 7 (or S1 step), 14 (S2), 21 (S3), 28 (S4), 33 (S5), 47, 61 and 75 days.

During the last steps (S6), the DT_{50} values of IPU were the lowest from 3.8 to 12.9 days (Table V-5). In contrast, the greatest DT_{50} values were measured for TBZ and BCL between 17.7 and 79.0 days and between 22.1 and 44.0 days, respectively. In addition, no dissipation was measured in the upstream straw substrate during the 42 days.

5. Discussion

5.1. Pilot effectiveness

At the pilot scale, the effectiveness of the constructed wetlands ranged from 22 to 82.1 % of the applied amounts in the Jallaucourt pilot and from 24 to 100 % of the applied amounts in the Ollainville pilot. These removal rates agreed with those reported by Cheng et al. (2002) and Moore et al. (2013), which ranged from 0 to 100 % for 7 pesticides. Otherwise, Moore et al. (2013) reported removals that varied from 11 to 59 % during the 6 h charge step and from 0 to 38 % during the 6 h discharge step.

Reduction of pesticide concentration peaks

In our study, the IPU and NPP had the highest concentration peaks during the charge steps and the lowest removal rates (22 to 54.8 %) during the S1 through S4 steps. These two herbicides have presented low adsorption coefficients for soils, sediments and straw (from 0.74 to 20.48 and from 3.16 to 77.45 $\text{mg}^{1-n}\text{L}^n\text{kg}^{-1}$, respectively) (Vallée et al., 2013). By contrast, PCZ showed the greatest adsorption coefficients (16.33 à 442.63 $\text{mg}^{1-n}\text{L}^n\text{kg}^{-1}$) and presented the highest removal rates (from 82.1 to 100 %). In addition, BCL and TBZ had intermediate adsorption coefficients (4.75 to 191.76 $\text{mg}^{1-n}\text{L}^n\text{kg}^{-1}$) and presented removal rates from 38.1 to 67.1 %. These results may be related to the amounts of pesticide residues measured in the pilot straw and soil substrates at the end of each step (Figure V-3). Indeed, with the greatest removal rates, the PCZ was recovered at higher amounts in the soils and straw (up to 50 mg.kg^{-1}) and the IPU and NPP were detected at lower amounts (up to 10 mg.kg^{-1}). These results were confirmed by a correlation matrix (Pearson's test, p-values < 0.05), which linked the amounts of pesticides in the substrates with their adsorption coefficients, especially for soils. Similar results were reported by Bromilow et al. (2006), who showed a positive relationship between the K_{ow} values of 8 pesticides and their distribution coefficients between water and sediments.

Table V-5: Values of the dissipation model obtained for pesticides in aqueous and solid phases (soils and plants from the Ollainville pilot and soils, plants and straw from the Jallaucourt pilot), with C_0 ($\mu\text{g.L}^{-1}$ or mg.kg^{-1}), k (days^{-1}) and $t_{1/2}$ (days).

		Parameter	Isoproturon	Napropamide	Boscalid	Prochloraz	Tebuconazole	
Ollainville	Water	C ₀ (μg.L ⁻¹)	286.3 ± 13.0	223.6 ± 10.9	185.1 ± 11.0	< LOQ	244.3 ± 14.6	
		k	0.23 ± 0.02	0.22 ± 0.02	0.24 ± 0.03	< LOQ	0.28 ± 0.04	
		r ²	0.95	0.94	0.92	< LOQ	0.95	
		t _{1/2}	3.0	3.1	2.9	-	2.5	
	Soil	C ₀ (mg.kg ⁻¹)	0.07 ± 0.00	0.24 ± 0.02	0.30 ± 0.05	1.80 ± 0.19	0.75 ± 0.06	
		k	0.08 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.04 ± 0.02	
		r ²	0.99	0.97	0.86	0.94	0.96	
		t _{1/2}	8.8	11.7	22.1	20.9	18.7	
	Plants	C ₀ (mg.kg ⁻¹)	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	
		k	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	
		r ²	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	
		t _{1/2}	-	-	-	-	-	
Jallaucourt	Water		335.2 ± 17.5	304.8 ± 23.4	285.9 ± 22.9	< LOQ	256.4 ± 22.3	
		k	0.59±0.07	0.43±0.07	0.54±0.10	< LOQ	0.62±0.13	
		r ²	0.96	0.91	0.92	< LOQ	0.89	
		t _{1/2}	1.2	1.6	1.3	-	1.1	
	Straw	Up	C ₀ (mg.kg ⁻¹)	1.66 ± 0.09	10.28 ± 1.46	24.32 ± 11.18	49.93 ± 11.86	9.59 ± 2.35
			k	0.10 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.02 ± 0.03	0.03 ± 0.02	0.04 ±0.02
			r ²	0.99	0.90	0.32	0.65	0.74
			t _{1/2}	7.2	17.1	29.2	25.2	17.7
		Down	C ₀ (mg.kg ⁻¹)	1.24 ± 0.01	4.32 ± 1.13	n.m.	29.76 ± 6.94	n.m.
			k	0.18 ± 0.00	0.02 ± 0.01	n.m.	0.06 ± 0.03	n.m.
			r ²	1	0.49	n.m.	0.81	n.m.
			t _{1/2}	3.8	38.7	> year	10.7	> year
	Soil	Up	C ₀ (mg.kg ⁻¹)	0.05 ± 0.00	0.22 ± 0.03	0.40 ± 0.06	3.60 ± 0.24	0.44 ± 0.07
			k	0.12 ± 0.01	0.05 ± 0.02	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.00	0.02 ± 0.01
			r ²	0.99	0.93	0.82	0.96	0.72
			t _{1/2}	5.6	13.3	28.0	26.3	40.2
		Down	C ₀ (mg.kg ⁻¹)	0.08 ± 0.00	0.26 ± 0.02	0.35 ± 0.06	1.98 ± 0.26	0.50 ± 0.01
			k	0.11 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.01 ± 0.01
			r ²	1	0.98	0.64	0.89	0.25
			t _{1/2}	6.1	12.7	44.0	19.5	79.9
	Plants	Up	C ₀ (mg.kg ⁻¹)	1.45 ± 0.38	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
			k	0.05 ± 0.03	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
			r ²	0.82	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
			t _{1/2}	12.9	-	-	-	-
		Down	C ₀ (mg.kg ⁻¹)	1.02 ± 0.11	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
			k	0.08 ± 0.02	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
			r ²	0.97	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
			t _{1/2}	8.9	-	-	-	-

n.m. : no mineralization

$< \text{LOQ}$: values lower than limits of quantification

- : Data not available

Spreading peaks and remobilisation process

The remobilisation processes can play an important role in the functions of the pilots. The decreasing amounts of pesticide observed in the substrates at the ends of the S2 and S4 steps potentially caused the observed outlet exportations during these steps (Table V-4, Figure V-3). The greatest variations were measured in the straw, which agreed with the previously reported strong desorption capacity of straw (Vallée et al., 2013). Furthermore, the direct effect of plants (adsorption and absorption) on the effectiveness of the pilots was limited. Similar results were presented by Bromilow et al. (2006) and Mahabali and Spanoghe (2014), who reported that plants had minor and direct effects relative to sorption and degradation processes. However, our low plant density potentially limited their role. Indeed, many studies have highlighted the direct effects and indirect effects (on the water velocity, sedimentation or contributions of sediment organic carbon) of high plant densities on the effectiveness of constructed wetlands (Bouldin et al., 2006; Dordio and Carvalho, 2013; Moore et al., 2013).

Influence of WRT on the effectiveness of the pilots

A comparison of the S1/S2 and S3/S4 steps indicated the importance of the WRT in pilots. Indeed, an increase in the pilot effectiveness was shown during the charge steps with low flow rates (17.8 to 100 %) relative to those with high flow rates (15.2 to 100 %) (Table V-4). Similar results were obtained by Elsaesser et al. (2011), who indicated average peak concentration decreases of 73 to 91 % in two mesocosms with WRTs of 2.2 and 5.5 h, respectively. Conversely, greater remobilisation was observed during the discharge steps with low flow rates. Thus, a long WRT should promote equilibrium of the sorption processes.

In contrast, the lower effectiveness observed between the S3 and S5 steps could be explained by the saturation of sorption sites. Indeed, pesticides accumulated in the substrates occurred over time (Figure V-3), and were especially pronounced for the most hydrophobic molecules, such as PCZ, TBZ or BCL. At the field scale, pesticide accumulation in the CW may decrease their effectiveness. Thus, the fate of pesticides in the CW was assessed between periods of drainage.

5.2. Fates of accumulated pesticides in the pilots

During the S6 step, the low DT_{50} -water values obtained in the pilots demonstrated the fast dissipation of pesticides in the aqueous phase. Hand et al. (2001) and Mahabali and Spanoghe (2014) reported similar DT_{50} values in water, ranging from 0.4 to 9.5 days, for two insecticides. These results could be explained by the rapid transfer of pesticides from the

aqueous phase to the solid phases relative to sorption processes (Hand et al., 2001). Indeed, a negative correlation between the DT_{50} values and the pesticide adsorption coefficient on the substrates was observed (Pearson's Test, p -values < 0.05). In the same manner, Mahabali and Spanoghe (2014) and Moore et al. (2009) reported an important transfer (15.4 to 48.5 %) of applied pesticides towards sediments. Otherwise, the lowest $DT_{50\text{-water}}$ values were measured for the Jallaucourt pilot, potentially due to its aqueous/solid interface, which is three times greater than that of Ollainville, and due to the high adsorption capacity of straw (Vallée et al., 2013). Once adsorbed on CW substrates, the pesticides appeared more persistent than when they were in water, with DT_{50} values ranging from 3.8 days to more than 1 year (Table V-5). Thus, between the drainage periods, dissipation of the accumulated pesticides in the CW matrices could limit the remobilisation of pesticides towards water and favour the continued effectiveness of constructed wetlands.

6. Conclusions

This study has allowed us to obtain a better understanding of the functioning of constructed wetlands, especially the range of effectiveness measured at the field scale. The alternating charge/discharge steps allow constructed wetlands to reduce the pesticide load between the inlets and outlets or to limit pollutant concentration peaks and disperse pollution over time. A long water residence time improves the effectiveness of constructed wetlands, favouring relatively fast processes, such as sedimentation and pesticide sorption, and subsequently removing pesticides from the water phase. Thus, these processes result in pesticide storage in the solid phases and can reduce the effectiveness of constructed wetlands by saturating the sorption sites. However, this study showed that pesticides can be degraded from the solid phase in constructed wetlands during periods without water flow, which reduces their accumulation and risks decreasing their effectiveness over time.

In addition, the effectiveness of constructed wetlands may be improved by increasing the water residence time. Thus, the installation of weirs or high-density plant cover to increase the water residence time in devices is advisable. In addition, plants can directly affect (adsorption and absorption) the removal of pesticides from water, although this effect is not highlighted in our study, likely due to the low plant density. However, the presence of plants could favour sorption processes by increasing the sediment organic matter content. Thus, as a complement to this pilot scale study, additional field monitoring would be necessary to confirm the efficiency of constructing wetlands to reduce pesticide concentrations in water.

Acknowledgements

This research received financial support from the Zone Atelier Moselle and the Agence de l'Eau Rhin-Meuse. The authors thank G. Bessaque (Géoressources, Nancy) for his helpful laboratory work, the farmers and R. Cherrier and F.X. Schott (Chambre Régionale d'Agriculture de Lorraine) for field access.

7. References

- Blankenberg, A.G.B., Braskerud, B., Haarstad, K., 2006. Pesticide retention in two small constructed wetlands: treating non-point source pollution from agriculture runoff. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 86, 225–231.
- Bouldin, J.L., Farris, J.L., Moore, M.T., Smith, S., Cooper, C.M., 2006. Hydroponic uptake of atrazine and lambda-cyhalothrin in *Juncus effusus* and *Ludwigia peploides*. *Chemosphere* 65, 1049–1057.
- Bromilow, R., De Carvalho, R.F., Evans, A.A., Nicholls, P.H., 2006. Behavior of Pesticides in Sediment/Water Systems in Outdoor Mesocosms. *J. Environ. Sci. Health Part B* 41, 1–16.
- 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. *Environ. Sci. Technol.* 43, 2925–2930.
- Cheng, S., Vidakovic-Cifrek, Ž., Grosse, W., Karrenbrock, F., 2002. Xenobiotics removal from polluted water by a multifunctional constructed wetland. *Chemosphere* 48, 415–418.
- Dordio, A., Carvalho, A.J.P., 2013. Constructed wetlands with light expanded clay aggregates for agricultural wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 463–464, 454–461.
- Dousset, S., Babut, M., Andreux, F., Schiavon, M., 2004. Alachlor and bentazone losses from subsurface drainage of two soils. *J. Environ. Qual.* 33, 294–301.
- 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. *Ecol. Eng.* 37, 955–962.
- Hand, L.H., Kuet, S.F., Lane, M.C.G., Maund, S.J., Warinton, J.S., Hill, I.R., 2001. Influences of aquatic plants on the fate of the pyrethroid insecticide Lambda-cyhalothrin in aquatic environments. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 1740–1745.
- JOCE, 2000, n.d. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy, L337: 1-73.
- Mahabali, S., Spanoghe, P., 2014. Mitigation of Two Insecticides by Wetland Plants: Feasibility Study for the Treatment of Agricultural Runoff in Suriname (South America). *Water. Air. Soil Pollut.* 225, 1771.
- 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. *Sci. Total Environ.* 409, 2317–2324.
- Moore, Kröger R, Cooper CM, Smith JS, 2009. Ability of four emergent macrophytes to remediate permethrin in mesocosm experiments. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 57, 282–288.
- Moore, M.T., Denton, D.L., Cooper, C.M., Wrysinski, J., Miller, J.L., Reece, K., Crane, D., Robins, P., 2008. Mitigation assessment of vegetated drainage ditches for collecting irrigation runoff in California. *J. Environ. Qual.* 37, 486–493.

- 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.
- NF EN 15662, n.d. Méthode polyvalente de détermination des résidus des pesticides par CG-SM et SL/SM/SM avec extraction/partition avec de l'acétonitrile et nettoyage par SPE dispersés - Méthode QuECHERS.
- Novak, S.M., Portal, J.M., Schiavon, M., 2001. Effects of soil type upon metolachlor losses in subsurface drainage. *Chemosphere* 42, 235–244.
- 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.
- Recensement Agricole, 2010. Tableaux départementaux Lorraine: Drainage, Irrigation. Publishing in DRAAF Lorraine. [Http://www.draaflorraine.agriculture.gouv.fr/RA2010-Tableaux-Departementaux](http://www.draaflorraine.agriculture.gouv.fr/RA2010-Tableaux-Departementaux) Accessed Novembre 2012.
- Rodgers Jr., J.H., Dunn, A., 1992. Developing design guidelines for constructed wetlands to remove pesticides from agricultural runoff. *Ecol. Eng.* 1, 83–95.
- Rose, M.T., Sanchez-Bayo, F., Crossan, A.N., Kennedy, I.R., 2006. Pesticide removal from cotton farm tailwater by a pilot-scale ponded wetland. *Chemosphere* 63, 1849–1858.
- Schulz, R., Peall, S.K.C., 2001. Effectiveness of a constructed wetland for retention of nonpoint-source pesticide pollution in the Lourens River catchment, South Africa. *Environ. Sci. Technol.* 35, 422–426.
- Tournebize, J., Passeport, E., Chaumont, C., Fesneau, C., Guenne, A., Vincent, B., 2013. Pesticide decontamination of surface waters as a wetland ecosystem service in agricultural landscapes. *Ecol. Eng.* 56, 51–59.
- University of Hertfordshire, 2013. The Pesticide Properties DataBase (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU). Univ. Herts.
- Vallée, R., Dousset, S., Billet, D., Benoit, M., 2013. Sorption of selected pesticides on soils, sediment and straw from a constructed agricultural drainage ditch or pond. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1–11.

Chapitre 6

Efficacité de zones humides installées dans les bandes enherbées à réduire la pollution des eaux de drainage

Les résultats obtenus dans ce chapitre sont présentés sous la forme d'un article soumis à la revue « Environmental Pollution »

Résumé synthétique

Les études menées au laboratoire tendent à prouver l'efficacité des dispositifs pour réduire la contamination des eaux de drainage agricole. Les expériences menées en « batch » pour six molécules ont montré l'importance des processus de sorption et de dégradation dans les substrats rencontrés dans les zones tampons humides. Ces processus permettent à la fois d'étaler et de réduire le flux de pesticides lors des épisodes de drainage présentant de fortes contaminations. De plus, le potentiel de dégradation des pesticides accumulés dans les substrats a été montré malgré les variations observées du niveau d'eau au sein des dispositifs. Par ailleurs, l'étude en pilote a mis en avant l'importance de la dynamique de l'eau en montrant que l'efficacité des dispositifs était plus importante lorsque le temps de résidence de l'eau augmentait. Pour les six molécules suivies au laboratoire, cette étude a également mis en relation les résultats obtenus en « batch » et les efficacités mesurées en bacs pilotes pour ces molécules. L'isoproturon ou le napropamide ont montré de faibles abattements entre l'entrée et la sortie des pilotes (en relation avec leurs capacités de sorption) mais ont aussi présenté une faible persistance dans les différents substrats. A l'inverse de molécules comme le boscalide, le prochloraze et le tébuconazole ont présenté des abattements plus importants mais une persistance plus longue au sein des différents substrats des bacs pilotes. Ces résultats encourageants, obtenus au laboratoire, permettent de mieux comprendre le fonctionnement des ZTHA au terrain. Toutefois, d'autres facteurs peuvent influencer le fonctionnement des dispositifs tels que la température et les saisons, l'importance de la végétation ou encore l'itinéraire technique des parcelles drainées.

Ainsi, un suivi de terrain a été effectué au cours des saisons de drainage 2012/2013 et 2013/2014 d'octobre à juin afin de mesurer l'efficacité des ZTHA. Durant ces périodes, les débits ont été mesurés et des prélèvements hebdomadaires d'eau ont été réalisés en entrée et sortie des zones tampons humides de Jallaucourt et d'Ollainville. Ces prélèvements ont été assujettis au débit afin d'être représentatifs du volume d'eau écoulé entre chaque prélèvement. Les teneurs en nitrates et en 79 molécules ont été recherchés dans les eaux. Les données obtenues ont permis de calculer les flux de polluants entrant et sortant des zones tampons humides et de mesurer leur efficacité. Parallèlement, des prélèvements mensuels de paille et de sédiments à Jallaucourt, de végétaux et de sédiments à Ollainville ont été réalisés afin de suivre l'évolution des teneurs en pesticides dans ces matrices. Pour les nitrates, les abattements annuels mesurés entre l'entrée et la sortie étaient compris entre 5,4 et 10,9 % pour les deux dispositifs, sans variation saisonnière significative. Pour les pesticides une très

large gamme de comportement a été observée. En effet, des abattements négatifs (jusqu'à - 618,5 %) ont été mesurés (flux d'entrée < flux de sortie) ainsi que d'importants pics de concentration ($> 20 \mu\text{g.L}^{-1}$). Ce type de comportement a été mis en évidence pour des molécules plutôt mobiles (faible K_{oc} et forte solubilité) telles que le 2,4-MCPA, le chlortoluron ou l'isoproturon. Pour ces molécules, les prélèvements les plus concentrés ont fait suite à un traitement phytosanitaire, à de fortes doses ($> 500 \text{ g.ha}^{-1}$), et de fortes pluies dans le mois suivant l'application. De plus, seul le premier prélèvement présentait une concentration très supérieure en sortie, expliquant en grande partie ces abattements négatifs. Dans ces conditions, une contamination par ruissellement a été suspectée. A l'inverse, certaines molécules présentent des abattements importants, pouvant atteindre 100 % du flux de pesticides entrant. Pour ces molécules, deux comportements distincts ont été identifiés. Soit les molécules présentent un caractère peu mobile (fort K_{oc} et faible solubilité) telles que le diflufenicanil, le propiconazole ou le propyzalide et sont régulièrement et fortement retrouvées dans les matrices après leur arrivée dans les dispositifs, ce qui laisse suggérer la prédominance des processus de sorption. Soit les molécules présentent un caractère plus mobile (faible K_{oc} et forte solubilité) mais des persistance faibles dans l'environnement (faibles DT_{50}) telles que le mésosulfuron-méthyl ou encore le propoxycarbazone-Na. Ces abattements apparaissent plutôt au printemps, lorsque les débits sont faibles (temps de résidence longs). De plus, ces molécules ne sont que peu retrouvées dans les matrices des dispositifs, ce qui laisse suggérer la prédominance des processus de dégradation pour expliquer l'efficacité observée.

L'étude de terrain a montré l'efficacité des zones tampons humides, installées dans les bandes enherbées, vis-à-vis de la réduction de la contamination des eaux de surface par les eaux de drainage. Cependant, pour limiter l'exportation des pesticides vers le réseau hydrographique, il est nécessaire d'aménager les dispositifs afin de limiter les entrées d'eau de ruissellement (fortement contaminée). Pour cela, il peut être envisagé d'élargir la bande enherbée à proximité des ZTHA (avec l'accord des exploitants) ou de réorienter les eaux de ruissellement en aval des ZTHA. Par ailleurs, l'étude a montré l'importance des processus de sorption dans le fonctionnement des dispositifs. Toutefois, les flux de pesticides adsorbés sur les MES n'ont pas été évalués ce qui ne permet pas d'établir un bilan de masse des pesticides entrants et sortants complet. En effet, certaines molécules, comme le fenpropidine, le prochloraze ou encore le spiroxamie, ont été largement retrouvées dans les substrats des dispositifs sans pour autant avoir été détectées dans les eaux. Toutefois, il apparaît nécessaire

de multiplier ce type de dispositif dans le paysage agricole lorrain pour protéger les eaux de surface des polluants transportés par les eaux de drainage agricole. De plus, afin d'optimiser leur fonctionnement, il serait nécessaire de maximiser les temps de résidence de l'eau dans ces dispositifs par l'installation de seuils. Une forte densité de végétaux permettrait aussi d'optimiser les temps de résidence et limiterait la vitesse de l'eau dans les dispositifs, ce qui favoriserait les processus de sorption et de sédimentation. Un suivi floristique de trois ans, sur l'ensemble des dispositifs, a montré la rapide colonisation et recouvrement des dispositifs par de nombreuses espèces. Ainsi, nous recommandons de laisser évoluer naturellement la végétation.

Constructed wetlands in grass strips to reduce water contamination from drained fields

Romain Vallée¹, Sylvie Dousset^{1*}, François-X Schott², Christelle Pallez³, Agnès Ortar³,
Richard Cherrier², Jean-F Munoz³, Marc Benoît⁴

¹ LIEC, UMR 7360 CNRS-University of Lorraine, Bd des Aiguillettes, BP 70239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

² Chambre Régionale d'Agriculture de Lorraine, 9 Rue de la Vologne, Bâtiment I, 54520 Laxou, France

³ ANSES, Nancy Laboratory for Hydrology, Water Chemistry Department, 40 Rue Lionnois, 54000 Nancy, France

⁴ INRA, unité ASTER, UR 055, 662 Avenue Louis Buffet, 88500 Mirecourt, France

1. Abstract

The efficiency of two small constructed wetlands installed in the regulatory grass strips between a drained plot and a river was evaluated. The removal efficiencies observed for nitrate were independent of the season or type of constructed wetland and ranged from 5.4 to 10.9 % of the inlet amounts. The pesticide mass budgets ranged from -618.5 to 100 % according to the molecule. The negative efficiencies were attributed to runoff and remobilisation. In contrast, the highest efficiencies were observed for pesticides with high K_{oc} and low DT_{50} values, suggesting sorption and degradation. Thus, increasing the number of these small, inexpensive and low-maintenance wetlands in the agricultural landscape would reduce the level of water pollution whilst preserving the extent of cultivated land. However, the effectiveness of these wetlands is limited for pesticides with low K_{oc} or high DT_{50} values, thus their installation must not call into question reductions in pesticide use.

Keywords: Constructed wetland, Nitrate, Pesticide, Plot-scale, Remediation.

2. Introduction

The protection of water resource quality is a major issue for the future. However, the intensive use of pesticides in agriculture contributes to contamination of the environment (DGS, 2012). In Lorraine (East of France, Figure VI-1), approximately 20 % of agricultural lands are drained (Recensement Agricole, 2010) and this ratio can reach 70 % in certain watersheds. The crop management of heavy clay soils in agriculture requires artificial drainage for sustainable and profitable crop production. Furthermore, numerous studies have reported on the contribution of drainage water to the dispersion of agricultural pollutants such as nutrients and pesticides (Accinelli et al., 2003; Brown et al., 2004; Riise et al., 2004; Schiavon and Jacquin, 1973). Two studies conducted in Lorraine have reported peak concentrations of pesticides in water drainage ranging from 5.9 to 395.3 $\mu\text{g L}^{-1}$, and these exports account for as much as 2.4 % of the applied amount (Dousset et al., 2004; Novak et al., 2001).

Thus, agricultural practices have been optimized to reduce pesticide exports in field drainage by establishing treatment periods, monitoring networks, non-chemical methods, and by banning a number of compounds. Despite the applied measures, numerous pesticides have been detected in water bodies in France. For example, 93 % of 2,552 point measurements of surface waters were reported to be affected by the presence of at least one pesticide and 19 % were affected by more than 20 pesticides in a study conducted in 2011 (SOeS, 2013). Constructed wetlands (CWs) have been presented as a potential solution for reducing these inputs of pollution that is linked to good environmental practices (JOCE, 2006, n.d.). The majority of CWs are installed at the watershed scale or at the scale of several plots (Hunt et al., 2008; Rose et al., 2006; Schulz and Peall, 2001). Thus, these CWs are fairly large, consisting of several hundreds or thousands of square metres, and, therefore, compete for space with cultivated land. In addition, several authors have developed a by-pass system for driving the most contaminated drainage water towards these CWs (Passeport et al., 2013; Tournebize et al., 2013) which should be, in the end, managed by farmers. Thus, despite their positive effect on water quality, these CWs may present problems in terms of their acceptability to farmers. In addition, these wetlands are difficult to reproduce in the agricultural landscape because of their large size requirements.

Two small CWs were established in the regulatory grass strips located along the river (JOCE, 2000) between the output drain and the river. The aim of this study was (*i*) to evaluate the effectiveness of these small CWs at reducing the water contamination by pesticides and

nitrate and (ii) to understand the processes involved in determining their effectiveness. The concentrations of nitrate and pesticides in water and pesticides in substrates (straw, plants and sediments) were regularly monitored during the drainage seasons of 2012/2013 and 2013/2014.

3. Materials and methods

3.1. Site description

Catchment description and agricultural crops

The soils of the two research sites are gleyic cambisols (FAO, 2006). In Lorraine, the agriculture is characterized by dominant crops of winter wheat (*Triticum turgidum*), winter barley (*Hordeum vulgare*), rape (*Brassica napus* L.) and maize (*Zea mays*). The rotations for both sites were synchronised as follow: winter rape (2011/2012), winter wheat (2012/2013) and maize (2013/2014). The technical management practices adopted by the farmers were similar for each crop. The pesticide management practices are given in Table VI-2.

Constructed wetland design

The two selected CW were implemented in grass strips between an agricultural-plot and a stream (Figure VI-1) during the autumn 2010. The device at Jallaucourt (Moselle, France; N48°49'42.9'' E06°22'40.6'') consisted of a 13-m long and 6-m wide ditch with a water depth of up to 1 m. A bundle of straw was placed in the middle of CW to reduce the water flow and increase the hydraulic residence time. The water storage capacity was estimated at 4 m³. Spontaneous vegetation grew in the devices. In autumn 2014, the device was entirely covered by 16 species, dominated by *Juncus conglomeratus*, *Juncus inflexus*, *Ranunculus repens* and *Glyceria notata*. At the beginning of each drainage season (October), the straw bundle was replaced and pesticides were extracted from the straw. Boscalid and epoxiconazole, respectively, were quantified, respectively, at 28.5 and 36.6 µg kg⁻¹ for the 2012/2013 drainage season and at 2.8 and 17.5 µg kg⁻¹ for 2013/2014. Nevertheless, these low concentrations did not influence the concentration of pesticides quantified at the outlet of the CW.

The device at Ollainville (Vosges, France; N48°15'52.8'' E05°49'24.8'') consisted of a triangular pond (20.5 m × 15.5 m × 11 m) and an oxbow lake of 22 m. The water depth ranged from 0.6 to 0.8 m. The capacity of water storage was estimated at 100 m³. In autumn 2014, the vegetation entirely covered the device and 17 species were identified in autumn

2014, dominated by *Typha latifolia*, *Callitriche platycarpa*, *Glyceria notata*, and *Juncus inflexus*.

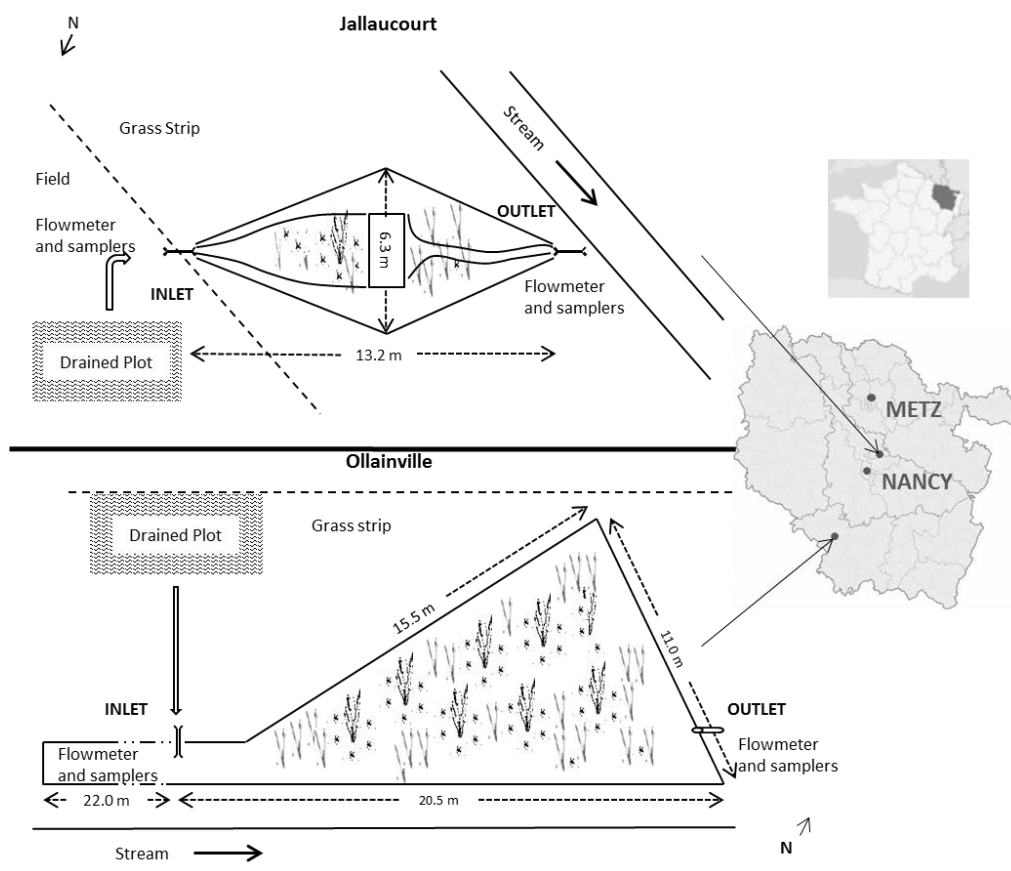


Figure VI-1: Location map and schemes of the constructed wetlands.

3.2. Monitoring and sampling

The flow rates were measured continuously with a Venturi flume (E1253AY, CONTRAFLUX®) and an ultra-sound flowmeter (950-US 50 Hz, SIGMA). Inlet and outlet water was sampled on a flow-proportional basis. Composite weekly samples were discharged into a container (10 L) using an automatic sampler (SD-900 SIGMA). Water subsamples were collected in amber glass bottles (250 mL) for pesticides and plastic bottles (500 mL) for glyphosate and AMPA analyses. The samples were transported to the ANSES laboratory and stored at 4 °C until analysis. For nitrate, subsamples were collected in plastic vials. In addition, two zones located upstream and downstream of Jallaucourt CWs were sampled monthly for sediment and straw, and three longitudinal zones (parallel to the water flow) were sampled for sediments and plants at Ollainville. For each sampling zone, three subsamples were pooled to obtain a composite sample.

The amounts of pollutants were calculated each week, as the pollutant concentration multiplied by the drained volume, for the CWs inlet and outlet. The removal efficiencies of the CWs were calculated as following:

$$Efficiency = \frac{(pollutant\ amount\ in\ CW\ inlet - pollutant\ amount\ in\ CW\ outlet)}{pollutant\ amount\ in\ CW\ inlet} \times 100$$

3.3. Chemical analysis

Pesticide extractions

Plant, straw and sediment samples were extracted following the QuEChERS method previously described by (Vallée et al., 2015). Briefly, the samples were air-dried, passed through a 0.5-mm sieve and homogenised. Then, 3 ± 0.05 g for sediment or 0.6 ± 0.05 g for straw and plant samples were weighed into a 50-mL polypropylene centrifuge tube with acetonitrile and then agitated with extraction salts using a rotary shaker. After centrifugation, an aliquot was transferred into a 15-mL polypropylene centrifuge tube and then agitated with dispersion salts by vortexing. After a second centrifugation, an aliquot was evaporated to dryness under N₂, and the residues were then dissolved in a precise volume (10 mL) of ultra-pure water.

Pesticide analyses

A method for the detection and identification of 79 pesticides, based on liquid chromatography-electrospray ionisation-tandem mass spectrometry (LC-ESI-MS/MS) with multiple-reaction monitoring, was employed for pesticide analyses. Water samples were centrifuged before injection to remove any suspended solids. Each sample was analysed in duplicate to ensure the repeatability. Recoveries were evaluated by spiking each sample at two concentration levels (limit of quantification and highest calibration point). Heavily contaminated samples were diluted. Straw, plants and sediments extracts were diluted at 3 levels (1/100, 1/50 and 1/20). A spike was performed using the middle of the calibration range for the 1/50 and 1/100 dilutions. Then, extracts were centrifuged before injection.

The on-line enrichment of pesticides was performed on a Hypersil Gold column (20 x 2.1 mm i.d., 12 µm) (ThermoFisher Corporation, Waltham, US). For each sample, 1,400 µL were injected through this column. The loading run time was set to 2 min at a flow rate of 2 mL min⁻¹. Then, the analytes retained in the cartridge were progressively transferred to the chromatographic column with acidified water. Liquid chromatography was performed using a Waters Acquity UPLC® system (Waters Corporation, Manchester, UK) coupled to a Waters Xevo® TQ mass spectrometer for identification and quantification. Chromatographic

separation was achieved using a BEH C18 (150 x 2.1 mm i.d., 1.7 μm). The binary mobile phase consisted of 0.05 % formic acid aqueous solution (A) and 0.05 % formic acid acetonitrile solution (B). The elution/separation gradient started at 100 % aqueous solution (A), followed by a 8 min linear gradient to 50 % of solution A, and a final gradient change to 100 % of solution B at 14 min. The column was equilibrated for 4 min prior to the next analysis. The flow was 0.4 mL min⁻¹ and the total run time was 18 min. The limits of quantification (LOQ) are given in Table VI-2.

Nitrate analyses

Dionex ICS-3000 ion chromatographic instrument (Sunnyvale, CA, USA) controlled using Chromeleon® software (version 6.80) was used for all nitrate analyses. Concentrations of NO₃⁻ were analysed using polymeric AS20 analytical columns (4 mm x 50 mm). This stationary phase is a hyperbranched anion-exchange polymer electrostatically attached to a polymeric surface-sulfonated substrate (i.d., 7.5 μm). The IC system used a reagent-free eluent generator with an EGC II KOH cartridge to generate potassium hydroxide eluent of the required composition for gradient separation at a flow-rate of 1 mL min⁻¹. 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 $\mu\text{g L}^{-1}$ for NO₃⁻.

4. Results

4.1. Rainfall and drainage

Daily rainfall data were obtained for the weather stations of Lesse (located 16.4 km northeast of Jallaucourt) and Saint-Ouen-Les-Parey (located 10.1 km south-southeast of Ollainville) (Météo-France). The two monitored drainage seasons were characterized by very distinct rainfall behaviours (Table VI-1 and Figure VI-2). Indeed, for both Jallaucourt and Ollainville the rainfall was greater during the 2012/2013 season (605.7 and 746.1 mm, respectively) than during the 2013/2014 season (421.2 and 547.4 mm, respectively). The rainfall during the fall and winter (October to January) of the 2013/2014 season was similar to the 30-yr normal (1981-2010) (Table VI-1), but the spring was particularly dry (137.3 and 160.7 mm for Jallaucourt and Ollainville, respectively).

As the result of drains that were too deep or to river water levels that were too high, only the inlet flow for Ollainville and the outlet flow for Jallaucourt were considered reliable. Then, the inlet and outlet flows were assumed to be similar because of the high clay content in

the substratum, imparting a very low permeability. Thus, the cumulative drained volumes in 2012/2013 and 2013/2014, respectively, were 208.7 and 320.5 mm for Jallaucourt and 187.1 and 281.5 mm for Ollainville. The measured daily flows in the CW ranged from only a few $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{ha}^{-1}$ to 100 and $50 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1} \text{ ha}^{-1}$, for Jallaucourt and Ollainville, respectively (Figure VI-2). Hence, the water residence times (WRT) in the CW were estimated to range from 0.25 to 55 hours for Jallaucourt and from 5.6 hours to 415 hours for Ollainville.

Table VI-1 : Rainfall and drainage (mm) from October to January and from February to May for both seasons, and the 30-yr normal (1981-2010) of rainfall and evapotranspiration (ETP) (mm).

	Jallaucourt					
	2012/2013		2013/2014		30-yr normal	
	Rainfall	Drainage	Rainfall	Drainage	Rainfall	ETP
	mm					
Oct-Jan	298.1	120.4	283.9	286.5	284.1	65.6
Fev-May	307.6	88.3	137.3	34.0	231.7	256.8
Sum	605.7	208.7	421.2	320.5	515.8	322.4
	Ollainville					
	Rainfall	Drainage	Rainfall	Drainage	Rainfall	ETP
	mm					
Oct-Jan	397.8	66.1	386.7	211.9	338.4	58.5
Fev-May	348.3	121.1	160.7	69.6	288.9	229.6
Sum	746.1	187.1	547.4	281.5	627.3	288.1

4.2. Water contamination by nitrate and pesticides

For each CW, 19 water samples were collected at the inlet and outlet during the 2012/2013 season and 13 samples were collected during the 2013/2014 season. The box-plots in Figure VI-3 present the NO_3^- and pesticide concentrations in the water samples collected at the inlet and outlet of each CW.

Amongst these 128 water samples, 12 samples were collected at the beginning of the 2012/2013 season with nitrate concentrations greater than 50 mg L^{-1} (JOCE, 2000). For Jallaucourt, the NO_3^- concentrations peaked at 150 mg L^{-1} on 05/11/12, and then decreased by up to 20 mg L^{-1} by the end of the season. The concentrations observed during the 2013/2014 season were quite stable at approximately 35 mg L^{-1} . Similar variations were observed for Ollainville, with a peak NO_3^- concentration of 99 mg L^{-1} on 02/02/13 and then the concentration stabilizing at approximately 20 mg L^{-1} at the end of the season.

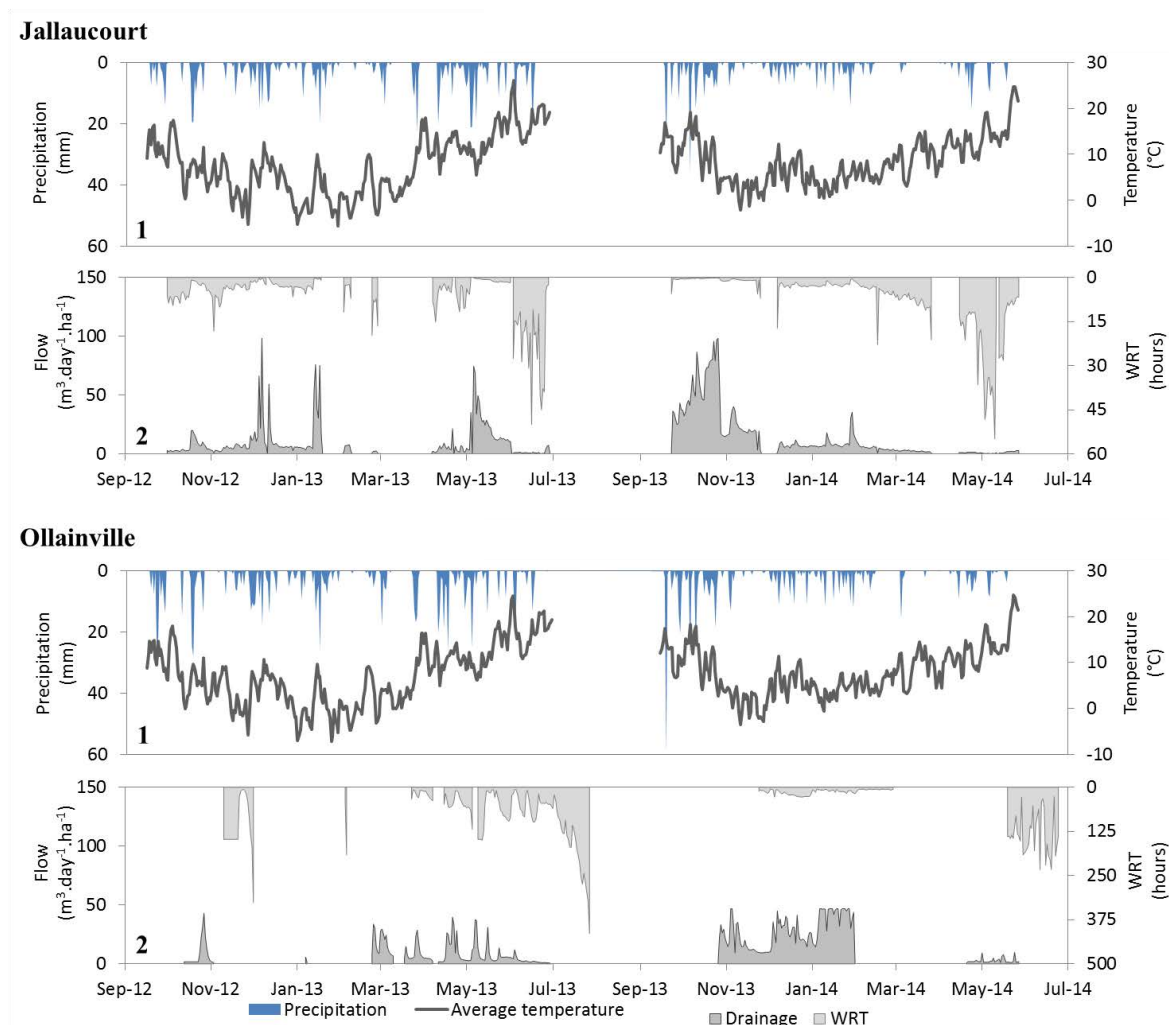


Figure VI-2: Meteorology and hydrology at Jallaucourt and Ollainville device locations: (1) daily rainfall (mm) and mean daily temperature ($^{\circ}\text{C}$), (2) drain discharge ($\text{m}^3 \text{ day}^{-1} \text{ ha}^{-1}$) and estimated water residence time (hrs).

Amongst the 128 samples collected, 44/79 and 41/79 of the monitored pesticides were detected at Jallaucourt and Ollainville, respectively, across both drainage seasons. The concentrations of 30 pesticides were quantified for Jallaucourt and 23 for Ollainville. Only 14 water samples exceed the limits of $2 \mu\text{g L}^{-1}$ and $5 \mu\text{g L}^{-1}$, for one molecule and the sum of the molecules, respectively, set by the European Water Framework Directive (JOCE, 2000). For Jallaucourt, the peak concentrations were observed on 05/11/12 and 14/11/12, when the isoproturon concentration was 18.8 and $11.7 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. A lower peak was also measured on May 22 when the sum of pesticides reached $2.8 \mu\text{g L}^{-1}$. For Ollainville, the highest concentrations occurred on 19/11/12, when the chlortoluron concentration was $22.7 \mu\text{g L}^{-1}$ and on 03/06/13 when the 2,4-MCPA and clopyralid concentrations were 23.8 and $8.6 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. These molecules were applied to the field less than one month prior to their detection at the CW inlet. In contrast, the pesticides detected at low and constant

concentrations (2,4-MCPA, boscalid, cyproconazole, propyzamide and chlortoluron in the second season at Ollainville) were applied to the field several years previously, which indicate their persistence. The OH-atrazine, one of metabolites of atrazine, banned since 2003, was reported at concentrations ranging from 23 to 113 ng L⁻¹ at Jallaucourt and from 21 to 69 ng L⁻¹ at Ollainville.

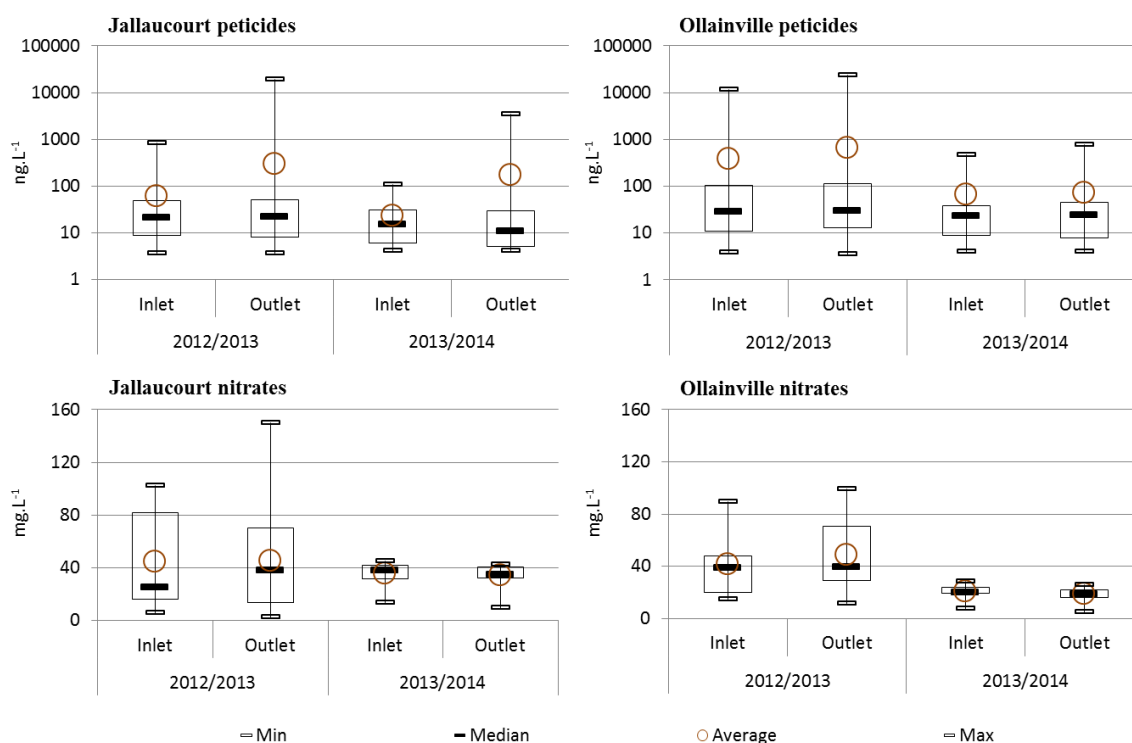


Figure VI-3: Total pesticide concentrations (ng.L⁻¹) and nitrate concentrations (mg.L⁻¹) at the inflow and at the outflow over time at Jallaucourt and Ollainville.

4.3. Substrate contamination by pesticides

The pesticide concentrations ($\mu\text{g kg}^{-1}$) measured in the sediment and straw collected at Jallaucourt and in the sediment and plants collected at Ollainville are presented as a function of time in Figure VI-4. At Jallaucourt, 30 pesticides were quantified in the 36 sediment samples; of which, 25 were also detected in the water. Twenty five pesticides were quantified in the 36 straw samples; of which, 22 were also detected in water. At Ollainville, 27 pesticides were measured in the 42 sediment samples; of which, 14 pesticides also detected in water. Twenty two pesticides were quantified in the 42 plant samples; of which, 12 were also detected in the water.

For Jallaucourt, the highest pesticide concentration ($261 \mu\text{g kg}^{-1}$ of isoproturon) was measured in the straw, on 05/11/12. At Ollainville, the highest pesticide concentration (152

$\mu\text{g kg}^{-1}$ of chlortoluron) was recorded in sediment, on 03/12/12. For these pesticides, the peak levels in the substrates were related to those measured in the water. Several pesticides, such as fenpropidine, napropamide, prochloraze and spiroxamine, were regularly detected ($> 50\%$ of samples) in the substrates at concentrations as high as $30\ \mu\text{g kg}^{-1}$, but were not detected in water. In addition, a number of molecules regularly found in water, such as boscalid and epoxiconazole, were also measured in the substrates at concentrations as high as $75\ \mu\text{g kg}^{-1}$.

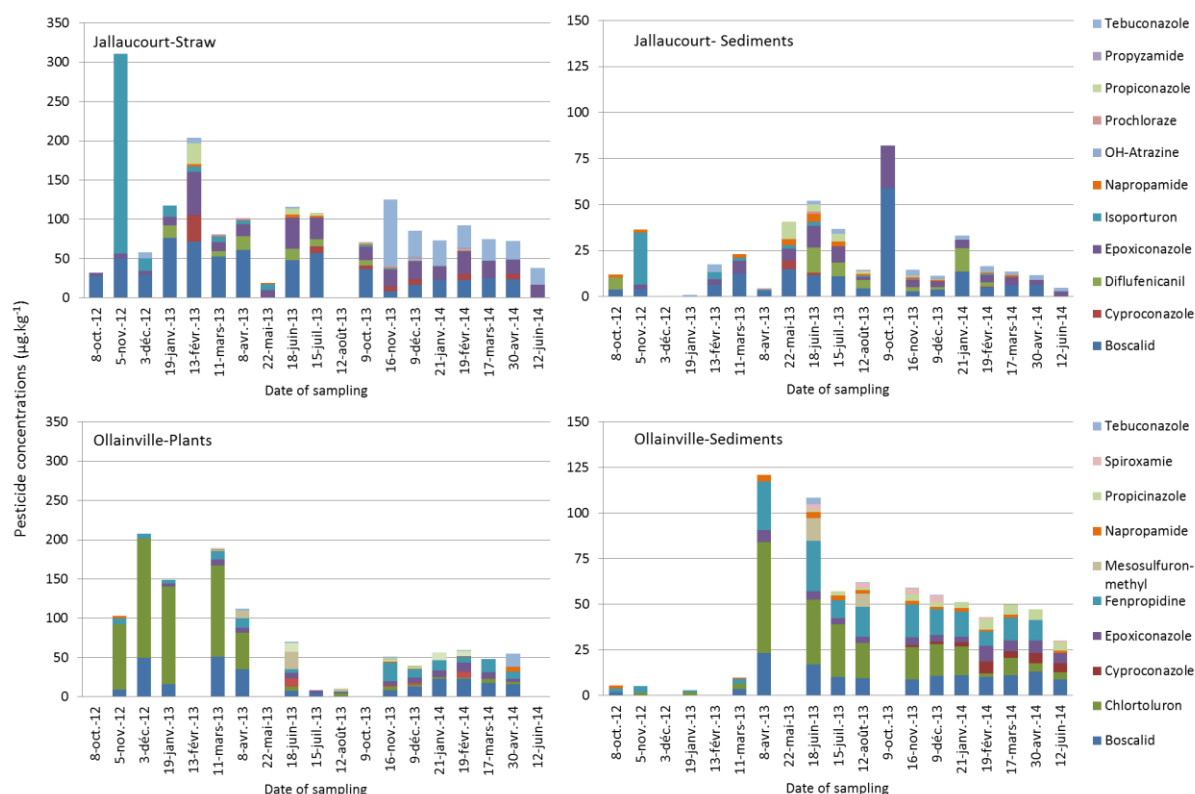


Figure VI-4: Pesticide concentrations ($\mu\text{g kg}^{-1}$) in straw and sediment at Jallaucourt and in plants and sediment at Ollainville.

4.4. Pollutant exportation and effectiveness of the CW

The physico-chemical properties, the amounts applied on the field, and the amounts and per cents (in % of the applied amounts) of the pesticides at the CW inlet, as well as the CW effectiveness for pesticide and nitrate removal are given in Table VI-2. The main pesticides corresponded to those quantified in at least 3 consecutive inlet samples and those for which at least 2 samples contained concentrations twice above the LOQ.

The cumulative nitrate exports measured at the CW inlet were $33.5\ \text{kg ha}^{-1}$ for both seasons at Jallaucourt and 52.3 and $64.2\ \text{kg ha}^{-1}$, respectively, for the 2012/2013 and 2013/2014 seasons at Ollainville. The fertilization applied on the two plots corresponded to the recommended doses in Lorraine (i.e., $184.5\ \text{kg ha}^{-1}$ at Jallaucourt and $99\ \text{kg ha}^{-1}$ at Ollainville for 2012/2013). No fertilizer was applied to the maize during 2013/2014. The CW

effectiveness ranged from 5.4 to 10.9 % at Jallaucourt and from 7.7 to 8.4 % at Ollainville. In addition, there were no observed seasonal variations in effectiveness.

The cumulative pesticide exports at the CWs inlet varied from 4.2 mg ha⁻¹ (propyzamide) to 131 mg ha⁻¹ (propoxycarbazone-Na) in 2012/2013 and from 7.7 mg ha⁻¹ (propoxycarbazone-Na) to 36.3 mg ha⁻¹ (OH-atrazine) in 2013/2014 for Jallaucourt. For Ollainville, the cumulative pesticide exports ranged from 41.0 mg ha⁻¹ (OH-atrazine) to 2,286 mg ha⁻¹ (chlortoluron) and from 10.5 mg ha⁻¹ (2,4-MCPA) to 797 mg ha⁻¹ (glyphosate), respectively, for 2012/2013 and 2013/2014. For both CWs, the pesticide exports accounted for 0.001 % (propyzamide) to 0.66 % (propoxycarbazone-Na) of applied amounts at Jallaucourt and from 0.002 % (2,4-MCPA) to 1.42 % (mesosulfuron-methyl) of the amounts applied at Ollainville.

For the individual pesticides, the CWs effectiveness varied from -67.0 % (2,4-MCPA) to 100 % (propyzamide) at Jallaucourt and from -619 % (2,4-MCPA) to 9.9 % (metsulfuron-methyl) at Ollainville for the 2012/2013 season. In 2013/2014, the CW effectiveness ranged from -60.2 % (propoxycarbazone-Na) to 33.1 % (boscalid) at Jallaucourt and from -37.2 % (glyphosate) to 100 % (2,4-MCPA) at Ollainville. Thus, the observed effectiveness was greater in 2013/2014 (-60.2 to 100 %) than in 2012/2013 (-619 to 100 %). However, the mass of pesticides exported in drainage was greater in 2012/2013 (557 and 3,396 mg ha⁻¹) than in 2013/2014 (54.4 and 1,825 mg ha⁻¹) for Jallaucourt and Ollainville, respectively.

Table VI-2: Main characteristics of monitored pesticides and their limits of quantification using SPE-HPLC-MS/MS.

	Applied date	Amount Applied (<i>g.ha</i> ⁻¹)	Pesticide properties ^a				2012/13			2013/14		
			K _{oc} (<i>mL g</i> ⁻¹)	DT ₅₀ field (<i>days</i>)	Water solubility (<i>mg L</i> ⁻¹)	LQ (<i>ng L</i> ⁻¹)	Inlet (<i>mg ha</i> ⁻¹)	Export (% <i>applied</i>)	Efficiency (%)	Inlet (<i>mg ha</i> ⁻¹)	Export (% <i>applied</i>)	Efficiency (%)
Jallaucourt												
Nitrate		184.5 kg.ha ⁻¹					33.5 kg.ha ⁻¹	18.2	10.9	33.5 kg.ha ⁻¹		5.4
Propyzamide (H)	18/11/11	716	840	56	9	10	4.2	0.001	100			
Boscalid (F)	05/05/12	124	772	118	4.6	4	46.0	0.04	0.3	10.4	0.01	33.1
Diflufenicanil (H)	25/10/12	20	1,996	315	0.05	10	4.4	0.02	45.5			
Isoproturon (H)	25/10/12	750	122	23	70.2	4	60.0	0.01	-26.4			
Mesosulfuron-methyl (H)	16/04/13	9	92	78	483	10	26.2	0.29	-2.9			
Metsulfuron-methyl (H-M)	n.a.		39.5	10	2,790	4	10.1	n.a.	25.6			
Clopyralid (H)	24/04/13	24	5	11	143,000	100	54.6	0.23	3.9			
Cyproconazole (F)	24/04/13	35	364	129	93	4	49.5	0.14	14.7			
2,4-MCPA (H)	24/04/13	240	74	25	29,390	10	95.7	0.04	-67.0			
Propiconazole (F)	24/04/13	44	1,086	214	150	4	16.8	0.04	28.0			
Propoxycarbazone-Na (H)	16/04/13	20	28.8	23	42,000	20	131.0	0.66	11.2	7.7	0.04	-60.2
Epoxiconazole (F)	16/05/13	31	1,073	120	7.1	4	17.5	0.06	2.9			
OH-Atrazine (M)			n.a.	164	5.9	20	41.0		21.1	36.3		10.2
Ollainville												
Nitrate		99 kg.ha ⁻¹					52.3 kg.ha ⁻¹	52.8	8.4	64.2 kg.ha ⁻¹		7.7
Boscalid (F)	05/05/12	170	772	118	4.6	4	76.7	0.05	-12.1	97.5	0.06	-2.5
Chlortoluron (H)	08/10/12	1,680	196	34	74	4	2,286	0.14	-96.1	143	0.01	20.4
Mesosulfuron-methyl (H)	07/03/13	7	92	78	483	10	99.3	1.42	-8.6			
Metsulfuron-methyl (H-M)	n.a.		39.5	10	2,790	4	47.8	n.a.	9.9			
Clopyralid (H)	27/05/13	52	5	11	143,000	100	441.9	0.85	-35.5			
Cyproconazole (F)	27/05/13	60	364	129	93	4	138.3	0.23	1.9	120.9	0.20	-5.4
2,4-MCPA (H)	27/05/13	518	74	25	29,390	10	206.2	0.04	-618.5	10.5	0.002	100
Propiconazole (F)	27/05/13	74	1,086	214	150	4	59.1	0.08	4.0			
Glyphosate (H)	09/10/13	997	1,435	12	10,500	100				796.7	0.08	-37.2
AMPA (M)			2,002	151	n.a.	100				662.4	0.07	-14.1
Oh-Atrazine (M)			n.a.	164	5.9	20	41.0		-1.7	67.1		-3.1
H : Herbicide ; F : Fungicide ; M : Metabolite ; ^a : PPDB (University of Hertfordshire, 2013) ; n.a. : no available												

H : Herbicide ; F : Fungicide ; M : Metabolite ; ^a : PPDB (University of Hertfordshire, 2013) ; n.a. : no available

5. Discussion

5.1. Rainfall and drainage

During the drainage season, the 30-yr rainfall (1981-2010) is 516 mm for Jallaucourt and 627.3 mm for Ollainville, regularly distributed between months. Thus, the 2012/2013 drainage season was relatively wet (606 mm at Jallaucourt and 746 mm at Ollainville), whereas the 2013/2014 drainage season was very dry (421 mm at Jallaucourt and 547 mm at Ollainville). The 2012/2013 cumulative drained volumes were in agreement with those previously observed in Lorraine, varying from 117.0 to 202.0 mm for 515 and 815 mm of rainfall for two seasons (Dousset et al., 2004). In contrast, the 2013/2014 cumulative drained volumes were greater than the previously reported values. Indeed, over 75 % of the cumulative drained volume was recovered from October to January compared to less than 60 % in 2012/2013. This considerable amount of drainage is explained by the high rainfall observed from October to January (283.9 mm at Jallaucourt and 386.7 mm at Ollainville) and is associated with the low evapotranspiration (ETP; 65.6 mm at Jallaucourt and 58.5 at Ollainville) measured during this period and the presence of a bare soil during this period. In addition, at Jallaucourt, the ploughing of the meadow upstream of the drained plot on >10 % slopes in the fall of 2013 might have generated important runoff events, subsequently increasing the drained volumes.

5.2. Drainage pollutant exportations

For both seasons, the cumulative nitrate exports (33.5 to 64.2 kg ha⁻¹) were in agreement with those of previous studies (5 to 60 kg ha⁻¹; Jaynes et al., 2001; Kanwar, 2006; Tiemeyer et al., 2006). For both CWs, the high concentrations observed at the beginning of the 2012/2013 season can be explained by the poor yield of rape (2011/2012 season) and the amount of residual nitrogen in the soil at the beginning of autumn. In addition, the concentration did not increase after the spring application. In 2012/2013, the high cumulative export (Table VI-1) associated with the low nitrate concentrations could be explained by the high cumulative drainage at the beginning of season.

The cumulative pesticide exports were in agreement with those of previous studies (Accinelli et al., 2003; Dousset et al., 2004; Novak et al., 2001) (Table VI-2), ranging from 0.001 to 1.42 %. For both CWs, the highest exports (clopyralid, cyproconazole, mesosulfuron-methyl, propoxycarbazone-Na) and the highest concentrations (2,4-MCPA, chlortoluron, isoproturon) were detected less than one month after treatments. Indeed, high pesticide exports and high peak concentrations were observed when the length of time of the

interval between the treatment and the first rainfall that causes drainage is short (e.g., $180 \mu\text{g L}^{-1}$ for bentazone 12 days after application) (Accinelli et al., 2002; Júnior et al., 2004; Kjær et al., 2011). In addition, these pesticides with high solubilities (72 and $143,000 \text{ mg L}^{-1}$), low K_{oc} values (5 - 364 mL g^{-1}) and applied at high doses (240 - $1,680 \text{ g ha}^{-1}$) (Table VI-2), have few interactions with the soil, and were rapidly transported by drainage water (Accinelli et al., 2003; Carter, 2000). In contrast, pesticides such as bromoxynil, cloquintocet-mexyl and pendimethalin, with low solubilities (0.03 - 0.29 mg L^{-1}) and high K_{oc} values (639 - $17,851 \text{ mL g}^{-1}$), were never detected in drainage water even though they have been applied in the field. Furthermore, the lower drainage water contamination in 2013/2014 (Figure VI-3) can be explained by the lower rainfall in the spring of 2014 and the lack of treatment in autumn 2013 because of the sowing of a maize crop in the spring. Indeed, the regularly measured pesticides were applied in 2012/2013 (2,4-MCPA chlortoluron, cyproconazole or propoxycarbazone-Na). Nevertheless, the pesticides applied to maize were detected in the CW water during the fall of 2014.

5.3. Efficiency of constructed wetlands

For both seasons, the effectiveness measured for nitrate was constant and relatively low (5.4 to 10.9%) compared to those previously reported (27 to 52%) (Jordan et al., 2003; Kovacic et al., 2000; Lizotte et al., 2014). The better effectiveness reported in other studies might be explained by the larger size of their CWs and, thus, longer WRTs. Consequently, for our CWs with a short WRTs, the amounts of nitrate uptake by plants and loss via denitrification were likely limited as previously demonstrated (Jordan et al., 2003). The short WRTs could also explain the lack of seasonal variation.

A wide range of effectiveness was obtained amongst individual pesticides in both CWs (Table VI-2), which is in agreement with previous studies (Blankenberg et al., 2006; Maillard and Imfeld, 2014; Passeport et al., 2013). The negative values correspond to a greater outlet pesticide flow compared to that at the inlet of the CWs. The highest negative values were measured for pesticides with high solubilities, such as 2,4-MCPA, chlortoluron, isoproturon, mesosulfuron-methyl and glyphosate and its metabolite AMPA (Table VI-2). The detection of these molecules was recorded when heavy rains occurred between the field treatments and water samplings (Figure VI-2). For instance, an isoproturon peak occurred on 05/11/12 at Jallaucourt, 12 days after treatment and 57.6 mm of cumulative rainfall (during 5 days). Similarly, at Ollainville, a peak of 2,4-MCPA was recorded on 03/06/13, 7 days after treatment and 13.9 mm of rainfall. These negative values of efficiency for pesticides detected

at high concentrations in the CWs outlets less than one month after treatment could be attributed to contributions from runoff. These molecules have also been measured at very high concentrations in substrates ($254.1 \mu\text{g kg}^{-1}$ in straw for isoproturon) after measuring these pesticides in drainage waters (Figure VI-4). These results can be explained by pesticide retention in substrates, especially in straw that has a high sorption capacity (Vallée et al., 2014). However, a rapid decrease in the isoproturon concentrations of substrates was observed, likely as a result of their remobilisation into water (Passeport et al., 2011a; Vallée et al., 2014) or their degradation (Budd et al., 2011; Passeport et al., 2011b).

The CW was characterized by low negative effectiveness values for pesticides such as boscalid, epoxiconazole, propiconazole and cyproconazole (Table VI-2), and the concentrations of these pesticides were relatively stable over time in water. Furthermore, their cumulative exports (mg ha^{-1}) were lower than those of the pesticide detected soon after treatment (Table VI-2). In addition, these were also detected in the CW substrates (Figure VI-4) during both drainage seasons. Therefore, these low negative values are likely explained by the remobilisation of pesticides previously accumulated in CW substrates towards water; a preliminary study has demonstrated the ability of boscalid to easily desorb from substrates (Vallée et al., 2014). The remobilization of metalaxyl (-11 %), cyproconazole (-32 %) and fludioxinil (-1,266 %) from CW sediments towards water was also notable (Blankenberg et al., 2006; Maillard and Imfeld, 2014; Passeport et al., 2013). Finally, pesticides applied in previous years, such as napropamide, prochloraz and spiroxamine, were detected in sediments but not in water samples in accordance with their high affinity for sediment (K_{foc} : 1,232 and $3,724 \text{ mg}^{1-n} \text{ L}^n \text{ kg}^{-1}$) and low capacity of desorption, which limit their remobilisation, as previously reported for prochloraz (Vallée et al., 2014).

The effectiveness of the Jallaucourt CW was 3.9 % for clopyralid and 11.2 % for propoxycarbazone-Na, applied in spring 2013. For these pesticides, which have high solubilities ($2,790$ and $143,000 \text{ mg L}^{-1}$), low K_{oc} values (5 and 28.8 mg L^{-1}) and low DT_{50} values (11 to 23 days), the effectiveness of the CWs cannot be attributed to storage in CWs because they were not detected in substrates. Their low half-life suggests rapid degradation in CWs favoured by high temperatures and the long WRTs observed in spring 2013 (Figure VI-2). These results are in accordance with those of a previous study (Maillard and Imfeld, 2014). For the same period, similar results were also observed for metsulfuron-methyl (DT_{50} : 10 days; K_{oc} : 39.5 mL g^{-1} ; solubility $2,790 \text{ mg L}^{-1}$), effectiveness of 25.6 % and 9.9 %, respectively, for the Jallaucourt and Ollainville CWs. This herbicide was not applied on the

field but metsulfuron-methyl is one of the metabolites of iodosulfuron-methyl, with a DT_{50} of 8 days. Indeed, iodosulfuron-methyl was applied on 16/04/2013 at Jallaucourt (280 g ha⁻¹) and on 07/03/13 at Ollainville (230 g ha⁻¹), suggesting its rapid degradation to metsulfuron-methyl in soils.

Otherwise, the CWs were characterized by a positive effectiveness (4 to 100 %) for pesticides such as cyproconazole, diflufenican, propyzamide and propiconazole with low solubilities (4-10 mg L⁻¹) and K_{oc} values (364-1,996 mL g⁻¹) and a high persistence (DT_{50} : 56-315 days) (Table VI-2). These pesticides were quantified after treatment at the water inlet and in the substrates of the CWs, likely as a result of their retention in the substrates.

The higher CWs effectiveness in 2013/2014 than in 2012/2013 might be explained by the lower drainage exports (Table VI-1), in accordance with the low rainfall in the spring of 2014 (137 mm at Jallaucourt and 161 mm at Ollainville) and the lack of pesticide treatment in autumn 2013. Indeed, negative effectiveness values were only reported for glyphosate and AMPA of Jallaucourt as a result of large drainage events, after a treatment in autumn 2013. The Ollainville CW exhibited negative effectiveness values for 2,4-MCPA and chlortoluron in 2012/2013, likely as a result of the runoff contributions in 2013/2014.

5.4. Environmental and agricultural implications

These small wetlands (100 to 400 m²) installed in the grass strips are effective in minimizing nitrate and pesticide concentrations of surface waters. The CWs effectiveness is promoted by low pesticide mobility and persistence. In addition, a longer WRT improves the effectiveness of a CW by allowing pesticide to achieve the equilibrium time necessary for pesticide adsorption. Hence, the WRT has to be optimized by the installation of plants or weir (straw) to increase pesticide retention and degradation.

Thus, increasing the number of these small, inexpensive and low-maintenance devices in the agricultural landscape can reduce the level of water pollution whilst preserving the extent of cultivated land. However, the effectiveness of these wetlands is limited for pesticides with low K_{oc} values and long DT_{50} values; thus, their installation must not call into question reductions in the use of pesticides. In addition, large runoff events may also compromise the effectiveness of a CW, and in that case, increasing the area of grass strips may be considered, at least around the CW.

Acknowledgements

This research received financial support from the Agence de l'Eau Rhin-Meuse and the Zone Atelier Moselle. The authors thank X. Dauchy, C. Hollard and L. Pasquini (LHN, ANSES), D. Billet and G. Kitzinger (LIEC) for helpful laboratory assistance, the farmers for field access, and the technicians of “Chambre départementale d'Agriculture” for their sampling. The authors also thank Météo-France for access to weather data.

6. References

- Accinelli, C., Mallegni, R., Vicari, A., 2003. Herbicide losses in subsurface drainage water from a wheat field. *Ital J Agron* 7, 33–40.
- Accinelli, C., Vicari, A., Pisa, P.R., Catizone, P., 2002. Losses of atrazine, metolachlor, prosulfuron and triasulfuron in subsurface drain water. I. Field results. *Agronomie* 22, 399–411.
- Blankenberg, A.G.B., Braskerud, B., Haarstad, K., 2006. Pesticide retention in two small constructed wetlands: treating non-point source pollution from agriculture runoff. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 86, 225–231.
- Brown, C.D., Dubus, I.G., Fogg, P., Spirlet, M., Gustin, C., 2004. Exposure to sulfosulfuron in agricultural drainage ditches: field monitoring and scenario-based modelling. *Pest Manag. Sci.* 60, 765–776.
- Budd, R., O'geen, A., Goh, K.S., Bondarenko, S., Gan, J., 2011. Removal mechanisms and fate of insecticides in constructed wetlands. *Chemosphere* 83, 1581–1587.
- Carter, A.D., 2000. Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. *WEED Res.-Oxf.* 40, 113–122.
- DGS direction générale de la santé (2012) Abandon de captages utilisés pour la production d'eau destinée à la consommation humaine. Bilan Février 2012. 22 p. <http://www.sante.gouv.fr>.
- Dousset, S., Babut, M., Andreux, F., Schiavon, M., 2004. Alachlor and bentazone losses from subsurface drainage of two soils. *J. Environ. Qual.* 33, 294–301.
- FAO, 2006. World reference base for soil resources. A framework for international classification, correlation and communication. *World Soils Resources Reports* 103, p 1-195.
- Hunt, J., Anderson, B., Phillips, B., Tjeerdema, R., Largay, B., Beretti, M., Bern, A., 2008. Use of toxicity identification evaluations to determine the pesticide mitigation effectiveness of on-farm vegetated treatment systems. *Environ. Pollut.* 156, 348–358.
- Jaynes, D.B., Colvin, T.S., Karlen, D.L., Cambardella, C.A., Meek, D.W., 2001. Nitrate Loss in Subsurface Drainage as Affected by Nitrogen Fertilizer Rate. *J. Env. Qual* 30, 1305–1314.
- JOCE, 2000, n.d. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy, L337: 1-73.

- JOCE, 2006, n.d. Directive 2006/118/EC of the European Parliament and the council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration.
- Jordan, T.E., Whigham, D.F., Hofmockel, K.H., Pittek, M.A., 2003. Nutrient and sediment removal by a restored wetland receiving agricultural runoff. *J. Environ. Qual.* 32, 1534–1547.
- Júnior, R.P.S., Smelt, J.H., Boesten, J.J.T.I., Hendriks, R.F.A., van der Zee, S.E., 2004. Preferential flow of bromide, bentazon, and imidacloprid in a Dutch clay soil. *J. Environ. Qual.* 33, 1473–1486.
- Kanwar, R.S., 2006. Effects of cropping systems on NO₃-N losses to tile drain. *JAWRA J. Am. Water Resour. Assoc.* 42, 1493–1501.
- Kjær, J., Ernstsén, 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.
- Kovacic, D.A., David, M.B., Gentry, L.E., Starks, K.M., Cooke, R.A., 2000. Effectiveness of constructed wetlands in reducing nitrogen and phosphorus export from agricultural tile drainage. *J. Environ. Qual.* 29, 1262–1274.
- Lizotte, R.E., Locke, M.A., Testa, S., 2014. Influence of varying nutrient and pesticide mixtures on abatement efficiency using a vegetated free water surface constructed wetland mesocosm. *Chem. Ecol.* 30, 280–294.
- Maillard, E., Imfeld, G., 2014. Pesticide Mass Budget in a Stormwater Wetland. *Environ. Sci. Technol.* 48, 8603–8611.
- Novak, S.M., Portal, J.M., Schiavon, M., 2001. Effects of soil type upon metolachlor losses in subsurface drainage. *Chemosphere* 42, 235–244.
- Passeport, E., Benoit, P., Bergheaud, V., Coquet, Y., Tournebize, J., 2011a. Selected pesticides adsorption and desorption in substrates from artificial wetland and forest buffer. *Environ. Toxicol. Chem.* 30, 1669–1676.
- Passeport, E., Benoit, P., Bergheaud, V., Coquet, Y., Tournebize, J., 2011b. Epoxiconazole degradation from artificial wetland and forest buffer substrates under flooded conditions. *Chem. Eng. J.* 173, 760–765.
- 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.
- Recensement Agricole (2010) Tableaux départementaux Lorraine: Drainage, Irrigation. <http://www.draaf.lorraine.agriculture.gouv.fr>.
- Riise, G., Lundekvam, H., Wu, Q.L., Haugen, L.E., Mulder, J., 2004. Loss of pesticides from agricultural fields in SE Norway—runoff through surface and drainage water. *Environ. Geochem. Health* 26, 269–276.

- Rose, M.T., Sanchez-Bayo, F., Crossan, A.N., Kennedy, I.R., 2006. Pesticide removal from cotton farm tailwater by a pilot-scale ponded wetland. *Chemosphere* 63, 1849–1858.
- Schiavon, M., Jacquin, F., 1973. Etude de la présence d’atrazine dans les eaux de drainage. Presented at the Journées d’étude sur les Herbicides, COLUMA, Versailles 13-14 décembre 1973, pp. 35–43.
- Schulz, R., Peall, S.K.C., 2001. Effectiveness of a constructed wetland for retention of nonpoint-source pesticide pollution in the Lourens River catchment, South Africa. *Environ. Sci. Technol.* 35, 422–426.
- SOeS service de l'observation et des statistiques (2013) Contamination des cours d’eau par les pesticides en 2011. n°436, juillet 2013, 7p. <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr>.
- Tiemeyer, B., Kahle, P., Lennartz, B., 2006. Nutrient losses from artificially drained catchments in North-Eastern Germany at different scales. *Agric. Water Manag.* 85, 47–57.
- Tournebize, J., Passeport, E., Chaumont, C., Fesneau, C., Guenne, A., Vincent, B., 2013. Pesticide decontamination of surface waters as a wetland ecosystem service in agricultural landscapes. *Ecol. Eng.* 56, 51–59.
- University of Hertfordshire (2013) The Pesticide Properties DataBase (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire, 2006-2013.
- Vallée, R., Dousset, S., Billet, D., 2015. Influence of substrate water saturation on pesticide dissipation in constructed wetlands. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1–11.
- 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. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 4895–4905.

Conclusion générale

1. Rappel de la problématique

La contamination des eaux de surface par les eaux de drainage agricole a été montrée dans le **Chapitre 1** et les ZTHA sont souvent proposées pour réduire cette contamination. Leur utilisation à l'exutoire de petits bassins versants ou d'îlots de parcelles a largement été étudiée (Rose et al. 2006 ; budd et al. 2009 ; Passeport et al. 2013 ; Tournebize et al. 2013 ; Maillard et Imfeld 2014). Ces auteurs rapportent un effet bénéfique sur la qualité de l'eau de drainage ou de ruissellement atteignant les eaux de surface. Cependant, les ouvrages de grande taille (supérieurs à plusieurs centaines de mètres carrés) empiètent généralement sur la SAU. De plus, ces ZTHA sont coûteuses car fortement ouvragées et nécessitent parfois une maintenance importante. Ces critères les rendent peu propices à leur multiplication dans le paysage agricole et surtout peu acceptables auprès des agriculteurs. En complément d'une réduction des pratiques phytosanitaires, les acteurs régionaux de l'agriculture, de la gestion de l'eau, ainsi que différentes entités de recherche, se sont associés pour mettre en place et évaluer l'efficacité de dispositifs de filtration des eaux de drainage installés à l'échelle de la parcelle. Les dispositifs proposés doivent donc être *i*) non concurrentiels de la SAU, *ii*) autonomes, afin de nécessiter peu d'entretien, *iii*) peu coûteux et *iv*) individuels, afin de sensibiliser et responsabiliser les agriculteurs.

2. Questionnement et démarche scientifique

Le choix a été fait d'implanter des zones tampons humides expérimentales de petite taille, rustiques et autonomes dans les bandes enherbées ou dans des zones non productives à l'échelle de la parcelle. Afin de pouvoir préconiser ces ZTHA, il s'agissait d'évaluer leur efficacité et de comprendre leur fonctionnement.

Pour répondre à ces interrogations, 9 dispositifs expérimentaux de taille et de morphologie différente ont été mis place en Lorraine et leur efficacité est évaluée depuis l'automne 2010. Au sein de ces ZTHA, les flux de pesticides et de nitrates sont mesurés sur des intervalles de 15 jours. Afin de mieux comprendre le fonctionnement de ces dispositifs, deux d'entre eux ont fait l'objet d'un suivi approfondi dans le cadre de cette thèse. Pour une mare et un fossé avec une botte de paille en son milieu, les flux de pesticides et de nitrates ont été évalués hebdomadairement. De plus, des prélèvements de sédiments, paille et végétaux ont été réalisés mensuellement pour suivre les teneurs en pesticides dans ces matrices. En parallèle, différents protocoles expérimentaux ont été mis en place au laboratoire, à différentes échelles, afin d'évaluer l'importance de certains processus et facteurs jouant sur leur efficacité. Des études de sorption et de dégradation ont été réalisées en « batch ». Ensuite,

une étude en bacs pilotes a été mise en place afin d'évaluer l'importance de ces processus et du temps de résidence de l'eau sur l'efficacité des dispositifs. L'ensemble de ces expérimentations avait pour objectif de comprendre les résultats obtenus au terrain.

3. Synthèse des résultats

Quelle est l'influence des conditions agropédoclimatiques sur la qualité des eaux de drainage ?

Les deux saisons de drainage suivies au cours de cette étude ont présenté des conditions agropédoclimatiques très contrastées. En effet, la saison de drainage 2012/2013 a été relativement pluvieuse alors que la saison 2013/2014 a été très pluvieuse à l'automne et très sèche au printemps. De plus, l'installation d'un blé en 2012/2013 et celle d'un maïs en 2013/2014 a engendré des itinéraires techniques très différents.

Les importantes concentrations et exportations de nitrates observées lors du début de l'automne 2012/2013 ont été expliquées par d'importants reliquats d'azote présent dans les sols, en lien avec les faibles rendements du colza, récolté l'été 2012. Par la suite, les exportations de nitrates ont semblé peu influencées par les fertilisants apportés (qui ont respecté les doses recommandées, allant de 99 à 184 kg.ha⁻¹). En effet, les résultats obtenus ont montré des exportations s'échelonnant de 33 à 64 kg.ha⁻¹ pour des apports de nitrates sur les parcelles.

Les quantités de pesticides exportées lors de la saison 2012/2013 ont été plus importantes que celles de la saison 2013/2014, s'échelonnant respectivement de 4,2 à 2286 mg.ha⁻¹ et de 7,7 à 797 mg.ha⁻¹. Toutefois, les traitements phytosanitaires appliqués sur le maïs (saison 2013/2014) ont été réalisés au cours d'une période sèche et les molécules retrouvées lors de cette saison ont été majoritairement celles appliquées lors des saisons précédentes. Par ailleurs, les molécules détectées dans les eaux de drainage se sont comportées différemment, en lien avec les pratiques phytosanitaires et la pluviométrie. Des molécules telles que le 2,4-MCPA, le chlortoluron ou encore l'isoproturon arrivent en « flash » à la suite d'un traitement phytosanitaire sur la parcelle. C'est dans ces conditions que les concentrations les plus importantes ont été observées (jusqu'à 23,8 µg.L⁻¹ pour le 2,4-MCPA), puis les concentrations de ces molécules diminuent avec le temps. D'autres molécules telles que le boscalide ou l'OH-atrazine ont été détectées dans les eaux de drainage en « continu » à des concentrations plus stables et moins importantes comprises entre 0,05 et 0,1 µg.L⁻¹. Pour ces molécules persistantes dans l'environnement, les exportations observées témoignent des pratiques phytosanitaires passées. Il faut noter que certaines molécules

peuvent arriver en « continu » lors d'une saison après avoir présenté une dynamique en « flash » la ou les années précédentes, comme le 2,4-MCPA ou le chlortoluron.

Quelle est l'efficacité des ZTHA et quels sont les processus mis en jeu dans le fonctionnement des dispositifs ?

Pour les nitrates, les efficacités observées se sont montrées stables et similaires pour les deux ZTHA, s'échelonnant de 5,4 et 10,9 %. De plus, aucune variation saisonnière n'a pu être observée.

Pour les pesticides, les efficacités mesurées au cours des deux saisons de drainage suivies pour les dispositifs de Jallaucourt et d'Ollainville ont montré une forte variabilité (-618,5 à 100 %). Pour l'ensemble des molécules, quatre grands types de comportement ont été identifiés au sein des ZTHA, en lien avec leurs propriétés physico-chimiques.

- Les valeurs d'efficacité proche de 0 %

Ce type de comportement a été observé pour des molécules telles que le boscalide, le cyproconazole (2013/2014), l'époxiconazole ou l'OH-atrazine. Ces molécules, qui arrivent sous forme dissoute en « continu » dans les dispositifs, témoignent des pratiques phytosanitaires passées. Il est très probable que ces molécules arrivent également sous forme particulaire, adsorbées sur les MES, puisqu'elles ont été très largement retrouvées dans les différentes matrices (sédiment et paille). A l'instar du boscalide, étudié au laboratoire, les faibles efficacités (positives ou négatives) des ZTHA observées pour ces molécules sont probablement dues à la succession de processus d'adsorption puis de désorption. Le boscalide a montré des coefficients de sorption importants prouvant sa capacité à se lier aux matrices mais les isothermes de désorption réalisées à la suite ont montré de fortes capacités de désorption (jusqu'à 95,1 % pour la paille). Ces résultats ont été confirmés par l'étude réalisée en bac pilote. Au cours de cette expérience, les exportations importantes lors des phases de « décharge » ont mis en avant cette capacité de désorption. Ces observations ont donc montré l'importance des processus de remobilisation sur le devenir du boscalide dans l'environnement.

- Les importantes valeurs négatives d'efficacité

Ce type de comportement a été observé pour des molécules faiblement adsorbées sur les matrices environnementales telles que le 2,4-MCPA, le chlortoluron, le cyproconazole et l'isoproturon en 2012/2013, pour le glyphosate et l'AMPA en 2013/2014. Ces molécules, détectées en « flash » à de fortes concentrations, ont montré les exportations cumulées les plus

importantes ainsi que les concentrations les plus fortes, pouvant atteindre plus de 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Ces molécules ne pouvant pas être « produites » entre l'entrée et la sortie des dispositifs, l'hypothèse d'une contamination par des eaux de ruissellement atteignant les dispositifs a été émise. Cette hypothèse est confortée par *i*) l'intervalle de temps court entre l'application et les fortes pluies qui ont suivi la première détection de ces molécules en entrée des dispositifs, *ii*) la faible affinité de ces molécules pour les matrices environnementales. De plus, plus de 70 % de la quantité de matière exportée en sortie des dispositifs ont été mesurés lors du premier prélèvement hebdomadaire qui a suivi la détection de ces molécules. Il est important de souligner que cet aspect est peu « maîtrisable » par les agriculteurs et les leviers pour réduire la contamination des dispositifs par les eaux de ruissellement sont limités, en dehors d'une baisse importante des apports sur les parcelles.

- Les valeurs positives d'efficacité liées aux processus de rétention

Ce type de comportement a été observé pour des molécules telles que le cyproconazole, le diflufenicanil, le propiconazole ou encore le propyzamide qui présentent de fortes affinités pour les matrices environnementales et de faibles solubilités. Dans le mois suivant les traitements phytosanitaires, ces molécules ont été détectées dans les dispositifs à des concentrations relativement importantes (plusieurs centaines de ng.L^{-1}) puis ont diminué rapidement. De plus, ces molécules ont été largement détectées dans les différentes matrices. Au laboratoire, ce type de comportement a été observé pour le prochloraze. Cette molécule a montré de fortes capacités à s'adsorber et de faibles capacités de désorption par la suite. Ces résultats ont été confirmés lors de l'étude en bacs pilotes où le prochloraze a présenté des abattements pouvant atteindre 100 % des quantités apportées. A une moindre échelle, le tébuconazole a présenté des comportements similaires. Au terrain, ces molécules (non appliquées au cours des saisons suivies) n'ont pas été détectées dans les eaux mais ont été mesurées dans quelques matrices. Toutefois, pour ces molécules fortement immobilisées, une accumulation est possible dans les dispositifs. Lors des études de dissipation et en bacs pilotes, ces deux molécules ont montré des temps de demi-vie relativement importants. Au terrain, cette accumulation a pu être observée pour le cyproconazole dans les sédiments d'Ollainville.

- Les valeurs positives d'efficacité liées aux processus de dégradation

Ce type de comportement a été observé pour des molécules présentant de faibles affinités avec les matrices environnementales et peu persistantes comme le 2,4-MCPA, le

clopyralid, le mésosulfuron-méthyl ou le propoxycarbazone-Na. Ces molécules ont été détectées à des teneurs pouvant être importantes (jusqu'à 800 ng.L^{-1}) dans le mois suivant un traitement phytosanitaire. Enfin, seuls quelques échantillons de matrices ont montré de faibles contaminations pour ces molécules. Au laboratoire, des résultats similaires ont été obtenus pour le 2,4-MCPA. Cette molécule a montré les coefficients d'adsorption parmi les plus faibles des pesticides étudiés. Par contre, le 2,4-MCPA présente des vitesses de dissipation les plus rapides lors de l'étude en « batch ». Ces tendances n'ont pas pu être vérifiées dans l'étude en bacs pilotes suite à des difficultés analytiques. Au terrain, ce type de comportement a été observé essentiellement au printemps, lorsque les températures et le temps de résidence de l'eau augmentent.

4. Apport du travail mené et perspectives

En complément de ce travail, la prise en compte des pesticides transportés par les MES permettrait d'approfondir les connaissances sur le fonctionnement de ces ZTHA. Pour les événements de drainage en « flash », une métrologie plus précise (échantillon composite à la journée, par exemple) permettrait d'affiner la mesure des flux de pesticides et ainsi de mieux appréhender le fonctionnement des ZTHA lors de ces épisodes. Néanmoins, les travaux réalisés au cours de cette thèse prouvent l'efficacité de ce type de zones humides installées dans les bandes enherbées à l'échelle de la parcelle agricole. Par conséquent, les résultats obtenus sont suffisants pour préconiser la multiplication de ces ouvrages dans le paysage agricole, à l'échelle de la parcelle, afin de réduire la contamination des eaux de surface par les eaux de drainage. Les résultats, ainsi que le retour sur expérience de ces trois années, permettent aussi de formuler quelques recommandations pour l'installation de nouveaux dispositifs :

- Limiter les voies de contamination par les eaux de ruissellement

Les résultats obtenus ont montré une contamination des dispositifs par les eaux de ruissellement lors d'épisodes pluvieux intenses à la suite de traitements phytosanitaires. Afin de limiter ces entrées d'eau et de pesticides, il est nécessaire d'installer les ZTHA dans les zones les moins sujettes aux ruissellements. L'emplacement des ZTHA est imposé par les conditions de terrain (sortie du collecteur de drains, zone non cultivée, espace disponible,...), qui se situe généralement dans les zones les plus sensibles au ruissellement (bas de pente, proximité du cours d'eau,...). Dans ces conditions, il est possible d'envisager de orienter les eaux de ruissellement vers la bande enherbée à l'aval du dispositif, à l'aide de petits chenaux

ou digues. Une extension de la bande enherbée peut également être envisagée à proximité de la ZTHA, avec l'accord de l'agriculteur. Enfin, il est essentiel de sensibiliser les agriculteurs à cette problématique afin qu'ils puissent adapter leurs pratiques phytosanitaires (choix des molécules, prévisions météorologiques,...).

- Optimiser le temps de résidence et la vitesse de l'eau dans les dispositifs et favoriser l'installation d'une végétation dense

L'augmentation du temps de résidence de l'eau permet d'optimiser les processus de remédiation (rétention et dégradation) dans les dispositifs comme l'a montré l'étude en bacs pilotes. Ces résultats ont été confirmés au terrain par les réductions de flux observées pour les molécules fortement adsorbées ou peu persistantes. L'utilisation de seuils en terre ou en bois installés perpendiculairement au sens d'écoulement de l'eau permettrait d'optimiser les temps de résidence de l'eau dans les dispositifs. Le développement d'une végétation dense et une morphologie méandreuse permettraient également de limiter la vitesse de l'eau dans les dispositifs ce qui aurait pour conséquence de favoriser les processus de sédimentation.

De plus, les végétaux peuvent participer directement à l'efficacité des dispositifs vis-à-vis des nitrates et des pesticides par adsorption ou absorption. En effet, au terrain de fortes concentrations en pesticides ont pu être retrouvées dans les végétaux, pouvant atteindre près de $250 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pour une molécule. Le suivi floristique réalisé sur 3 ans (2012 à 2014) a montré une végétalisation spontanée, rapide et complète des dispositifs, par une flore adaptée aux conditions hydrologiques. Ainsi, lors de l'installation d'un dispositif, une revégétalisation n'est pas à recommander.

- Mais aussi...

Au cours de ces trois années de terrain, différents points « positifs » ont également été observés, sans pour autant avoir fait l'objet de mesures, d'études ou d'évaluations. En effet, la sédimentation observée dans ces ouvrages doit probablement limiter l'apport, puis le dépôt des matières en suspension dans les cours d'eau. Ainsi, les interventions de curage ou de recalibration des cours d'eau pourraient être réduites et seul un curage des sédiments dans les dispositifs pourrait s'avérer nécessaire pour le maintien du bon fonctionnement du drain et pour conserver une capacité de stockage minimum des ZTHA. De plus, ces ZTHA créent de nouveaux écosystèmes d'eau stagnante et diversifient les types de milieux rencontrés dans le paysage agricole Lorrain. Comme vu précédemment, les dispositifs ont montré une recolonisation rapide par les végétaux, et de surcroît de nombreuses espèces animales ont pu

être observées dans ces milieux (batraciens, oiseaux, libellules...). Enfin, la rusticité des dispositifs favorise leur intégration dans le paysage et leur acceptabilité par les agriculteurs.

- *Oui mais...* :

Les travaux réalisés au cours de cette thèse prouvent l'intérêt d'installer ce type d'ouvrage en grand nombre dans le paysage agricole, de par leurs effets bénéfiques mesurés sur la qualité des eaux de drainage mais aussi grâce aux effets induits par leur installation, tels que la diversification des milieux, la réduction des flux de sédiments vers les cours d'eau... Cependant, ces effets bénéfiques ne doivent pas constituer « un droit à polluer » pour les agriculteurs, c'est-à-dire que cette action doit être complémentaire d'une réduction importante du recours aux intrants agricoles. De même, l'installation de ce type de ZTHA ne doit pas être un prétexte à des changements d'orientation des exploitations agricoles vers des pratiques moins respectueuses de l'environnement, telles que le retournement de prairies.

Bibliographie générale

Bibliographie

---- A ----

- Accinelli C, Mallegni R, Vicari A (2003) Herbicide losses in subsurface drainage water from a wheat field. *Ital J Agron* 7:33–40.
- Accinelli C, Vicari A, Pisa PR, Catizone P (2002) Losses of atrazine, metolachlor, prosulfuron and triasulfuron in subsurface drain water. I. Field results. *Agronomie* 22:399–411.
- Aguer JP, Cox L, Richard C, Hermosin MC, Cornejo J (2000) Sorption and photolysis studies in soil and sediment of the herbicide napropamide. *J Environ Sci Heal B* 35:725–738
- Alister C, Araya M, Kogan M (2011) Effects of physicochemical soil properties of five agricultural soils on herbicide soil adsorption and leaching. *Cienc Investig Agrar* 38:243–251.
- Aubertot JN, Barbier JM, Carpentier A, Grill JJ, Guicherd L, Lucas P, Savary S, Savini I, Voltz M (2005) Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. Rapport d'Expertise scientifique collective.

---- B ----

- Baize D, Girard M-C (2008) Référentiel pédologique. Quae Editions.
- Barrie LA, Gregor D, Hargrave B, Lake R, Muir D, Shearer R, Tracey B, Bildleman T (1992) Arctic contaminants: sources, occurrence and pathways. *Sci Total Environ* 122:1–74.
- Barriuso E, Calvet R, Schiavon M, Soulas G (1996) Les pesticides et les polluants organiques des sols - Transformation et dissipation. *Etude Gest Sols* 279–296.
- Barriuso E, Laird DA, Koskinen WC, Dowdy RH (1994) Atrazine desorption from smectites. *Soil Sci Soc Am J* 58:1632–1638.
- Bending GD, Rodríguez-Cruz MS, Lincoln SD (2007) Fungicide impacts on microbial communities in soils with contrasting management histories. *Chemosphere* 69:82–88.
- Benoit M (1994) Risque de pollution des eaux sous prairie et sous culture. influence des pratiques d'apport d'engrais de ferme. *Fourrages* 407–420.
- Blankenberg AGB, Braskerud B, Haarstad K (2006) Pesticide retention in two small constructed wetlands: treating non-point source pollution from agriculture runoff. *Int J Environ Anal Chem* 86:225–231.
- Bouldin JL, Farris JL, Moore MT, Smith S, Cooper CM (2006) Hydroponic uptake of atrazine and lambda-cyhalothrin in *Juncus effusus* and *Ludwigia peploides*. *Chemosphere* 65:1049–1057.
- Bromilow R, De Carvalho RF, Evans AA, Nicholls PH, (2006) Behavior of Pesticides in Sediment/Water Systems in Outdoor Mesocosms. *J. Environ. Sci. Health Part B* 41, 1–16.

- Brown CD, Dubus IG, Fogg P, Spirlet M, Gustin C (2004) Exposure to sulfosulfuron in agricultural drainage ditches: field monitoring and scenario-based modelling. *Pest Manag Sci* 60:765–776.
- Brown CD, Hodgkinson R, Rose D, Syers JK, Wilcokson SJ (1995) Movement of pesticides to surface waters from a heavy clay soil. *Pestic Sci* 43:131–140.
- Brown CD, van Beinum W (2009) Pesticide transport via sub-surface drains in Europe. *Environ Pollut* 157:3314–3324.
- Budd R, O’Geen A, Goh KS, Bondarenko S, Gan J (2009) Efficacy of constructed wetlands in pesticide removal from tailwaters in the Central Valley, California. *Environ Sci Technol* 43:2925–2930.
- Budd R, O’geen A, Goh KS, Bondarenko S, Gan J (2011) Removal mechanisms and fate of insecticides in constructed wetlands. *Chemosphere* 83:1581–1587.

--- C ---

- Calvet R, Barriuso E, Benoit P, Charnay MP, Coquet Y (2005) Les pesticides dans le sol - Conséquences agronomiques et environnementales, France Agricole.
- Calvet R, Charnay MP (2002) Le devenir dans les sols des substances phytopharmaceutiques. In *Pesticides et protection phytosanitaires dans une agriculture en mouvement*. ACTA.
- Carter AD (2000) Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. *WEED Res-Oxf* 40:113–122.
- Castillo M del P, Torstensson L (2007) Effect of Biobed Composition, Moisture, and Temperature on the Degradation of Pesticides. *J Agric Food Chem* 55:5725–5733.
- Charnay MP, Tuis S, Coquet Y, Barriuso E (2005) Spatial variability in C-14-herbicide degradation in surface and subsurface soils. *Pest Manag Sci* 61:845–855.
- Cheng, S, Vidakovic-Cifrek, Ž, Grosse, W, Karrenbrock, F (2002) Xenobiotics removal from polluted water by a multifunctional constructed wetland. *Chemosphere* 48, 415–418.
- Chiou CT, McGroddy SE, Kile DE (1998) Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. *Environ Sci Technol* 32:264–269.
- CRAL (2010) Agriculture, agroalimentaire et forêt en Lorraine. 28.
- Cycoń M, Wójcik M, Borymski S, Piotrowska-Seget Z (2013) Short-term effects of the herbicide napropamide on the activity and structure of the soil microbial community assessed by the multi-approach analysis. *Appl Soil Ecol* 66:8–18.

--- D ---

- De la Cueva P (2006) Identification of agricultural Areas in Europe subject to different types of Field Drainage. Cranfield University.
- De Wilde T, Mertens J, Spanoghe P, et al (2008) Sorption kinetics and its effects on retention and leaching. *Chemosphere* 72:509–516.

- De Wilde T, Spanoghe P, Ryckeboer J, Jaeken P, Springael D (2009) Sorption characteristics of pesticides on matrix substrates used in biopurification systems. *Chemosphere* 75:100–108
- DGS (2012) Direction Générale de la Santé, Abandons de captages utilisés pour la production d'eau destinée à la consommation humaine. Bilan Février. Rapport Ministère du travail, de l'emploi et de la santé 22p. <http://www.sante.gouv.fr/IMG/pdf/bil0212.pdf>. Accessed February 2013.
- Domange N (2005) Etude des transferts de produits phytosanitaires à l'échelle de la parcelle et du bassin versant viticole (Rouffach, Haut-Rhin). Thèse de doctorat, Science de la Terre et de l'Univers, Université Strasbourg I, Strasbourg.
- Dordio A, Carvalho AJP (2013) Constructed wetlands with light expanded clay aggregates for agricultural wastewater treatment. *Sci Total Environ* 463–464:454–461.
- Dousset S (2005) Etude du transfert de pesticides dans les sols Exemple de divers herbicides organiques de synthèse et d'un produit minéral : le cuivre. Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Bourgogne.
- Dousset S, Babut M, Andreux F, Schiavon M (2004) Alachlor and bentazone losses from subsurface drainage of two soils. *J Environ Qual* 33:294–301.
- Dousset S, Thevenot M, Pot V, Simunek J, Andreux F (2007) Evaluating equilibrium and non-equilibrium transport of bromide and isoproturon in disturbed and undisturbed soil columns. *J Contam Hydrol* 94:261–276.

---- E ----

- EEC (1992) No 2078/92, Council Regulation (EEC) No. 2078/92 on agricultural production methods compatible with the requirements of the protection of the environment and the maintenance of the countryside, p 85-90.
- Elsaesser D, Blankenberg AGB, Geist A, Maehlum 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. *Ecol Eng* 37:955–962.
- Elsaesser D, Stang C, Bakanov N, Schulz R (2013) The Landau Stream Mesocosm Facility: pesticide mitigation in vegetated flow-through streams. *Bull Environ Contam Toxicol* 90:640–645.

---- F ----

- FAO (2006) Guidelines for soil description. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome, Italy.
- Fiener P, Auerswald K, Weigand S (2005) Managing erosion and water quality in agricultural watersheds by small detention ponds. *Agric Ecosyst Environ* 110:132–142.
- Fletcher CA, Scrimshaw MD, Lester JN (2004) Transport of mecoprop from agricultural soils to an adjacent salt marsh. *Mar Pollut Bull* 48:313–320.

- Flury M (1996) Experimental evidence of transport of pesticides through field soils—a review. *J Environ Qual* 25:25–45.
- Fogg P, Boxall AB, Walker A, Jukes AA (2003) Pesticide degradation in a “biobed” composting substrate. *Pest Manag Sci* 59:527–537.
- FootPrint (2011) Footprint database, PPDB: pesticides properties, University of Hertfordshire. Publishing in Footprint. <http://www.eu-footprint.org/fr/ppdb.html>. Accessed April 2011.
- Fouqué-Brouard CM, Fournier JM (1996) Adsorption-desorption and leaching of phenylurea herbicides on soils. *Talanta* 43:1793–1802.
- Freitas LG, Singer H, Müller SR, Schwarzenbach RP, Stamm C (2008) Source area effects on herbicide losses to surface waters — A case study in the Swiss Plateau. *Agric Ecosyst Environ* 128:177–184.

---- G ----

- Gaillardon P, Fauconnet F, Jamet P, Soulas G, Calvet R (1991) Study of diuron in soil solution by means of a novel simple technique using glass microfibre filters. *Weed Res* 31:357–366.
- Giles CH, MacEwan TH, Nakhwa SN, Smith D (1960) 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J Chem Soc* 3973–3993.
- Gnis (2014) Plus de rendement, plus de qualité. <http://www.gnis.fr/index/action/page/id/794/title/Plus-de-rendement-plus-de-qualite>. Accessed 16 Feb 2015
- Gregoire C, Elsaesser D, Huguenot D, Lange J, Lebeau T, Merli A, Mose R, Passeport E, Payraudeau S, Schütz T (2009) Mitigation of Agricultural Nonpoint-Source Pesticide Pollution in Artificial Wetland Ecosystems—A Review. *Clim Change Intercropping Pest Control Benef Microorg* 293–338.
- Guo H, Chen G, Zhaoping LV, Zhao H, Yang H (2009) Alteration of microbial properties and community structure in soils exposed to napropamide. *J Environ Sci* 21:494–502.

---- H ----

- Hand LH, Kuet SF, Lane MCG, Maund SJ, Warinton JS, Hill I.R (2001) Influences of aquatic plants on the fate of the pyrethroid insecticide Lambda-cyhalothrin in aquatic environments. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 1740–1745.
- Hiller E, Bartal M, Milička J, Čerňanský S (2009) Environmental fate of the herbicide MCPA in two soils as affected by the presence of wheat ash. *Water Air Soil Poll* 197:395–402.
- Hiller E, Tatarková V, Šimonovičová A, Bartal M (2012) Sorption, desorption, and degradation of (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid in representative soils of the Danubian Lowland, Slovakia. *Chemosphere* 87:437–444.
- Hoffmann CC, Heiberg L, Audet J, Schonfeldt B, Fuglsang A, Kronvang B, Ovesen N, Kjaergaard C, Hansen, H, Jensen H (2012) Low phosphorus release but high nitrogen

removal in two restored riparian wetlands inundated with agricultural drainage water. *Ecol Eng* 46:75–87.

Holoubek I, Dušek L, Sánka M, Hofman J, Cupr P, Jarkovsky J, Zbiral J, Klanova J (2009) Soil burdens of persistent organic pollutants – Their levels, fate and risk. Part I. Variation of concentration ranges according to different soil uses and locations. *Persistent Org Pollut Mt Areas* 157:3207–3217.

Hong MS, Farmayan WF, Dortch II, Chiang C, McMillan S, Schnoor J (2001) Phytoremediation of MTBE from a Groundwater Plume. *Environ Sci Technol* 35:1231–1239.

Hörmann W, Tournayre J, Egli H (1979) Triazine herbicide residues in central European streams. *Pestic Monit J* 13:128—131.

Hunt J, Anderson B, Phillips B, Tjeerdema R, Largay B, Beretti M, Bern A (2008) Use of toxicity identification evaluations to determine the pesticide mitigation effectiveness of on-farm vegetated treatment systems. *Environ Pollut* 156:348–358.

---- J ----

Jaynes DB, Colvin TS, Karlen DL, Cambardella CA, Meek DW (2001) Nitrate Loss in Subsurface Drainage as Affected by Nitrogen Fertilizer Rate. *J Env Qual* 30:1305–1314.

JOCE (2000) Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy, L337: 1-73.

JOCE (2006) Directive 2006/118/EC of the European Parliament and the council of 12 Decembr 2006 on the protection of grouwndwater against pollution and deterioration : L372/19.

JOCE (2006) Proposal for a regulation of the European parliament and of the council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (Reach), establishing a European Chemicals Agency and amending Directive 1999/45/EC and Regulation (EC) {on Persistent Organic Pollutants}.

Jordan TE, Whigham DF, Hofmockel KH, Pittek MA (2003) Nutrient and sediment removal by a restored wetland receiving agricultural runoff. *J Environ Qual* 32:1534–1547.

JORF (2006) Arrêté du 12 septembre 2006 relatif à la mise sur le marché et à l'utilisation des produits visés à l'article L. 253-1 du code rural et de la pêche maritime, JORF No 219: 13919.

JORF (2009) N°0179, 2009 LOI n° 2009-967 du 3 août 2009 de programmation relative à la mise en œuvre du Grenelle de l'environnement.

JORF (2010) n°0160, 2010 LOI n° 2010-788 du 12 juillet 2010 portant sur l'engagement national pour l'environnement.

Júnior RPS, Smelt JH, Boesten JJTI, Hendriks RFA, Van der Zee SE, (2004) Preferential flow of bromide, bentazon, and imidacloprid in a Dutch clay soil. *J Environ Qual* 33:1473–1486.

---- K ----

Kanwar RS (2006) Effects of cropping systems on NO₃-N losses to tile drain. *JAWRA J Am Water Resour Assoc* 42:1493–1501.

Kirchner M, Faus-Kessler T, Jakobi G, Levy W, Henkelmann B, Bernhöft S, Kotalik J, Zsolnay A, Bassan A, Belis C (2009) Vertical distribution of organochlorine pesticides in humus along Alpine altitudinal profiles in relation to ambient parameters. *Persistent Org Pollut Mt Areas* 157:3238–3247.

Kjær J, Ernstsén V, Jacobsen OH, Hansen N, de Jonge LW, Olsen P (2011) Transport modes and pathways of the strongly sorbing pesticides glyphosate and pendimethalin through structured drained soils. *Chemosphere* 84:471–479.

Klatzmann J (1955) La localisation des cultures et des productions animales en France. Institut National de la Statistique et des Etudes économiques.

Komárek M, Čadková E, Chrástný V, Bordas F, Bollinger JC (2010) Contamination of vineyard soils with fungicides: a review of environmental and toxicological aspects. *Environ Int* 36:138–151.

Kröger R, Cooper CM, Moore MT (2008) A preliminary study of an alternative controlled drainage strategy in surface drainage ditches: low-grade weirs. *Agric Water Manag* 95:678–684.

Kovacic DA, David MB, Gentry LE, Starks KM, Cooke RA (2000) Effectiveness of constructed wetlands in reducing nitrogen and phosphorus export from agricultural tile drainage. *J Environ Qual* 29:1262–1274.

Kröger R, Moore MT, Locke MA, Cullum RF, Steinriede RW, Testa S, Bryant CT, Cooper CM (2009) Evaluating the influence of wetland vegetation on chemical residence time in Mississippi Delta drainage ditches. *Agric Water Manag* 96:1175–1179.

---- L ----

Lizotte RE, Locke MA, Testa S (2014) Influence of varying nutrient and pesticide mixtures on abatement efficiency using a vegetated free water surface constructed wetland mesocosm. *Chem Ecol* 30:280–294.

Louchart X (1999) Transfert de pesticides dans les eaux de surface aux échelles de la parcelle et d'un bassin versant viticole. Ecole nationale supérieure agronomique de Montpellier.

Louchart X, Voltz M, Andrieux P, Moussa R (2001) Herbicide Transport to Surface Waters at Field and Watershed Scales in a Mediterranean Vineyard Area. *J Env Qual* 30:982–991.

Lytle JS, Lytle TF (2002) Uptake and loss of chlorpyrifos and atrazine by *Juncus effusus* L. in a mesocosm study with a mixture of pesticides. *Environ Toxicol Chem* 21:1817–1825.

--- M ---

- Mahabali S, Spanoghe P, (2014) Mitigation of Two Insecticides by Wetland Plants: Feasibility Study for the Treatment of Agricultural Runoff in Suriname (South America). *Water, Air, Soil Pollut.* 225, 1771.
- Maillard E, Imfeld G (2014) Pesticide Mass Budget in a Stormwater Wetland. *Environ Sci Technol* 48:8603–8611.
- 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. *Sci. Total Environ.* 409, 2317–2324.
- Margoum C, Gouy V, Laillet B, Dramais G (2003) Rétention des produits phytosanitaires dans les fossés de connexion parcelle-cours d'eau. *Rev. Sci. Eau* 16.
- 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.
- Matamoros V, Puigagut J, García J, Bayona JM (2007) Behavior of selected priority organic pollutants in horizontal subsurface flow constructed wetlands: A preliminary screening. *Chemosphere* 69:1374–1380.
- Ma X, Burken JG (2003) TCE Diffusion to the Atmosphere in Phytoremediation Applications. *Environ Sci Technol* 37:2534–2539.
- Miller JC, Miller JN (1988) *Statistics for analytical chemistry*. Wiley, New York.
- Mitsch WJ, Gosselink JG (2000) *Wetlands*, 3 rd edn. Wiley, New York.
- Moore, Kröger R, Cooper CM, Smith JS (2009a) Ability of four emergent macrophytes to remediate permethrin in mesocosm experiments. *Arch Environ Contam Toxicol* 57:282–288.
- Moore MT, Bennett ER, Cooper CM, et al (2001) Transport and fate of atrazine and lambda-cyhalothrin in an agricultural drainage ditch in the Mississippi Delta, USA. *Agric Ecosyst Environ* 87:309–314.
- Moore MT, Bennett ER, Cooper CM, et al (2006) Influence of vegetation in mitigation of methyl parathion runoff. *Environ Pollut* 142:288–294.
- Moore MT, Denton DL, Cooper CM, Wrysinski K, Miller JL, Reece K, Crane D, Robins P (2008) Mitigation assessment of vegetated drainage ditches for collecting irrigation runoff in California. *J Environ Qual* 37:486–493.
- Moore MT, Kroeger R, Cooper CM, Smith S, Shields FD, Milam CD, Farris JL (2009b) Diazinon reduction and partitioning between water, sediment and vegetation in stormwater runoff mitigation through rice fields. *Pest Manag Sci* 65:1182–1188.
- Moore MT, Tyler HL, Locke MA (2013) Aqueous pesticide mitigation efficiency of *Typha latifolia* (L.), *Leersia oryzoides* (L.) Sw., and *Sparganium americanum* Nutt. *Chemosphere* 92:1307–1313.

Moore MT, Schulz R, Cooper CM, Smith S, Rodgers JH (2002) Mitigation of chlorpyrifos runoff using constructed wetlands. *Chemosphere* 46:827–835.

Murphy IJ, Coats JR (2011) The capacity of switchgrass (*Panicum virgatum*) to degrade atrazine in a phytoremediation setting. *Environ Toxicol Chem* 30:715–722.

---- N ----

National Engineering HandBook (2002) Environmental Engineering, Natural Resource Conservation Service.

Nemeth-Konda L, Füleky G, Morovjan G, Csokan P (2002) Sorption behaviour of acetochlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil. *Chemosphere* 48:545–552.

NF EN 15662 Méthode polyvalente de détermination des résidus des pesticides par CG-SM et SL/SM/SM avec extraction/partition avec de l'acétonitrile et nettoyage par SPE dispersés - Méthode QuECHERS.

Novak SM, Portal JM, Schiavon M (2001) Effects of soil type upon metolachlor losses in subsurface drainage. *Chemosphere* 42:235–244.

---- O ----

O'Geen AT, Budd R, Gan J, Maynard JJ, Parikh SJ, Dahlgren RA (2010) Chapter One- Mitigating Nonpoint Source Pollution in Agriculture with Constructed and Restored Wetlands. *Adv Agron* 108:1–76.

---- P ----

Passeport E, Benoit P, Bergheaud V, Coquet Y, Tournebize J (2011a) Selected pesticides adsorption and desorption in substrates from artificial wetland and forest buffer. *Environ Toxicol Chem* 30:1669–1676.

Passeport E, Benoit P, Bergheaud V, Coquet Y, Tournebize J (2011b) Epoxiconazole degradation from artificial wetland and forest buffer substrates under flooded conditions. *Chem Eng J* 173:760–765.

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.

Paszko T (2011) Adsorption and desorption processes of MCPA in Polish mineral soils. *J Environ Sci Health B* 46:569–580.

Paszko T (2009) Degradation of MCPA in Soil Horizons of Polish Agricultural Soils. *Pol J Environ Stud* 18:1083–1091.

Peterle TJ (1969) DDT in Antarctic Snow. *Nature* 224:620–620.

Petersen CT, Holm J, Koch CB, Jensen HE, Hansen S (2002) Movement of pendimethalin, ioxynil and soil particles to field drainage tiles. *Pest Manag Sci* 59:85–96.

Pionke HB, Glotfelty DW (1990) Contamination of groundwater by atrazine and selected metabolites. *Chemosphere* 21:813–822.

Potter TL, Strickland TC, Joo H, Culbreath AK (2005) Accelerated soil dissipation of tebuconazole following multiple applications to peanut. *J Environ Qual* 34:1205–1213.

---- R ----

Recensement Agricole (2010) Tableaux départementaux Lorraine: Drainage, Irrigation. Publishing in DRAAF Lorraine. In: [HttpwwwdraaflorraineagriculturegouvfrRA2010-Tableaux-Departementaux](http://www.draaflorraine.agriculture.gouv.fr/RA2010-Tableaux-Departementaux) Accessed Novembre 2012.

Reichenberger S, Bach M, Skitschak A, Frede HG (2007) Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground-and surface water and their effectiveness: a review. *Sci Total Environ* 384:1–35.

Rodgers JH, Dunn A, (1992) Developing design guidelines for constructed wetlands to remove pesticides from agricultural runoff. *Ecol. Eng.* 1, 83–95.

Riise G, Lundekvam H, Wu QL, Haugen LE, Mulder J (2004) Loss of pesticides from agricultural fields in SE Norway–runoff through surface and drainage water. *Environ Geochem Health* 26:269–276.

Rogers MR, Stringfellow WT (2009) Partitioning of chlorpyrifos to soil and plants in vegetated agricultural drainage ditches. *Chemosphere* 75:109–114.

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 MT, Sanchez-Bayo F, Crossan AN, Kennedy IR (2006) Pesticide removal from cotton farm tailwater by a pilot-scale ponded wetland. *Chemosphere* 63:1849–1858.

Roy C, Gaillardon P, Montfort F (2000) The effect of soil moisture content on the sorption of five sterol biosynthesis inhibiting fungicides as a function of their physicochemical properties. *Pest Manag Sci* 56:795–803.

Runes H, Jenkins J, Bottomley P (2001) Atrazine degradation by bioaugmented sediment from constructed wetlands. *Appl Microbiol Biotechnol* 57:427–432.

Rütters H, Höllrigl-Rosta A, Kreuzig R, Bahadir M (1999) Sorption behavior of prochloraz in different soils. *J Agricult Food Chem* 47:1242–1246.

---- S ----

Sac E, Benoit M (2007) Création de zones humides tampons, faits et arguments principaux. 79.

Sadegh-Zadeh F, Samsuri AW, Radziah O, Dzolkhifli O, She-Bardan B (2012) Degradation and Leaching of Napropamide in BRIS Soil Amended with Chicken Dung and Palm Oil Mill Effluent. *Clean-Soil Air Water* 40:599–606.

Sadegh-Zadeh F, Wahid SA, Seh-Bardan BJ Othman R, Omar D (2012) Fate of napropamide herbicide in selected Malaysian soils. *J Environ Sci Heal B* 47:144–151.

- Schiavon M, Jacquin F (1973) Etude de la présence d'atrazine dans les eaux de drainage. Versailles 13-14 décembre 1973, pp 35–43.
- Schiavon M, Perrin-Ganier C, Portal JM (1995) La pollution de l'eau par les produits phytosanitaires: état et origine. *Agronomie* 15:157–170.
- Schulz R, Moore MT, Bennett ER, Farris JL, Smith S, Cooper CM (2003) Methyl parathion toxicity in vegetated and nonvegetated wetland mesocosms. *Environ Toxicol Chem* 22:1262–1268.
- Schulz R, Peall SKC (2001) Effectiveness of a constructed wetland for retention of nonpoint-source pesticide pollution in the Lourens River catchment, South Africa. *Environ Sci Technol* 35:422–426.
- Scorza J, Smelt JH, Boesten JJTI, Hendrick RFA, Van der Zee SE (2004) Preferential flow of bromide, bentazon, and imidacloprid in a Dutch clay soil. *J Environ Qual* 33:1473–1486.
- SOeS (2013) Contamination des cours d'eau par les pesticides en 2011. 7.
- Strickland TC, Potter TL, Joo H (2004) Tebuconazole dissipation and metabolism in Tifton loamy sand during laboratory incubation. *Pest Manag Sci* 60:703–709.

---- T ----

- Tanabe S, Hidaka H, Tatsukawa R (1983) PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in Antarctic atmosphere and hydrosphere. *Chemosphere* 12:277–288.
- Tiemeyer B, Kahle P, Lennartz B (2006) Nutrient losses from artificially drained catchments in North-Eastern Germany at different scales. *Agric Water Manag* 85:47–57.
- 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. *Ecol. Eng.* 56, 51–59.

---- U ----

- UIPP (2014) Tonnage des substances actives vendues de 1998 à 2011 (en tonnes). In: [HttpwwwuipporgServices-ProChiffres-ClesTendances-En-Fr](http://www.uipp.org/Services-Pro/Chiffres-Cles/Tendances-En-Fr). <http://www.uipp.org/Services-pro/Chiffres-cles/Tendances-en-France>. Accessed October 2012.
- University of Hertfordshire (2013) The Pesticide Properties DataBase (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU). Univ. Herts. Accessed December 2014.

---- V ----

- 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. *Environ Sci Pollut Res* 21:4895–4905.
- Vallée, R., Dousset, S., Billet, D., 2015. Influence of substrate water saturation on pesticide dissipation in constructed wetlands. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1–11

Van den Berg F, Kubiak R, Benjey WG, Majewski MS, Yates SR, Reeves GL, Smelt JH, Van der Linde AMA (1999) Emission of pesticides into the air. *Water Air Soil Pollut* 115:195–218.

Villanneau EJ, Saby NPA, Marchant BP, Jolivet C, Boulonne L, Caria B, Barriuso E, Bispo A, Briand O, Arrouays D (2011) Which persistent organic pollutants can we map in soil using a large spacing systematic soil monitoring design? A case study in Northern France. *Sci Total Environ* 409:3719–3731.

Vischetti C, Monaci E, Cardinali A, Casucci A, Perucci P (2008) The effect of initial concentration, co-application and repeated applications on pesticide degradation in a biobed mixture. *Chemosphere* 72:1739–1743.

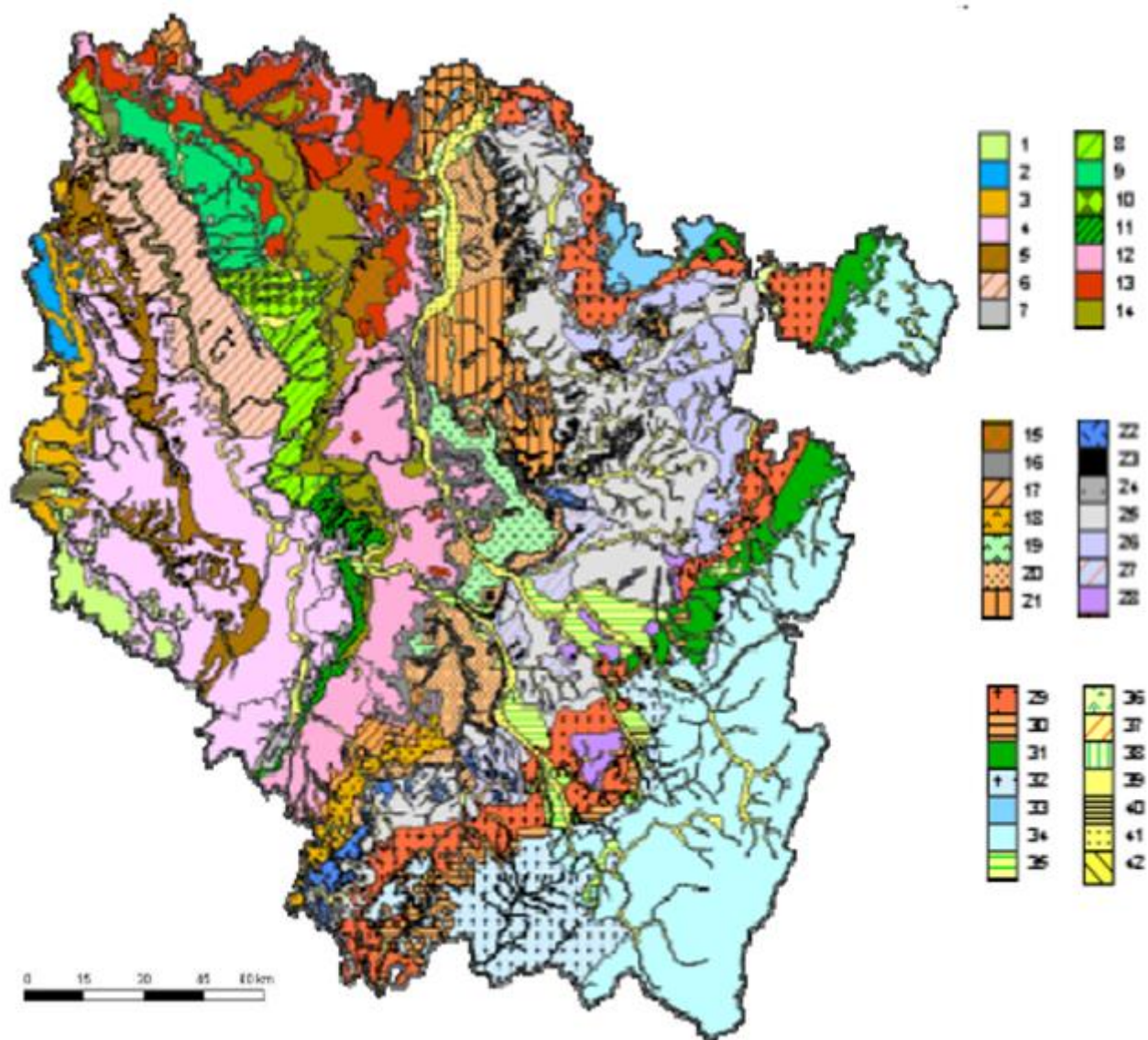
---- W ----

Walker A, Austin CR (2004) Effect of recent cropping history and herbicide use on the degradation rates of isoproturon in soils. *Weed Res* 44:5–11.

Weaver MA, Zablotowicz RM, Locke MA (2004) Laboratory assessment of atrazine and fluometuron degradation in soils from a constructed wetland. *Chemosphere* 57:853–862.

Annexes

Annexe 1 : Esquisse pédologique des sols lorrains (Source INRA-ENSAIA-CRAL, L. Florentin).



Annexe 1 (Suite 1) : Esquisse de pédologie des sols lorrains (Source INRA-ENSAIA-CRAL, L. Florentin).

Sous-sol	code esquisse	Type de sols	Observations	Typologie hydrologique
sablo-limoneux	1	Bruns superficiels Bruns lessivés hydromorphes Bruns calciques superficiels	sols profonds, limono-sableux	4
	2	Bruns acides superficiels Bruns acides Lessivés acides limoneux		3
subs. Imperméable	3	Bruns superficiels hydromorphes Bruns lessivés hydromorphes limonoargileux Lessivés acides limoneux	7 4 4	7+4
calcaire	4	Bruns calciques superficiels		1
marnes	5	Bruns calcaires Bruns calciques hydromorphes Bruns calciques superficiels		9
calcaire filtrant	6	Bruns calciques superficiels Rendzines brunifiées	sols équilibrés, pierrosité 30 à 60%	1
	7	Sols colluviaux : a) Bruns calcaires caillouteux b) Bruns argilo-limoneux	zone de sources	9
woevre, subst. imper.	8	a - dominant		8
woevre, subst. imper.	9	b - dominant		7
woevre, subst. imper.	10	Bruns faiblement lessivés		7
subst. imperméable	11	Bruns calcaires ; Bruns calciques marmorisés Bruns superficiels hydromorphes Bruns lessivés hydromorphes		8
calcaire	12	Bruns calciques superficiels		1
calcaire	13	Bruns calciques ; Bruns calciques superficiels Bruns faiblement lessivés limono-argileux	placage limoneux sur sol calcaires	4
calcaire et marnes	14	Bruns calcaires, Bruns calciques marmorisés Bruns lessivés hydromorphes		8
calcaire et marnes	15	Bruns calciques Bruns calcaires	excès d'eau sur plateau	2
	16	Sols colluviaux : - bruns calcaires caillouteux - bruns argilo-limoneux	zone de sources	9
	17	Bruns superficiels Bruns lessivés hydromorphes limono-argileux Bruns colluviaux argilo-limoneux Bruns calciques limono-sableux	zone de sources, colluvions/ côtes	9
	18	a) bruns calcaires ; b) bruns calciques superficiels c) bruns calciques marmorisés d) bruns superficiels hydromorphes e) bruns lessivés hydromorphes argilo-limoneux		8
	19	Bruns lessivés hydromorphes limono-argileux Lessivés hydromorphes	limon	7

Annexe 1 (Suite 2) : Esquisse de pédologie des sols lorrains (Source INRA-ENSAIA-CRAL, L. Florentin).

Sous-sol	code esquisse	Type des sols	Observations	Type b g le hydrologique
	21	Association e, (a, b, c)		2
argile de Levallois	22	Bruns acides sableux Bruns acides faiblement hydromorphes	sol sableux drainage vertical à RU moyenne	3
	23	Sols colluviaux : - Bruns calcaires caillouteux - Bruns superficiels sur argile - Bruns marmorisés argilo-sableux	situation d'apport d'eau extérieur	9
	24	Sols colluviaux : bruns marmorisés argilo-sableux		9
argile et marnes du Keuper	25	Pélosols brunifiés Hydromorphes argileux		8
	26	Pélosols brunifiés Bruns lessivés hydromorphes limono-argileux		7
plateau du Keuper	27	Pélosols brunifiés Hydromorphes argileux Bruns calci-magnésiques superficiels		8
	28	Pélosols brunifiés Bruns superficiels hydromorphes limoneux		8
	29	Bruns calci-magnésiens superficiels Bruns calci-magnésiens superficiels	calcaire à entroques à céralites, manque de profondeur et ressuyage lent	2
	30	Bruns superficiels hydromorphes Lessivés hydromorphes limoneux		8
	31	Bruns calcaires ; Bruns acides Bruns calci-magnésiens superficiels Bruns hydromorphes limoneux sableux Bruns lessivés hydromorphes limoneux	certainement un peu plus calcaire que le sol 30	7
	32	Bruns acides Bruns acides faiblement hydromorphes Colluviaux sablo-caillouteux	RU moyenne (pas forcément importante)	3
limon, terrasse Moselle	33	Bruns acides Bruns lessivés hydromorphes sableux	sols sableux à RU faible à moyenne et drainage vertical prédominant	3
	34	Bruns acides ; Podzols Colluviaux sablo-caillouteux	sols sableux à RU faible à moyenne et drainage vertical prédominant	3
	35	Bruns acides Lessivés hydromorphes limono-sableux Hydromorphes sablo-argileux		7
	36	Peu évolués		4
	37	Bruns et Bruns calcaires		4
	38	Bruns faiblement lessivés		4
argile	39	hydromorphes à pseudo-gley de surface argileux	petites vallées, circulation de l'eau lente	6
limon argileux calcaire	40	hydromorphes à pseudo-gley de profondeur, limono-argileux	limon	5
sable	41	hydromorphes à pseudo-gley de profondeur, sableux	sur sol - perméable	5
sable	42	hydromorphes à pseudo-gley de profondeur, sableux Tourbes		5

Annexe 2 : Regroupement typologique réalisé pour constituer des classes de vulnérabilité pour les eaux de surface.

Classe de vulnérabilité	Regroupements typologiques
Classe 1 : vulnérabilité très faible <i>zones à infiltration prédominante, à réseau de surface très peu développé</i>	A : sol superficiel à infiltration d'eau prédominante, réseau hydrographique faible, surfaces drainées inexistantes
Classe 2 : vulnérabilité faible <i>zones où les phénomènes d'infiltration sont majoritaires, le réseau hydrographique est peu à moyennement développé.</i>	B : sol superficiel à infiltration d'eau prédominante, réseau hydrographique faible, surfaces drainées moyennes ;
	D : sol filtrant profond à infiltration d'eau prédominante, réseau hydrographique moyen, surfaces drainées inexistantes
	C : sol à infiltration d'eau prédominante, réseau hydrographique faible, surfaces drainées importantes ; E : sol à infiltration d'eau prédominante, réseau hydrographique moyen, surfaces drainées moyennes ; G : transferts mixtes de l'eau, réseau hydrographique moyen, surfaces drainées inexistantes
Classe 3 : vulnérabilité moyenne <i>ensemble de situations intermédiaires, à réseau hydrographique moyennement développé.</i>	F : sol à infiltration d'eau prédominante, réseau hydrographique moyen, surfaces drainées importantes ; H : transferts mixtes de l'eau, réseau hydrographique moyen, surfaces drainées moyennes ; K : ruissellement de surface prédominant, réseau hydrographique moyen, surfaces drainées inexistantes
Classe 4 : vulnérabilité forte <i>zones moyennement proches des eaux de surface mais fortement drainées ou à ruissellement de surface important.</i>	I : transferts mixtes de l'eau, réseau hydrographique moyen, surfaces drainées importantes ; L : ruissellement de surface prédominant, réseau hydrographique moyen, surfaces drainées moyennes
Classe 5 : vulnérabilité très forte <i>zones à proximité immédiate des cours d'eau ou fortement drainées.</i>	N, O, P : transferts mixtes de l'eau, réseau hydrographique très important, surfaces drainées moyennes à importantes ; M : ruissellement de surface prédominant, réseau hydrographique moyen, surfaces drainées importantes

Annexe 3 : Résumé d'études sur le transport des pesticides via les eaux de drainage.

Référence	Site	Taille de la parcelle (ha)	Texture du sol	CO (%)	Argile (%)	Pesticides étudiés	Exportation (%)	Concentrations (µg.L ⁻¹)
Accinelli et al. (2002)	Po Valley, Italie	0,19	Argilo-limoneux	0,74	42,5	Triasulfuron, prosulfuron,	0,27 à 10,6	18,2 à 180
	Po Valley, Italie	0,31	Limoneux	0,85	24,5	metolachlore, atrazine		
Accinelli et al. (2003)	Cadriano, Po Valley, Italie	0,3	Limoneux	0,85	24,5	Imazamethabenz-methyl, isoproturon, trifluraline	0,0022 à 0,043	0,02 à 5,95
Brown et al. (1995)	Cockle Park, Northumberland, UK	0,25	Limono-argileux	2,7	25	Mecoprop, isoproturon, fonofos, trifluraline	0,45	0,1 à 121
Brown et al. (2004)	Maidwell, Northants, UK	7,7	Limono-argileux	1,2	28	Sulfosulfuron	0,5	0,06 à 2,3
Dousset et al. (2004)	La Bouzule, France	2,83	Limoneux	1,5	26	Alachlore, bentazone	0,00 à 0,19	0,51
	La Bouzule, France	1,85	Argilo-limoneux	2	54,2	Alachlore, bentazone	0,02 à 2,4	à 133
Fletcher et al. (2004)	Essex Coast (south of harwich), UK	1	Marne sableuse	2	n.d.	Mecoprop	0,04	0 à 366
Kjær et al. (2011)	Estrup, Danemark	1,26	Limono-sableux	9,9 à 13,8	1,57 à 3,80	Glyphosate Pendimethaline	En moyenne de 3,5 et 2,6 µg.L ⁻¹ durant 8 mois	
Novak et al. (2001)	La Bouzule, France	2,83	Limoneux	1,36	26	Metolachlor	0,08	2,2
	La Bouzule, France	1,85	Argilo-limoneux	1,90	54,2	Metolachlor	à 0,59	à 395,3
Petersen et al. (2002)	Near Copenhagen, Danemark	0,16	Marne sableuse	3,1	11,2	Ioxynil, pendimethaline	0,0007 à 0,0027	0,05 à 12,6
Riise et al. (2004)	Syverud, Norvège	0,0402	Limono-argileux	3,2	n.d.	Bentazone, propiconazole	0 à 0,31	0,02 à 16
	Askim, Norvège	0,0324	Argilo-limoneux	1,3	n.d.	Bentazone, propiconazole		
n.d. : Données non disponibles								

Annexe 4 : Le fonctionnement hydrologique des zones humides et des dispositifs filtrants.

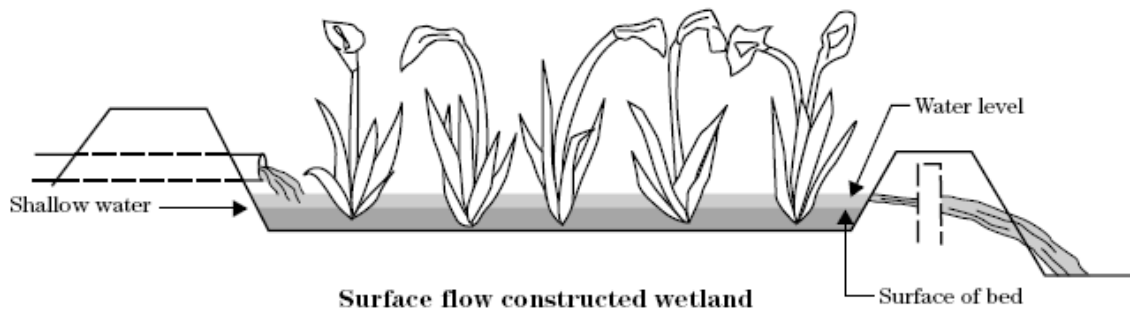


Figure 1.1 : Zone humide à écoulement de surface (National Engineering HandBook 2002).

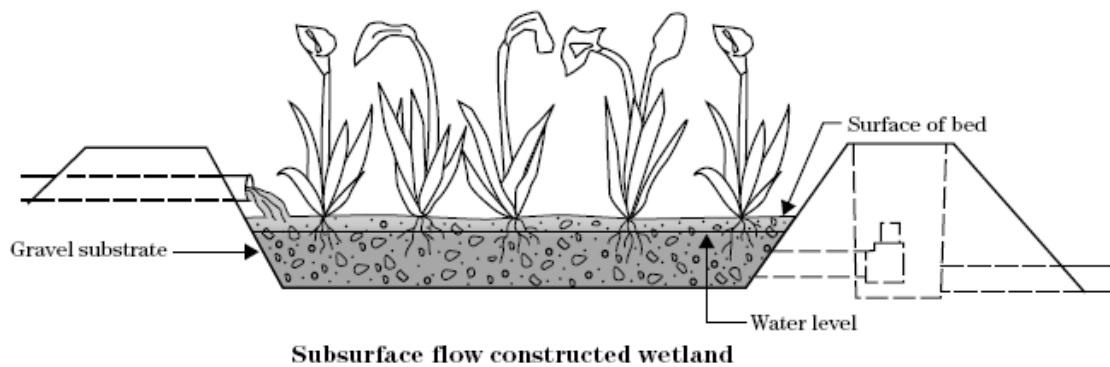


Figure 1.2 : Zone humide à écoulement subsurfacique (National Engineering HandBook 2002).

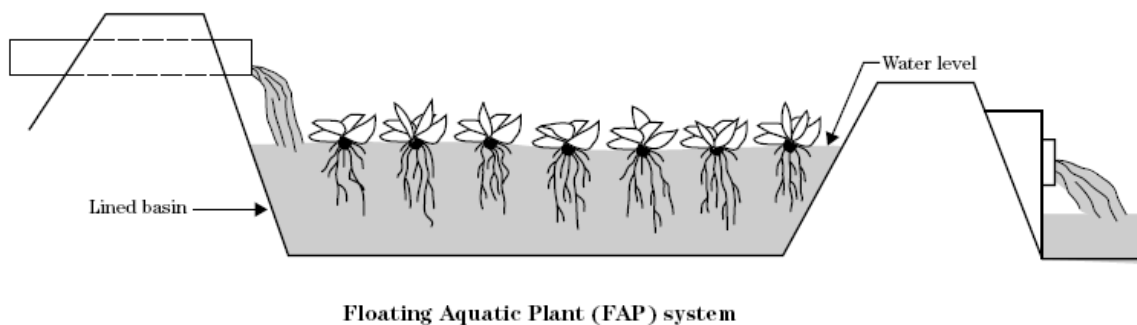


Figure 1.3 : Système à plantes aquatiques flottantes (National Engineering HandBook 2002).

Annexe 5 : Liste des molécules recherchées dans les eaux de drainage, leur limite de quantification ainsi que leurs principales propriétés physico-chimiques.

Pesticide	LQ ^a (ng.L ⁻¹)	Solubilité (mg.L ⁻¹)	K _{oc} (mL.g ⁻¹)	DT ₅₀ champ (jours)	Pesticide	LQ ^a (ng.L ⁻¹)	Solubilité (mg.L ⁻¹)	K _{oc} (mL.g ⁻¹)	DT ₅₀ champ (jours)
SPE-Online-LCMSMS					SPE-Online-LCMSMS				
2,4-D	100	24300	39,3	4,4	Diflufenicanil	10	0,05	1996	315
2,4MCPA	10	29390	74*	25	Dimethachlor	4	2300	69	3,2
Actochlor	10	282	156	12,1	Dinoseb	10	52	30	30*
Aclonifen	20	1,4	7126*	80,4	Diuron	4	35,6	813	89
Amidosulfuron	10	3070	29,3	13,6*	DMTA-P	4			
Atrazine	4	35	100	29	Epoxyconazole	4	7,1	1073*	120
Azoxystrobin	4	6,7	589	180,7	Fenoxaprop- P - Ethyle	10	0,7	11354	0,3
Benoxacor	10	20	109	50*	Fenpropidin	4	530	3808*	49,2
Boscalid	4	4,6	772*	118	Fenpropimorph	4	4,3	4382*	25,5
Bromoxynil	20	0,03	639*	8	Florasulam	4	6360	28,5	8,5
Carbendazim	4	8	225*	22	Flufenacet	4	56	401	40
Chlorpyrifos-ethyl	10	2,74	4645	3*	Fluoxastrobin	10	2,3	848*	77
Chlortoluron	4	74	196	34	Flupyrasulfuron-Me Sodium	20	603	22,5	7,5
Cléthodim	10	5450	22,7*	3	Fluquinconazole	10	1,2	870*	378
Clomazone	4	1102	300	42,5	Flurtamone	4	10,7	329*	56
Clopyralid	100	143000	5	11	Iodosulfuron-Methyl	10	25000	45*	8
Cloquintocet-mexyl	4	0,59	9856	5*	Ioxynil	4	3034	303*	5
Cyproconazole	4	93	364	129	Isoproturon	4	70,2	122*	23
DEA	4	2700	110	45*	Isoxadifen-ethyl	20	n.d.	n.d.	n.d.
DIA	10	980	130	n.d.	Isoxaflutole	20	6,2	145	1,3
Dicamba	100	250000	12,4*	3,9	Kresoxim-Me	40	2	308*	16*
Dichlormid	10	5000	40	8	Mecoprop	10	250000	47	8,2*

Annexe 5 (suite) : Liste des molécules recherchées dans les eaux de drainage, leur limite de quantification ainsi que leurs principales propriétés physico-chimiques.

Pesticide	LQ ^a (ng.L ⁻¹)	Solubilité (mg.L ⁻¹)	K _{oc} (mL.g ⁻¹)	DT ₅₀ champ (jours)	Pesticide	LQ ^a (ng.L ⁻¹)	Solubilité (mg.L ⁻¹)	K _{oc} (mL.g ⁻¹)	DT ₅₀ champ (jours)
SPE-Online-LCMSMS					SPE-Online-LCMSMS				
Mefenpyr diethyle	4	20	634	17,5*	Propiconazole	4	150	1086	214
Methiocarb	4	27	660	35	Propoxycarbazone Na	20	42000	28,8	23
Mesosulfuron-Methyl	10	483	92	78	Propyzamide	10	9	840	56
Mesotrione	20	160	122	5	Prosulfocarb	4	13,2	1693*	9,8
Metazachlor	4	450	54	6,8	Prothioconazole	40	300	2556*	1,6
Metconazole	4	30,4	1116*	265	Pyraclostrobin	4	1,9	9304	32
Metolachlor	4	530	120	21	Pyrimicarbe	4			
Metsulfuron-Methyl	4	2790	39,5*	10	Quizalofop - ethyl - P	10	0,31	540	60
Napropamide	4	74	839	72	Spiroxamine	4	405	14567	57,5
Nicosulfuron	10	7500	30	19,3	Tebuconazole	4	36	769*	47,1
OH-atrazine	20	5,9	n.d.	164*	Tembotrione	10	71000	66*	2,7
Paclobutrazol	4	22,9	400	29,5	Thifensulfuron-Me	10	2240	28,3	10
Pendimethalin	10	0,3	17581	90	Tri-allate	10	4,1	3034	46
Picoxystrobin	4	3,1	965	20	Tribenuron-methyl	40	2040	35	10
Pinoxaden	4	200	349*	0,6	Trinexapac-ethyl	10	10200	280*	14,6
Prochloraz	4	26,5	500	16,7	Tritosulfuron	10	73,8	7,5*	12
Procymidone	40	2,5	378	208,3	Derivation FMOC – HPLC-UV				
Propaquizafop	20	0,63		85	AMPA	100	n.d.	2002	151
					Glyphosate	100	10500	1435	12

^a Limite de quantification

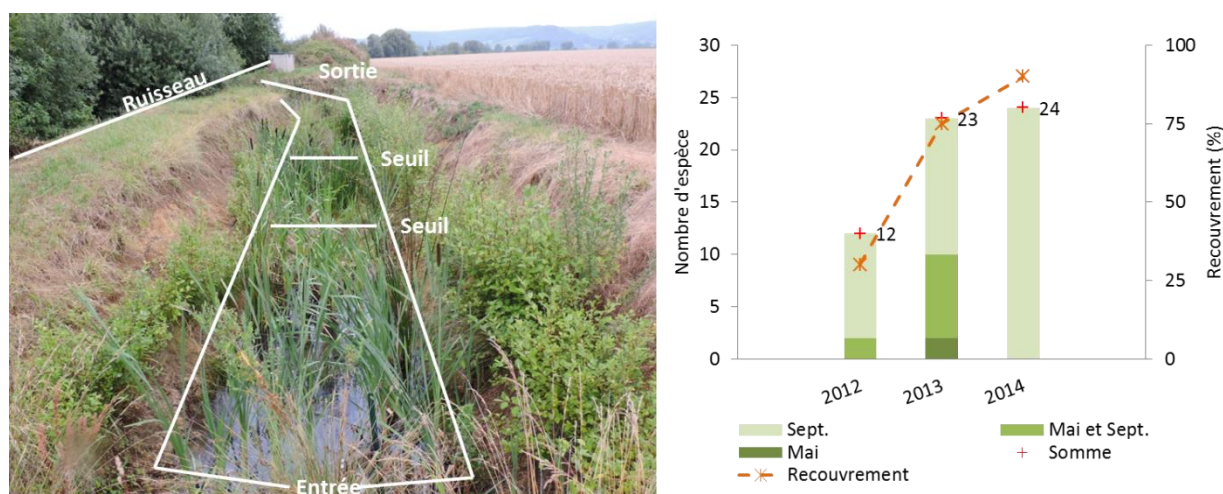
* indique que la valeur présentée est une valeur de K_{loc} (mg¹⁻ⁿ.Lⁿ.kg⁻¹) à défaut d'une valeur de K_{oc} ou indique que la valeur présentée est une valeur de DT₅₀ typique (jours) à défaut d'une valeur de DT₅₀ au champ.

n.d. : données non disponibles

Annexe 6 : Description du dispositif d'Avillers-sainte-Croix (Meuse).

Localisation et description du dispositif

Le dispositif d'Avillers-sainte-Croix a été installé dans la bande enherbée, au cours du printemps 2011, entre un ruisseau et une parcelle de 11 ha. Le dispositif correspond à un fossé de 25 m de long et large de 4 m, deux seuils en terre ont été installés afin de réduire la vitesse de l'eau, d'augmenter le volume d'eau retenu et favoriser les processus de sédimentation (Figure ci-dessous). La profondeur du dispositif varie entre 50 et 70 cm pour un volume de stockage d'environ 45 m³. Par conséquent, le ratio SF/SD est de 9,1 m².ha⁻¹ et le ratio VD/SD de 4,1 m³.ha⁻¹. Ce dispositif est en permanence en eau.



Photographie prise depuis l'entrée (09/07/14) et évolution de la flore recensée à Avillers.

Végétation et évolution des populations

Lors du relevé floristique réalisé en mai 2012, seulement deux espèces ont été identifiées (Figure ci-dessus) (*Ranunculus repens* et *Veronica beccabonga*) pour un recouvrement total de seulement 3 %. Toutefois, en septembre de la même année, la diversité floristique a explosé (12 espèces), bien que le recouvrement du dispositif soit resté faible (30 %).

Lors de la campagne de mai 2013, une explosion du nombre d'espèces et du recouvrement a été observée par rapport à la même époque en 2012. Au total, 9 espèces ont été recensées pour un recouvrement d'environ 55 % de la surface. La première zone de sédimentation, entre l'entrée et le premier seuil, a été fortement colonisée par une population de *Veronica beccabonga* et la seconde zone par une population de *Potamogeton pectinatus* et de *Myriophyllum spicatum*. Quelques *Typha latifolia* ont colonisé la sortie du dispositif et de nombreux joncs se sont installés sur les berges et les seuils. Le relevé de la campagne de

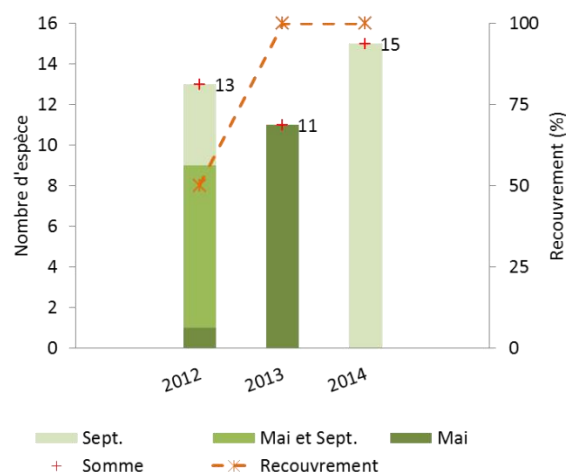
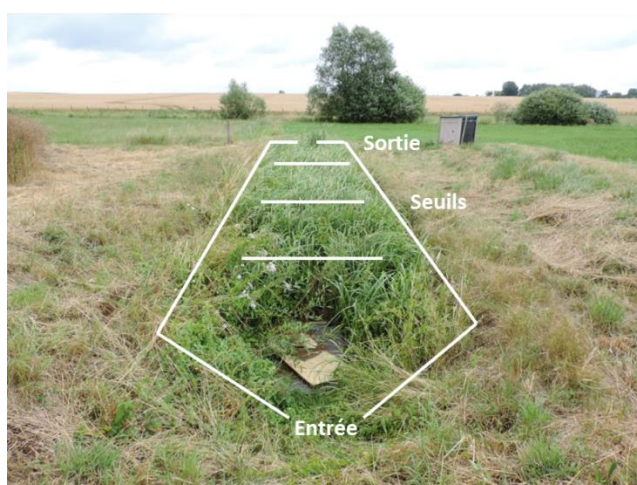
septembre 2013 montre une forte augmentation du nombre d'espèces identifiées (21) pour un total de 23 espèces recensées en 2013 dans le dispositif. Lors de ce relevé, le recouvrement du dispositif atteignait 75 % de la surface. L'apparition d'espèces ligneuses telles que *Salix caprea* et *viminalis* a été observée sur les berges du dispositif.

Lors de la saison 2013/14, l'augmentation du nombre d'espèces identifiées ainsi que la colonisation se sont poursuivies. En effet, 24 espèces ont été recensées pour un recouvrement de 90 % du dispositif pour la seule campagne de septembre. A noter que les *Typha latifolia* ont commencé à coloniser les trois bassins, favorisés par la présence permanente de l'eau.

Annexe 7 : Description du dispositif de Broussey-en-Woëvre (Meuse).

Localisation et description du dispositif

Le dispositif de Broussey-en-Woëvre a été installé, à l'automne 2010, en bas d'une parcelle à proximité d'un ruisseau, dans une zone non utilisée car trop régulièrement saturée en eau. Ce dispositif recueille les eaux d'une parcelle de 6,11 ha et se présente sous la forme d'un fossé de 20 m de long pour 3,5 m de large (Figure ci-dessous). De plus, des seuils en bois ont été placés perpendiculairement à l'écoulement pour ralentir la vitesse de l'eau dans le dispositif et augmenter le volume de stockage. Lors des épisodes de drainage, la hauteur d'eau observée dans ce dispositif est d'environ 20 à 30 cm. Ainsi, le volume de stockage de ce dispositif a été estimé à 14 m³. De ce fait, le ratio SF/SD est de 11,5 m².ha⁻¹ et le ratio VD/SD est de 2,3 m³.ha⁻¹. Cependant, des entrées dans le dispositif depuis le ruisseau ont été observées, par conséquent la mesure du débit a été arrêtée lors de la saison 2012/13. Enfin, le dispositif a été re-végétalisé avec une centaine de pieds de *Typha latifolia*, prélevés dans le ruisseau bordant la parcelle.



Photographie prise depuis l'entrée (09/07/14) et évolution de la flore recensée à Broussey-en-Woëvre.

Végétation et évolution des populations

Lors de la première campagne (mai 2012), le dispositif a présenté une colonisation importante (45 %). Les *Typha latifolia* n'étaient représentés que par quelques individus alors qu'ils avaient été implantés lors de l'installation. Dès cette première campagne, 9 espèces ont été identifiées (Figure ci-dessus). La flore présente lors du relevé de septembre 2012 était fortement dominée par *Glyceria maxima*, qui couvrait près de 50 % du dispositif. Au total, 13 espèces ont été identifiées en 2012.

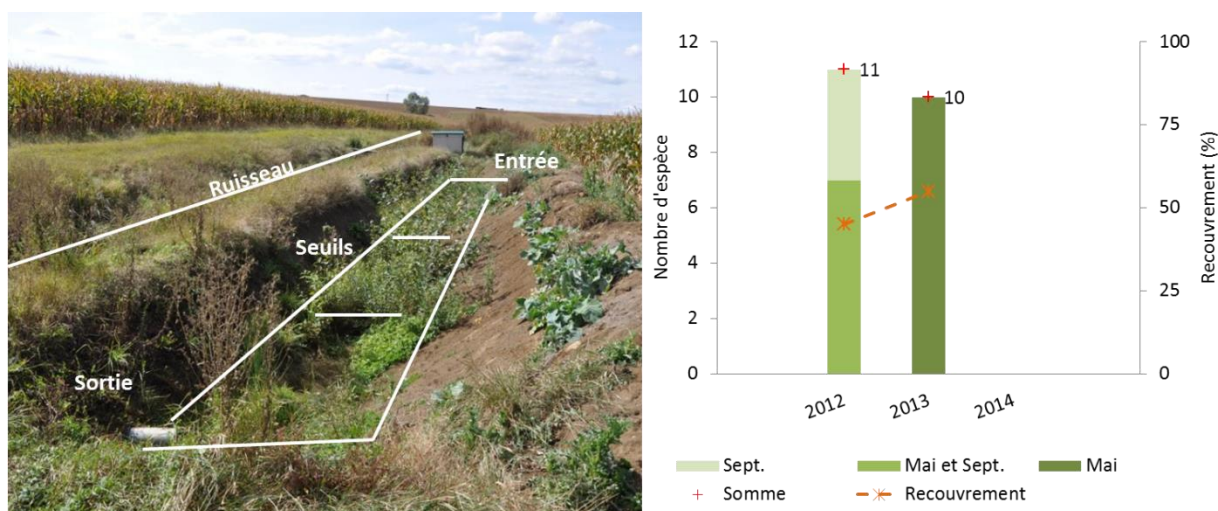
En 2013, seule la campagne de mai a été réalisée. En effet, suite à un dysfonctionnement hydrologique du dispositif, des entrées importantes d'eau ont été observées depuis le ruisseau vers le dispositif. Par conséquent, la mesure des flux et le suivi des produits phytosanitaires ont été arrêtés. Le relevé floristique de mai 2013 montre une augmentation du nombre d'espèces identifiées par rapport à l'année précédente. De plus, le dispositif présente un recouvrement proche de 100 % de la surface, toujours fortement dominé par *Glyceria maxima*. Il est important de noter que l'espèce implantée (*Typha latifolia*) est très minoritairement présente dans le dispositif (< 5 %) ; seulement quelques individus localisés à la sortie (zone la plus humide du dispositif).

Malgré le dysfonctionnement du dispositif, un relevé floristique a été effectué en septembre 2014. L'espèce *Glyceria maxima* dominait toujours la flore présente dans le dispositif. Cependant, le nombre d'espèces dans le dispositif augmente toujours mais ces espèces ne sont généralement représentées que par quelques individus.

Annexe 8 : Description du dispositif de Domprix (Meurthe et Moselle).

Localisation et description du dispositif

Le dispositif de Domprix a été installé au printemps 2011 dans la bande enherbée, entre le ruisseau (en tête de bassin) et la parcelle. Ce dispositif reçoit les eaux de drainage d'une parcelle de 4,5 ha, il se présente sous la forme d'un fossé de 26 m de long pour une largeur de 3,5 m (Figure ci-dessous). Deux seuils de terre ont été placés dans le dispositif afin d'augmenter le volume d'eau retenu (environ 55 m³) et les processus de sédimentation. En période de drainage, la hauteur d'eau dans le dispositif peut atteindre 60 cm. Ainsi, le ratio SF/SD de ce dispositif est de 20,2 m².ha⁻¹ et le ratio VD/SD est de 12,2 m³.ha⁻¹. Toutefois, la connexion hydraulique entre le drain et le cours d'eau limite très fortement les volumes d'eau entrant dans le dispositif. Par conséquent le suivi a été arrêté en 2012.



Photographie prise depuis la sortie (20/09/12) et évolution de la flore recensée à Domprix.

Végétation et évolution des populations

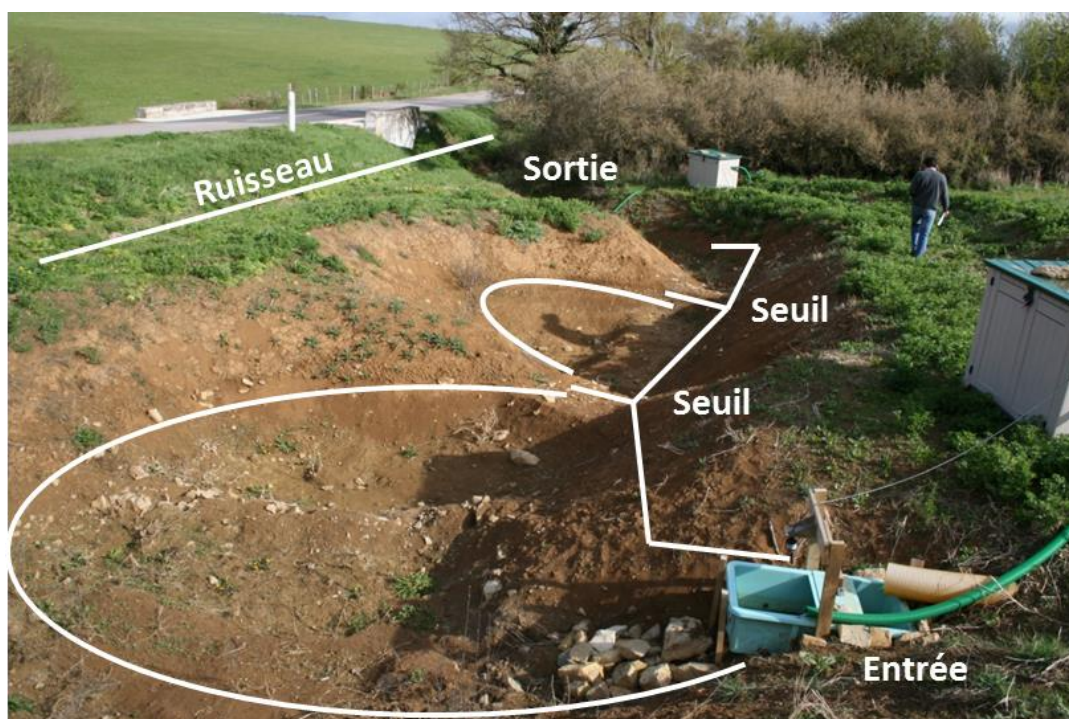
Ce dispositif a présenté une colonisation lente par la végétation. De plus, un grand nombre d'espèces messicoles et/ou prairiales a été retrouvé dans le dispositif, « tombées » directement de la parcelle. L'installation de ces espèces a été favorisée par les faibles volumes d'eau entrant dans le dispositif du fait de la connexion hydraulique directe entre le drain collecteur et le ruisseau. Cette caractéristique a donné lieu à un arrêt des suivis (flux de produits phytosanitaires et relevés floristiques). Malgré tout, certaines espèces caractéristiques des milieux hygroclines à hygrophiles étaient présentes en amont des seuils et de la sortie (*Epilobium hirsutum*, *Juncus articulatus* et *conglomeratus*, *Ranunculus repens*,...). Au total, 11 espèces ont été identifiées en 2012 pour un recouvrement de 55 % de la surface du dispositif en septembre (Figure ci-dessus).

En 2013, seule la campagne de mai a été effectuée du fait des problèmes hydriques rencontrés. Peu de différences ont été notées entre les deux années, les espèces retrouvées étaient similaires ainsi que leur répartition et leur abondance relative. Le développement de nombreuses espèces ligneuses (*Salix caprea* et *viminalis*) a été noté. Par ailleurs, il est important de noter qu'une population de *Groenlandia densa* a été observée dans le ruisseau ce qui est indicateur d'une eau de bonne qualité. En 2014, aucun relevé n'a été effectué pour ce dispositif.

Annexe 9 : Description du dispositif d'Haroué (Meurthe et Moselle).

Localisation et description du dispositif

Le dispositif de Haroué a été installé au printemps 2011, en bas d'une parcelle de la ferme de l'ALPA (Association Lorraine pour la Promotion en Agricole). Ce dispositif reçoit les eaux de drainage d'une parcelle de 35 ha. Il se compose de 3 bassins successifs pour une dimension totale de 30×10 m (Figure ci-dessous). La profondeur des bassins peut atteindre plus d'un mètre, pour un volume de stockage estimé à 70 m^3 . Par conséquent, les ratios SF/SD et VD/SD sont, respectivement, de $8,6 \text{ m}^2 \cdot \text{ha}^{-1}$ et de $2 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$.



Photographie du dispositif d'Haroué, prise depuis l'entrée (23/04/12).

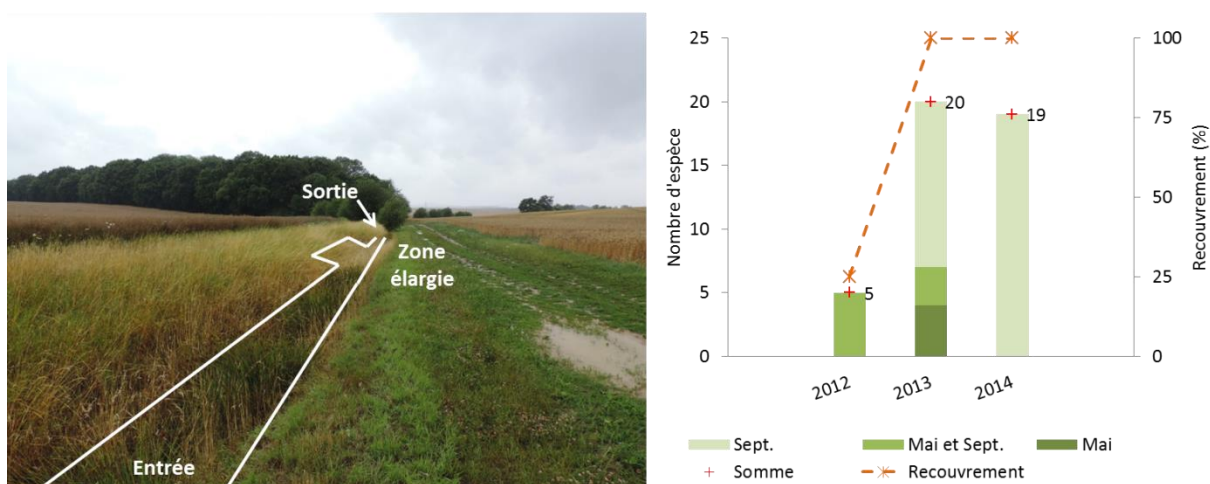
Végétation et évolution des populations

Les eaux de drainage qui alimentent le dispositif sont issues d'une parcelle présentant une texture limoneuse. Ce type de sol présente des perméabilités plus importantes que celles des sols argileux. Par conséquent, les épisodes de drainage observés dans ces conditions sont très marqués et présentent de fortes amplitudes. Des volumes d'eau importants arrivent dans le dispositif en un temps relativement court. Cette caractéristique, associée à un substratum géologique assez perméable, font qu'aucune végétation n'a pu s'adapter à ces variations marquées du niveau d'eau. Par conséquent, le suivi de la végétation n'a pas été effectué.

Annexe 10 : Description du dispositif de Manoncourt-sur-Seille (Meurthe et Moselle).

Localisation et description du dispositif

Le dispositif de Manoncourt-sur-Seille est un ancien fossé collecteur de drains, réaménagé à l'automne 2010 dans le cadre de cette étude. Il est bordé de deux parcelles et protégé par deux bandes enherbées. Il se compose d'un long fossé de 91 m de long pour 2 m de large (Figure ci-dessous). A mi-parcours, le fossé a été élargi (3-4 m) afin de réduire la vitesse et d'étaler le flux d'eau. En période de drainage, le volume du dispositif est estimé à 40 m³. Le dispositif reçoit les eaux de drainage d'une parcelle de 10 ha. Ainsi, le ratio SF/SD est de 18,2 m².ha⁻¹ et le ratio VD/SD est de 4 m³.ha⁻¹. Les eaux de drainage qui alimentent le dispositif sont issues d'une parcelle présentant une texture limoneuse. Ainsi, les épisodes de drainage observés sont très marqués ce qui engendre une alternance de période d'assec et de forts débits.



Photographie prise depuis l'entrée (09/07/13) et évolution de la flore recensée à Manoncourt-sur-Seille.

Végétation et évolution des populations

Ce dispositif a présenté une végétalisation lente lors de la première année. En effet, en 2012, seules 5 espèces caractéristiques des milieux humides ont été recensées pour un recouvrement total de 25 % de la surface du dispositif (Figure ci-dessus). Des espèces telles que l'*Epilobium hirsutum* et *Ranunculus repens* ont été identifiées à l'entrée du dispositif et une population de *Juncus conglomeratus* et *inflexus* a été observée à la sortie du dispositif. Ces espèces sont également observables après la sortie du dispositif et témoignent de la végétation en place avant les réaménagements.

En 2013, un grand nombre d'espèces a été recensé pour un dispositif totalement végétalisé (Figure ci-dessus). Malgré cela, les espèces citées ci-dessus représentent la grande

majorité de la population (70 %). Une importante population de *Juncus conglomeratus*, *effusus*, *inflexus* a colonisé la zone d'écoulement préférentiel du dispositif depuis la sortie où subsistait cette population. Il faut noter la présence d'espèces ligneuses telles que *Salix alba* et *caprea* ainsi que de nombreuses espèces prairiales « tombées » des bandes enherbées entourant le dispositif. Le relevé floristique, effectué en septembre 2014, a montré une augmentation du nombre d'espèces identifiées par rapport à septembre 2013. De plus, la population de *Juncus conglomeratus* et *inflexus* a entièrement colonisé le dispositif, depuis la sortie vers l'entrée.

Annexe 11 : Description du dispositif de « La Bouzule » (Meurthe et Moselle).

Localisation et description du dispositif

Ce dispositif a été installé en contre bas d'une parcelle drainée de la ferme expérimentale de l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires (ENSAIA) de l'UL. Cette parcelle a fait l'objet d'un suivi du transfert des pesticides dans les eaux de drainage par Schiavon and Jacquin (1973), Novak et al. (2001) et par Dousset et al. (2004). Installé en 2011, ce dispositif reçoit les eaux de drainage d'une surface d'environ 5,5 ha. Le dispositif se présente sous la forme d'une mare en « S » de 30 m par 10 (Figure ci-dessous). En période de drainage, la profondeur de la mare est d'environ 30 cm, ce qui permet d'obtenir un volume de stockage estimé à 90 m³. Par conséquent, les ratios SF/SD et VD/SD sont, respectivement, de 54,5 m².ha⁻¹ et de 16,4 m³.ha⁻¹. Ce dispositif présente des épisodes de drainage très marqués avec des alternances d'assec et de période en eau.



Photographie du dispositif de « La Bouzule », prise depuis l'entrée (23/04/12).

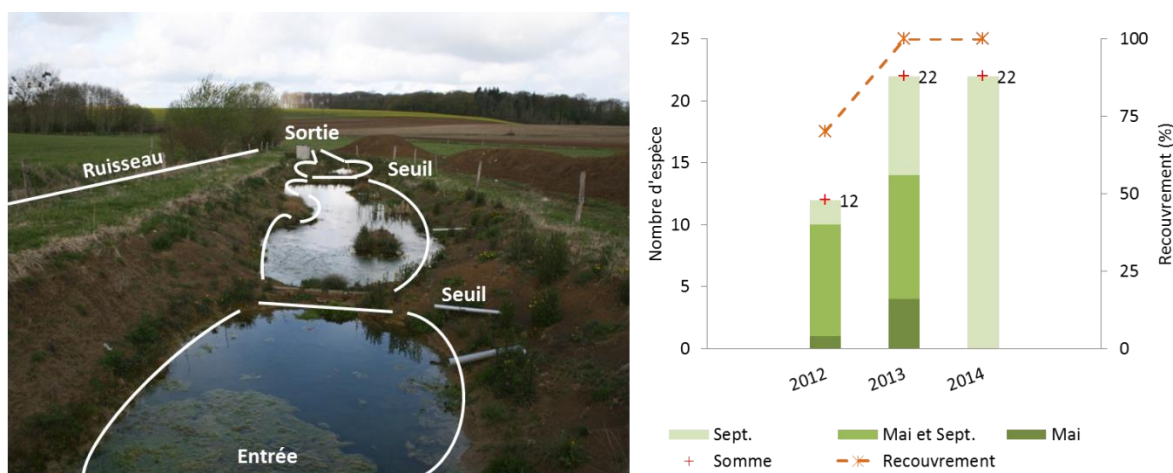
Végétation et évolution des populations

Compte tenu de l'alternance d'assec et de période en eau, ce dispositif présente une végétalisation très lente. Ce dispositif n'a donc pas fait partie du suivi floristique mené sur 3 ans. Toutefois, quelques *Juncus articulatus* et *conglomeratus* ont été observés en septembre 2013, ainsi que quelques saules. De plus, quelques espèces prairiales sont présentes dans le dispositif.

Annexe 12 : Description du dispositif de Ville-sur-Ilion (Vosges).

Localisation et description du dispositif

Le dispositif de Ville-sur-Ilion a été installé au printemps 2011 dans une prairie et en bordure d'un cours d'eau (tête de bassin). Le dispositif reçoit les eaux d'une parcelle de 8 ha, bien qu'il soit très probable que les eaux recueillies correspondent à un mélange d'eau de drainage de la parcelle et d'eau de source. Ainsi, ce dispositif reçoit une grande quantité d'eau et a été dimensionné en conséquence. Il se compose de trois mares successives pour un linéaire de plus de 60 m sur 7 m de large. Le volume de stockage a été estimé à 100 m³ (Figure ci-dessous). Entre chaque mare des seuils ont été installés. L'alimentation en eau étant continue tout au long de l'année, le dispositif est en permanence en eau. Par conséquent, le ratio SF/SD est de 52,5 m².ha⁻¹ et le ratio VD/SD de 12,5 m³.ha⁻¹.



Photographie prise depuis l'entrée (23/04/12), schéma du dispositif et évolution de la flore recensée à Ville-sur-Ilion.

Végétation et évolution des populations

Ce dispositif a présenté une végétalisation très rapide (Figure ci-dessus). En effet, 12 espèces telles que l'*Epilobium hirsutum*, *Juncus conglomeratus* et *inflexus*, *Glyceria maxima*, *Typha latifolia*, *Veronica beccabunga* ont été identifiées en septembre 2012 pour un recouvrement de 70 % de la surface.

Lors de la seconde campagne, une augmentation importante du nombre d'espèces a été observée pour un recouvrement du dispositif proche de 100 %. Une importante population de *Veronica beccabunga* a entièrement colonisée la première mare, qui semble se combler sous l'effet de la sédimentation. La seconde mare, quant à elle, a été colonisée par une population de *Typha latifolia*. Les bords du dispositif sont, quant à eux, colonisés par des espèces telles que les *Juncus articulatus*, *conglomeratus* et *inflexus*, *Epilobium hirsutum*, *Ranunculus repens*.

ou encore l'*Equisetum palustre*. Par ailleurs, quelques individus d'espèces ligneuses (*Salix caprea* et *viminalis*) ont aussi colonisé les bords du dispositif. La campagne de septembre 2014 a montré une augmentation du nombre d'espèces identifiées mais seulement représentée par quelques individus, les espèces majoritaires étant toujours identiques.

Annexe 13 : Chapitre 3 ; article publié dans « Environmental Science and Pollution Research ».

Sorption of selected pesticides on soils, sediment and straw from a constructed agricultural drainage ditch or pond

Romain Vallée, Sylvie Dousset, David Billet & Marc Benoit

Environmental Science and Pollution Research

ISSN 0944-1344

Environ Sci Pollut Res

DOI 10.1007/s11356-013-1840-5



 Springer

Annexe 13 : Chapitre 3 ; article publié dans « *Environmental Science and Pollution Research* ».

Sorption of selected pesticides on soils, sediment and straw from a constructed agricultural drainage ditch or pond

Romain Vallée · Sylvie Dousset · David Billet · Marc Benoit

Received: 28 February 2013 / Accepted: 17 May 2013
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013

Abstract Buffer zones such as ponds and ditches are used to reduce field-scale losses of pesticides from subsurface drainage waters to surface waters. The objective of this study was to assess the efficiency of these buffer zones, in particular constructed wetlands, focusing specifically on sorption processes. We modelled the sorption processes of three herbicides [2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (2,4-MCPA), isoproturon and napropamide] and three fungicides (boscalid, prochloraz and tebuconazole) on four substrates (two soils, sediment and straw) commonly found in a pond and ditch in Lorraine (France). A wide range of Freundlich coefficient (K_{fcd}) values was obtained, from 0.74 to 442.63 $\text{mg}^{1-n}\text{L}^n\text{kg}^{-1}$, and the corresponding K_{oc} values ranged from 56 to 3,725 $\text{mg}^{1-n}\text{L}^n\text{kg}^{-1}$. Based on potential retention, the substrates may be classified as straw >> sediments > soils. These results show the importance of organic carbon content and nature in the process of sorption. Similarly, the studied pesticides could be classified according to their adsorption capacity as follows: prochloraz >> tebuconazole-boscalid > napropamide >> MCPA-isoproturon. This classification is strongly influenced by the physico-chemical properties of pesticides, especially solubility and K_{oc} . Straw exhibited the largest quantity of non-desorbable pesticide residues, from 12.1 to 224.2 mg/L for all pesticides. The presence of plants could increase soil-sediment sorption capacity. Thus, establishment and maintenance of plants and straw filters should be promoted to optimise sorption processes and the efficiency of ponds and ditches in reducing surface water pollution.

Keywords Remediation zone · Adsorption/desorption · Freundlich isotherm · Pesticide

Introduction

The intensive use of pesticides in modern agriculture is responsible for global environmental pollution that affects water quality. Between 1998 and 2008, in France alone, 878 water resources were abandoned due to pollution, i.e. nitrates (506), pesticides (183) or both (189) (Direction Générale de la Santé 2012). Diffuse pollution contributes to the contamination of surface water by run-off, leaching, subsurface drainage and spray drift (Margoum et al. 2006). Several techniques have been developed for the removal of pollutants from surface water. Some compounds have been banned due to their excessive occurrence in environmental settings (Schiavon et al. 1995), such as atrazine, which was prohibited in 2003. In addition, agricultural practices have to limit the export of pesticides (Journal Officiel du Conseil de la Communauté Européenne 2006) through optimisation of treatment periods, effective monitoring (monitoring networks) or the use of non-chemical methods (organic farming being the main such method) of reducing pollution. In addition to these global actions, good agro-environmental practices, such as grass cover bands and untreated areas, have been put in place to restrict the export of pesticides. These practices have demonstrated their effectiveness against pathways (run-off, spray drift) of agricultural pollutants (Reichenberger et al. 2007), but they are ineffective against pesticides exported by the flow of water from drainage tiles that bypass these buffer zones.

For drain water, pesticide losses are generally accepted to be approximately 0.5 % of the applied rate (Brown et al. 1995, 2004; Riise et al. 2004) but can reach 5 % (Carter 2000) and even 10 % under certain conditions (Accinelli et al. 2002). In France, more than 10 % of agricultural lands are drained, and in Lorraine, approximately 20 % of agricultural lands are

Responsible editor: Philippe Garrigues

R. Vallée (✉) · S. Dousset · D. Billet
LIEC, UMR 7360 CNRS, Université de Lorraine, BP 70239,
54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France
e-mail: romain.vallee@univ-lorraine.fr

M. Benoit
ASTER, UR 055 INRA, 662 Avenue Louis Buffet,
88500 Mirecourt, France

Published online: 20 June 2013

 Springer

Annexe 13 : Chapitre 3 ; article publié dans « Environmental Science and Pollution Research ».

drained (Recensement Agricole 2010). This percentage can reach 70 % in some Lorraine watershed (Chartier, pers. comm.). Water from these drained fields creates hot spots of high pesticide contamination of fresh water in the rivers. Two studies conducted in Lorraine reported peak pesticide concentrations in drainage water ranging from 5.9 to 33.2 $\mu\text{g/L}$ for alachlor, from 5.2 to 118.5 $\mu\text{g/L}$ for bentazon (Dousset et al. 2004) and from 171.6 to 395.3 $\mu\text{g/L}$ for metolachlor (Novak et al. 2001). These values exceed the limits set by the European water framework directive (Journal Officiel du Conseil de la Communauté Européenne 2000).

Therefore, the objective of this study is to evaluate the effectiveness of constructed wetlands, which are often proposed to be good agricultural practices and located between output drains and drainage to reduce export of agricultural pollutants (Schulz and Peall 2001; Rogers and Stringfellow 2009). We evaluated the adsorption and desorption capacities of different matrices found in these rustic remediation zones (RRZ) for drainage water filtration, installed in the grass cover bands of agricultural fields. Six pesticides [2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (2,4-MCPA), boscalid, isoproturon, napropamide, prochloraz and tebucorazole]

used in Lorraine, with various physical and chemical properties, were studied.

Materials and methods

Experimental sites and sampling procedure

The selected substrates were taken from two recent RRZ designed in 2010 at Jallaucourt (Moselle, Lorraine, France) and Ollainville (Vosges, Lorraine, France) (Fig. 1). The RRZ at Jallaucourt consisted of a ditch 10 m long, 4 m wide and 1.5 m deep. A bundle of straw was placed in the middle of the ditch to reduce the rate of water flow and play the role of a filter. The RRZ at Ollainville consisted of a triangular vegetated pond (20.5 \times 15.5 \times 11 m) with a water depth between 0.6 and 0.8 m. Spontaneous vegetation of *Typha latifolia*, *Callitriche platycarpa* and *Glyceria notata* has developed since the recent construction of this RRZ.

Samples were collected within the RRZ at Jallaucourt and Ollainville on 16 and 23 March 2011, respectively, from bare soil (soil), sediment in vegetated zones and straw. The samples

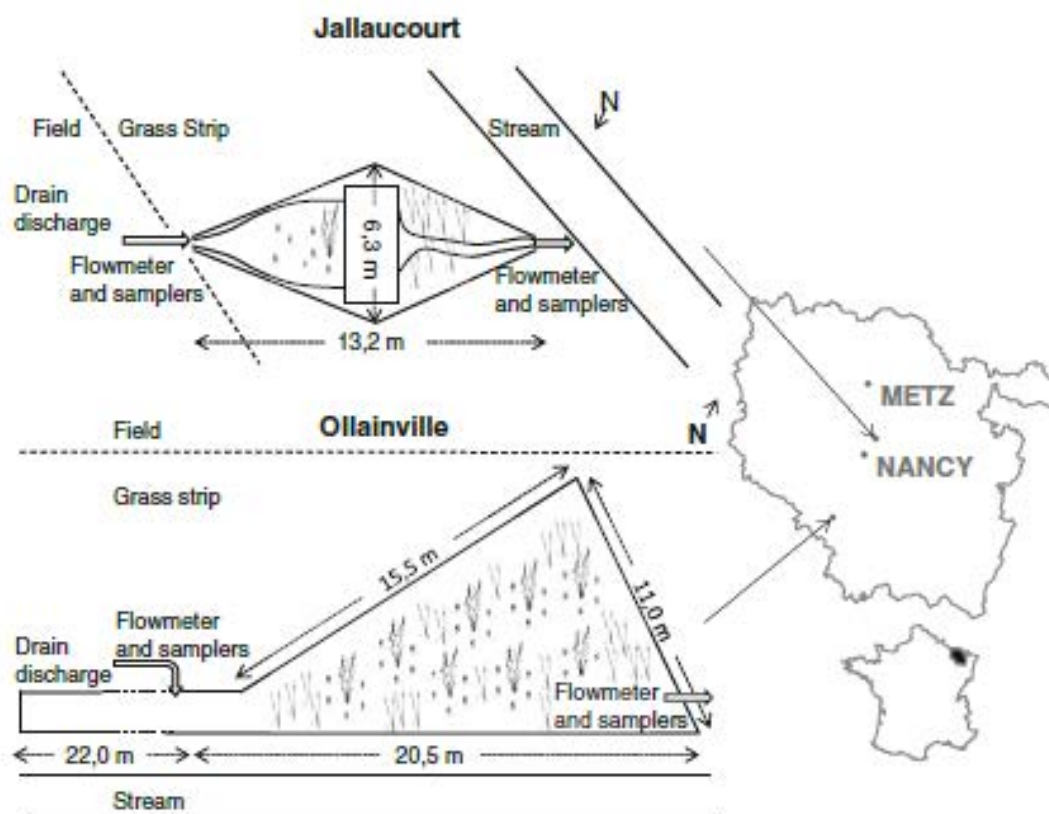


Fig. 1 Location map and schematic diagram of the vegetated ditch (Jallaucourt) and pond (Ollainville)

Annexe 13 : Chapitre 3 ; article publié dans « Environmental Science and Pollution Research ».

were collected in plastic bags and transported to a laboratory. The soils and sediments were air-dried, homogenised and passed through a 2-mm sieve. The straw was air-dried and cut up into 2- to 3-cm fragments. The main physico-chemical properties of the substrates are shown in Table 1. The measurements of particle size (NF X 31-107), pH (NF ISO 10693), organic carbon (NF ISO 10964), total nitrogen (NF ISO 10878), calcium carbonate (NF ISO 10693) and cationic exchange capacity (CEC) (NF X 31-130) were performed at INRA in Arras. Specific surface measurements were conducted at laboratory by adsorption/desorption of nitrogen at 77 K after degassing at 110 °C under a vacuum (10^{-6} mbar).

Selection of pesticides and chemicals

Nearly 70 pesticides were applied to drained plots feeding the two RRZ. These pesticides were analysed by ANSES (Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail, Laboratoire d'Hydrologie, Nancy, France) in waters flowing into and out of the RRZ. Six pesticides were selected for laboratory on the basis of frequency of use, the applied amounts and the diversity of their physico-chemical properties. The pesticides selected were three herbicides—2,4-MCPA (2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid) (MCPA), isoproturon (3-(4-isopropylphenyl)-1,1-dimethylurea) (IPU) and napropamide (*N,N*-diethyl-2-(1-naphthyl)propionamide) (NPP)—and three fungicides—boscalid (2-chloro-*N*-(4'-chlorobiphenyl-2-yl)nicotinamide) (BCL), prochloraz (*N*-propyl-*N*-[2-(2,4,6-trichlorophenoxy)ethyl]imidazole-1-carboxamide) (PCZ) and tebuconazole (1-*p*-chlorophenyl-4,4-dimethyl-3-(1*H*-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan-3-ol) (TBZ). The main characteristics of these pesticides are given in Table 2. The analytical standards were purchased from Sigma-Aldrich (Seelze, Germany). All are analytical standard grade (>98 %).

Sorption studies

Sorption of the pesticides to substrates was studied using a batch equilibrium technique. Pesticide dilutions were prepared

in 0.01 M CaCl₂. The initial concentrations were 0.05, 0.125, 0.25, 0.5, 1, 2 and 4 mg/L for each pesticide. Low concentrations were calculated from the pesticide flows observed in the field, with contact surfaces representative of annual pesticide exposure in the RRZ.

For each concentration, three samples of 2 ± 0.002 g of soil/sediment and 0.2 ± 0.002 g of straw (corresponding to an equivalent soil volume) were shaken in a 40-mL polycarbonate centrifuge tube with 10 mL of the pesticide solution. The mixtures were shaken for 24 h at 20 ± 1 °C with a rotary shaker at 60 rpm. The suspensions were centrifuged for 30 min at $10,400 \times g$, and 1.5 mL of aliquots was sampled for analysis. Blanks and controls were prepared to quantify adsorption of pesticides on the tubes and to check the non-contamination of the matrices, respectively.

Desorption isotherms were developed immediately after adsorption from the initial concentrations at 0.125 and 2 mg/L. After centrifugation, the supernatant was replaced with 10 mL of 0.01 M CaCl₂ aqueous solution. The tubes were vibrated to disperse the soil pellets and were shaken for 24 h at 20 °C with a rotary shaker (60 rpm). Four successive desorption steps were performed for the initial concentrations of 2 and 0.125 mg/L.

Adsorption and desorption modelling

The sorbed pesticide concentration (x/m in milligram per kilogram) was calculated from the difference between the initial concentration (C_0 in milligram per litre) and the equilibrium concentration (C_{eq} in milligram per litre), the volume of pesticide solution was added (V in litre) and the mass substrate was given (M):

$$x/m = \frac{V}{M} \times (C_0 - C_{eq})$$

The adsorption data were described using Freundlich Eq. (1) and linear Eq. (2), and the desorption data were described using Freundlich Eq. (3):

Table 1 Physico-chemical characteristics of the studied substrates

Substrate	Clay g kg ⁻¹	Silt g kg ⁻¹	Sand g kg ⁻¹	pH (H ₂ O)	Organic carbon g kg ⁻¹	Total nitrogen g kg ⁻¹	Total calcareous g kg ⁻¹	CEC cmol+ kg ⁻¹	Specific surface m ² g ⁻¹
Jallincourt									
Soil (<i>J_{so}</i>)	624	350	25	7.87	12.3	1.41	<1	37.8	72.5 ± 0.2
Straw (<i>J_s</i>)	—	—	—	—	359.0	12.2	—	—	0.5 ± 0.3
Ollainville									
Soil (<i>O_{so}</i>)	594	360	45	7.51	15.0	1.52	<1	33.0	58.3 ± 0.2
Sediment (<i>O_{se}</i>)	563	391	45	7.16	17.0	1.72	1.3	30.5	50.1 ± 0.1

CEC cationic exchange capacity

Annexe 13 : Chapitre 3 ; article publié dans « Environmental Science and Pollution Research ».

Table 2 Main properties of the six studied pesticides (FootPrint 2011)

	2,4-MCPA	Isoproturon	Napropamide	Boscalid	Prochloraz	Tebuconazole
Water solubility at 20 °C (mg/L)	29.4 × 10 ⁴	70.2	74.0	4.6	26.5	36.0
Vapour pressure at 25 °C (mPa)	4.00 × 10 ⁻¹	5.50 × 10 ⁻³	2.20 × 10 ⁻²	7.20 × 10 ⁻⁴	1.5 × 10 ⁻⁴	1.30 × 10 ⁻³
Sorption coefficient <i>K_{oc}</i> (L/kg)	n.d.	122 (36–241)	839 (435–1,609)	809 (750–1,200)	500 (n.d.)	769 (102–1,249)
Half-life at 20 °C (days)	24 (7–41)	12 (7.2–18.2)	308 (120–400)	246 (27–372)	223.6 (22.1–936.1)	365 (n.d.)

n.d. unavailable data

Values in italics are an interval given to footprint

$$x/m = K_{\text{ads}} \times C_{\text{eq}}^{\text{ads}} \quad (1)$$

were 10.3, 55.6, 51.9, 18.9, 10.0 and 15.3 µg/L for IPU, MCPA, PCZ, BCL, NPP and TBZ, respectively.

$$x/m = K_d \times C_{\text{eq}} \quad (2)$$

Statistical analysis

$$x/m = K_{\text{des}} \times C_{\text{eq}}^{\text{des}} \quad (3)$$

Statistical analyses were conducted using the XLStat software. An analysis of variance (ANOVA) was conducted using Duncan's test to detect significant differences ($\alpha=0.05$) between the K_f and K_{des} matrices for the six pesticides studied.

where K_{ads} and K_{des} are empirical adsorption and desorption coefficients (milligram¹⁻ⁿ per litreⁿ per kilogram), respectively; n_{ads} and n_{des} are empirical adsorption and desorption coefficients, respectively; and K_d is the coefficient of sorption (litre per kilogram). A hysteresis coefficient (H) was calculated ($H=n_{\text{des}}/n_{\text{ads}}$) for the described desorption. In general, hysteresis is defined only for $H<0.7$ (Barriuso et al. 1994).

Chromatographic analysis

Chromatographic analyses were conducted using the dual RSLC Ultimate 3000, Dionex. Each sample (500 µL) was injected. The sample was flushed onto the online solid-phase extraction (SPE) with acidified water (H₃PO₄, pH 2.5) at a flow rate of 1 mL/min. The SPE column was the Oasis HLB 25 µm, 2.1 × 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 acidified water 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 six analytes under 35 °C on the Synergi Hydro-*RP* C18 HPLC column (50 × 2.1 mm, 2.5 µm), Phenomenex. The mobile phase at a flow rate 333 µL/min consisted of a gradient of methanol and distilled water at pH 2.5. The gradient started at 50 % methanol and finished at 100 % in 5.3 min. The six pesticides were examined using a diode array detector. 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: $\text{LOQ}=10 \text{ (SD/S)}$ (Miller and Miller 1988). The calculated LOQ values

Results and discussion

Sorption modelling

Two sorption models were used to fit the experimental data. The determination coefficient values (r^2) obtained for the linear models ranged from 0.15 to 0.98 for adsorption (data not shown), and those obtained for the Freundlich equation ranged from 0.15 to 1.00 for adsorption. The lowest r^2 values were obtained for MCPA. Indeed, MCPA presents high water solubility, and the common sorption models did not fit (Hiller et al. 2009). For desorption, only the Freundlich equation was used, and the r^2 values ranged from 0.53 to 1.00 for C_i of 2 mg/L and from 0.01 to 0.95 for C_i of 0.125 mg/L (Tables 3 and 4). The Freundlich equation better described the experimental sorption data of our pesticides (Douset et al. 2007; De Wilde et al. 2009; Passeport et al. 2011) except for MCPA. This model was therefore selected for use in this study (Fig. 2). Few points corresponding to the lowest concentrations in MCPA, PCZ or BCL were below the LOQ and thus were not taken into account for drawing isotherms.

Adsorption isotherms

Presentation of data

The adsorption coefficient values obtained (K_{ads}) ranged from 0.74 to 20.48 mg¹⁻ⁿLⁿkg⁻¹ for IPU and from 16.33 to 442.6 mg¹⁻ⁿLⁿkg⁻¹ for PCZ and for Jallaucourt soil (J_{so})

Annexe 13 : Chapitre 3 ; article publié dans « Environmental Science and Pollution Research ».

Table 3 Values of the Freundlich adsorption parameters K_{fads} (milligram¹⁻ⁿ per litreⁿ per kilogram) and n_{ads} for the six pesticides studied on substrates and K_{foc} (milligram¹⁻ⁿ per litreⁿ per kilogram)

Substrate parameter	2,4-MCPA	Isoproturon	Napropamide	Boscalid	Prochloraz	Tebuconazole
J_{so}						
K_{fads}	1.05±0.15a (a)	0.74±0.14a (a)	3.16±0.10a (b)	4.75±0.17a (c)	16.33±0.66a (e)	5.77±0.32a (d)
n_{ads}	0.56±0.13	0.72±0.16	0.75±0.04	0.88±0.05	0.73±0.04	1.08±0.10
r^2	0.70	0.73	0.99	0.98	0.98	0.96
K_{foc}	85.37bc	60.16a	256.91b	386.18a	1,327.64a	469.11a
J_{st}						
K_{fads}	41.94±7.20b (a)	20.48±1.32b (a)	77.42±2.92b (b)	191.76±7.19b (d)	442.63±45.71c (e)	127.85±4.94c (c)
n_{ads}	0.14±0.14	0.81±0.06	0.76±0.05	1.11±0.09	1.12±0.12	0.85±0.06
r^2	0.15	0.97	0.98	0.97	0.95	0.97
K_{foc}	116.82c	57.05a	215.65a	534.15b	1,232.95a	356.13b
O_{so}						
K_{fads}	1.04±0.20a (a)	1.00±0.04a (a)	5.01±0.14a (b)	8.47±0.13a (c)	41.74±4.42ab (d)	10.94±0.69b (c)
n_{ads}	0.39±0.17	0.82±0.04	0.78±0.04	0.82±0.03	0.80±0.06	0.92±0.12
r^2	0.45	0.99	0.99	1.00	0.96	0.90
K_{foc}	69.33ab	66.67a	334.00c	564.67c	2,782.67b	729.33c
O_{st}						
K_{fads}	1.01±0.17a (a)	0.95±0.09a (a)	4.99±0.16a (ab)	9.05±0.21a (bc)	63.32±7.65b (d)	12.37±0.74b (c)
n_{ads}	0.33±0.13	0.66±0.09	0.75±0.04	0.79±0.04	0.88±0.06	0.79±0.09
r^2	0.47	0.89	0.98	0.99	0.97	0.91
K_{foc}	59.41a	55.88a	293.53c	532.35b	3,724.71c	727.65c

Different letters in the same column indicate significant differences ($\alpha=0.05$, Duncan's test) and different letters between parentheses in same line indicate significant differences ($\alpha=0.05$, Duncan's test); $K_{foc}=K_{fads}/OC\%\times 100$

and Jallaucourt straw (J_{st}) substrates, respectively (Table 3, Fig. 2). The observed n_{ads} ranged from 0.14 to 1.12. In general, MCPA had the lowest n_{ads} coefficient values ($0.14 < n_{ads} < 0.56$), whereas PCZ had the highest coefficient values ($0.73 < n_{ads} < 1.12$). For each pesticide, the observed n_{ads} values were similar for all of the substrates, which suggest the same adsorption mechanisms. According to Giles et al. (1960), the isotherms observed can be classified as L or S types depending on the pesticides and substrates.

Comparing data

On the basis of adsorption capacity, the pesticides were classified as follows: PCZ >> TBZ-BCL > NPP > MCPA-IPU (Table 3). The relative adsorption capacities could be related to pesticide properties, particularly solubility and K_{oc} (Table 2), as well as the ionic form. Indeed, IPU and MCPA had the lowest K_{fads} values for all substrates (Table 3). The low n_{ads} values for IPU and MCPA indicate a low affinity between the substrates and these compounds, as well as rapid saturation of the sorption sites. The L-type isotherms ($n_{ads} < 1$) correspond to a decrease in the availability of sorption sites when the pesticide concentration increases (Giles et al. 1960). The values of the Freundlich parameters K_{fads} and n_{ads} obtained were in agreement with those reported by Fouqué-

Brouard and Fournier (1996), Nemeth-Konda et al. (2002), Dousset et al. (2007), De Wilde et al. (2009) and Passeport et al. (2011), who reported K_{fads} values ranging from 0.52 to 2.12 mg¹⁻ⁿLⁿkg⁻¹ for soils. The values obtained for MCPA are in agreement with those given by Thorstensen et al. (2001), Paszko (2011) and Hiller et al. (2012), who measured K_{fads} values ranging from 0.37 to 1.50 mg¹⁻ⁿLⁿkg⁻¹. MCPA is a weak acid ($pK_a=3.72$ at 25 °C). In our study, pH varied from 7.2 to 7.9; as a result, MCPA was predominantly in an anionic form, which limited adsorption due to electrostatic repulsion of negatively charged soil particles (clay, OC) (Thorstensen et al. 2001).

PCZ showed the highest K_{fads} values for all substrates, varying between 16.33 and 442.63 mg¹⁻ⁿLⁿkg⁻¹ for J_{so} and J_{st} substrates, respectively. These values are in agreement with those reported by Rütters et al. (1999) and Roy et al. (2000). However, these soils contained lower amounts of organic carbon (0.77–1.42 %) and clay (17.4–28 %). These authors have also demonstrated a positive correlation between K_{fads} and organic carbon content and a negative correlation with pH. These correlations were also observed in our study (Pearson's test, $OC\%=0.999$ ($p=0.025$); $pH=-0.999$ ($p=0.025$)). Prochloraz is a weak base ($pK_a=3.8$) and the pH of the studied substrates was more than 3 units of pK_a . In this condition, the ionic form was of minor importance. However,

Annexe 13 : Chapitre 3 ; article publié dans « Environmental Science and Pollution Research ».

Table 4 Values of the Freundlich desorption parameters K_{des} (milligram¹⁻ⁿ per litreⁿ per kilogram) and n_{des} for pesticides studied on substrates

Pesticide	Substrate	Freundlich parameters			%ads	%des	H
		K_{des}	n	r^2			
Desorption C_i 2 mg/L							
2,4-MCPA	J_{30}	n.s.	n.s.	n.s.	17.8±1.1	n.s.	n.s.
	J_{48}	n.s.	n.s.	n.s.	37.3±5.9	n.s.	n.s.
	O_{10}	n.s.	n.s.	n.s.	18.8±0.7	n.s.	n.s.
	O_{18}	n.s.	n.s.	n.s.	23.7±1.5	n.s.	n.s.
Isoproturon	J_{30}	0.81±0.03	0.18±0.02	0.91	9.8±0.4	63.9±5.2	0.26
	J_{48}	24.75±2.74	0.19±0.06	0.53	19.4±3.1	73.0±20.3	0.23
	O_{10}	1.20±0.03	0.33±0.01	0.97	15.1±0.4	78.7±4.4	0.40
	O_{18}	1.31±0.05	0.16±0.02	0.89	15.3±0.7	54.8±5.9	0.24
Napropamide	J_{30}	3.24±0.07	0.36±0.02	0.98	36.5±0.7	69.0±3.0	0.48
	J_{48}	75.22±7.42	0.36±0.07	0.68	18.9±3.7	64.2±14.7	0.47
	O_{10}	4.90±0.07	0.32±0.01	0.99	50.7±0.2	57.5±0.2	0.41
	O_{18}	4.86±0.13	0.27±0.02	0.95	51.5±1.3	53.1±1.3	0.35
Boscalid	J_{30}	4.42±0.25	0.78±0.07	0.93	44.5±0.5	95.1±2.1	0.89
	J_{48}	129.53±20.75	0.59±0.13	0.62	64.0±2.0	68.1±13.1	0.53
	O_{10}	8.41±0.45	0.64±0.04	0.95	63.6±0.2	67.8±0.3	0.78
	O_{18}	8.88±0.44	0.64±0.04	0.96	65.1±0.9	65.5±0.1	0.81
Prochloraz	J_{30}	9.01±0.68	0.31±0.04	0.87	66.2±0.4	37.8±1.5	0.44
	J_{48}	119.99±12.63	0.18±0.05	0.58	65.5±2.0	33.2±5.9	0.16
	O_{10}	10.67±1.25	0.20±0.04	0.70	75.0±0.1	23.3±0.0	0.25
	O_{18}	10.26±2.63	0.18±0.09	0.29	76.4±0.2	23.5±0.8	0.20
Tebuconazole	J_{30}	4.62±0.10	0.59±0.02	0.99	44.9±0.7	79.6±3.0	0.54
	J_{48}	98.13±11.76	0.43±0.09	0.66	57.1±3.9	64.0±14.2	0.50
	O_{10}	7.09±0.05	0.47±0.01	1.00	60.4±0.2	60.1±0.4	0.51
	O_{18}	8.96±0.20	0.47±0.02	0.99	67.6±0.9	52.6±1.2	0.59
Desorption C_i 0.125 mg/L							
2,4-MCPA	J_{30}	n.d.	n.d.	n.d.	7.3±6.6	n.d.	n.d.
	J_{48}	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	O_{10}	n.d.	n.d.	n.d.	4.2±0.5	n.d.	n.d.
	O_{18}	n.d.	n.d.	n.d.	40.9±11.1	n.d.	n.d.
Isoproturon	J_{30}	n.s.	n.s.	n.s.	21.4±8.5	n.s.	n.s.
	J_{48}	n.s.	n.s.	n.s.	81.2±1.4	n.s.	n.s.
	O_{10}	n.s.	n.s.	n.s.	29.5±5.5	n.s.	n.s.
	O_{18}	n.s.	n.s.	n.s.	18.8±2.4	n.s.	n.s.
Napropamide	J_{30}	0.26±0.03	0.14±0.02	0.87	39.9±0.6	29.8±4.1	0.18
	J_{48}	3.92±0.23	0.14±0.01	0.95	55.7±0.0	23.1±1.0	0.18
	O_{10}	n.s.	n.s.	n.s.	54.9±5.0	n.s.	n.s.
	O_{18}	0.47±0.04	0.17±0.02	0.93	57.7±0.6	23.2±1.6	0.22
Boscalid	J_{30}	0.99±0.24	0.41±0.59	0.87	55.4±1.2	39.8±3.5	0.46
	J_{48}	n.d.	n.d.	n.d.	45.1±0.4	n.d.	n.d.
	O_{10}	1.23±0.37	0.34±0.07	0.79	70.8±1.8	24.0±1.2	0.41
	O_{18}	2.10±0.91	0.46±0.09	0.78	71.3±0.16	26.7±0.9	0.59
Prochloraz	J_{30}	n.d.	n.d.	n.d.	42.1±0.5	n.d.	n.d.
	J_{48}	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	O_{10}	n.d.	n.d.	n.d.	45.1±0.4	n.d.	n.d.
	O_{18}	n.d.	n.d.	n.d.	41.3±2.5	n.d.	n.d.
Tebuconazole	J_{30}	1.36±1.77	0.53±0.35	0.30	55.3±8.6	66.8±18.1	0.49

Annexe 13 : Chapitre 3 ; article publié dans « Environmental Science and Pollution Research ».

Table 4 (continued)

Pesticide	Substrate	Freundlich parameters			%ads	%des	H
		K_{fbc}	n	r^2			
	J_{st}	n.d.	n.d.	n.d.	59.9±1.6	n.d.	n.d.
	O_{so}	4.00±2.76	0.72±0.18	0.72	60.9±2.8	53.5±8.2	0.78
	O_{ss}	0.33±0.69	0.09±0.5	0.01	68.5±1.7	58.5±10.7	0.11

 $H = n_{des}/n_{ads}$

%ads amount of pesticide adsorbed for the initial concentration, %des cumulative amounts desorbed, n.d. unavailable data, n.s. no significant data

the pH close to hydrophobic surfaces of colloids can be 1 unit lower (Gaillardon et al. 1991). Thus, the ionic form at the interface could facilitate adsorption (Roy et al. 2000). In such conditions, the adsorption mechanisms involved are both physical and ionic, depending on the pH.

The values of the Freundlich parameters K_{fbc} and n_{fbc} obtained for NPP, BCL and TBZ were between those obtained for IPU/MCPA and for PCZ. The K_{fbc} values ranged from 3.16 to 77.42 $\text{mg}^{1-n}\text{L}^n\text{kg}^{-1}$, from 4.75 to 191.76 $\text{mg}^{1-n}\text{L}^n\text{kg}^{-1}$ and from 5.77 to 127.85 $\text{mg}^{1-n}\text{L}^n\text{kg}^{-1}$ for NPP, BCL and TBZ, respectively. The n_{fbc} values varied from 0.75 to 0.78, from 0.79 to 1.11 and from 0.79 to 1.08 for NPP, BCL and TBZ, respectively. Little information is available in the literature on these molecules. The values obtained for NPP are in agreement with those presented by Aguer et al. (2000) and Sadegh-Zadeh et al. (2012).

Effect of matrix substrates

On the basis of retention capacity, the substrates were classified as follows: $J_{st} \gg \text{Ollainville sediment } (O_{ss}) > \text{Ollainville soil } (O_{so}) > J_{so}$ (Table 3). For all pesticides, the K_{fbc} values obtained for J_{st} were significantly greater (ANOVA, Duncan, $\alpha=0.05$) than those for other substrates (Table 3, Fig. 2). These results were directly related to the organic carbon content, which was 20 to 30 times higher than that in the soil and sediments. De Wilde et al. (2009) reported the same results for isoproturon and straw; however, those authors reported a lower adsorption ($K_{fbc}=7.91 \text{ mg}^{1-n}\text{L}^n\text{kg}^{-1}$) than that obtained in this study ($20.48 \text{ mg}^{1-n}\text{L}^n\text{kg}^{-1}$). Differences in the preparation of the straw could explain these results. Indeed, Rogers and Stringfellow (2009) showed adsorption increasing from 7.6 to 96.2 % when organic substrates were cut more finely (from 5 to 1 cm long).

The differences in K_{fbc} values for MCPA, IPU, NPP and BCL were not significant for the other substrates. However, significantly lower K_{fbc} values were obtained for the J_{so} substrate than for the O_{so} and O_{ss} substrates for PCZ and TBZ, which are the molecules that exhibited the highest adsorption (Table 3). These results could be explained by the higher correlation coefficients for these pesticides between the

organic carbon content and the J_{so} substrate, which contained the lowest amount of organic carbon.

However, while J_{st} had the highest adsorption coefficient (for all substrates) with respect to its organic carbon content, the nature and quality of the organic matter is also important. Indeed, by standardising the adsorption coefficients by organic carbon content, it is possible to compare the K_{fbc} ($K_{fbc}=K_{fbc}/OC\% \times 100$) (Table 3) and, therefore, the nature and quality of the organic carbon in different substrates (Chiou et al. 1998; De Wilde et al. 2009). The K_{fbc} values obtained for J_{st} were significantly lower than those for NPP, TBZ and PCZ (Table 3), which are the pesticides with the highest adsorption capacities. In contrast, J_{st} had the highest K_{fbc} values for MCPA, and no significant differences were detected between the different modalities for IPU. These results could be explained by the lower degree of humification of the organic matter in straw, compared to soils and sediment. However, other parameters also play a role in soil and sediment adsorption, such as clay content, CEC and specific surface, as reported by Passepourt et al. (2011) for IPU, metazachlor and epoxiconazole. These authors reported lower K_{fbc} values for plants and dead leaves than for soil and sediment, which had the highest K_f values.

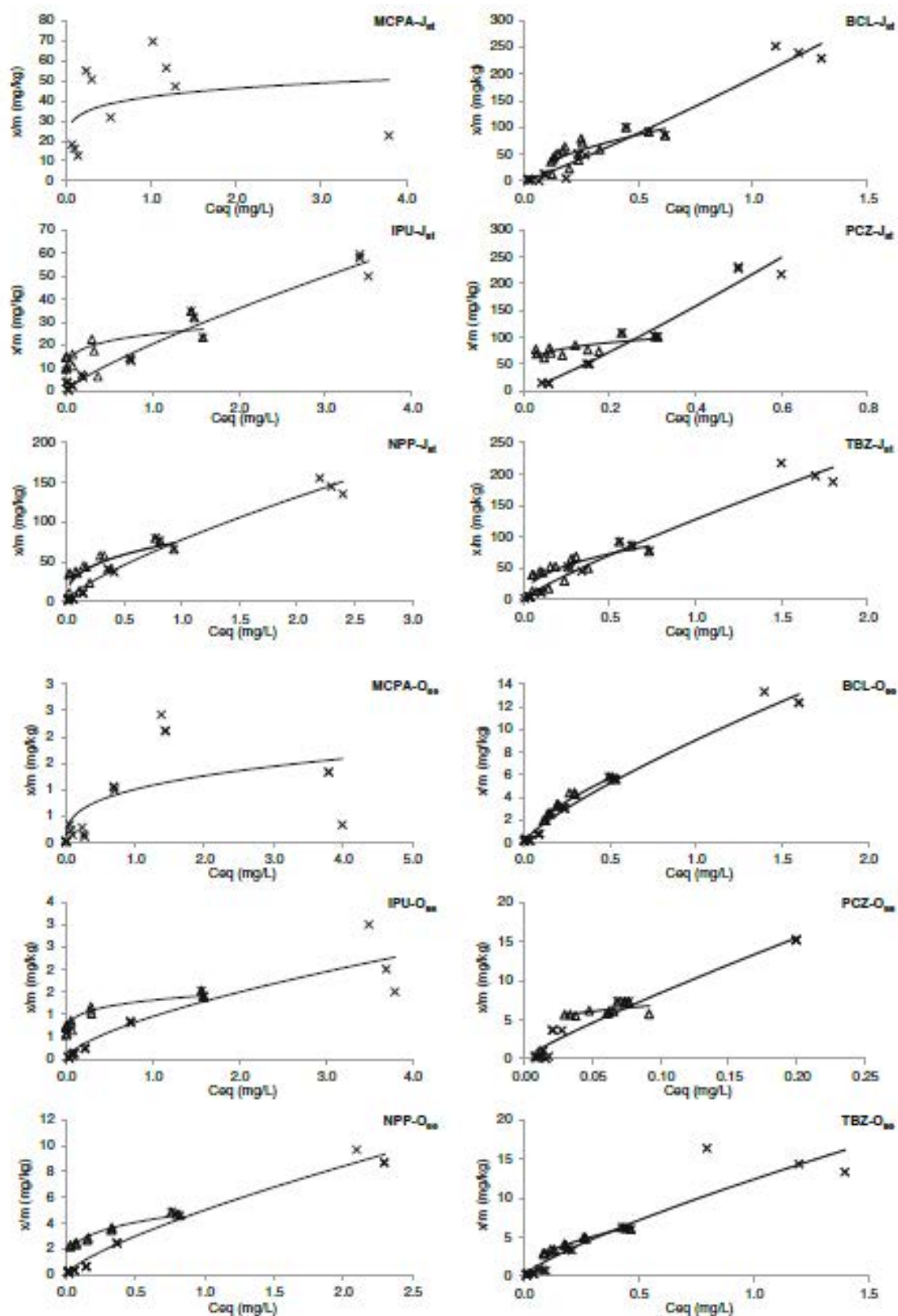
However, adsorption alone does not dictate the behaviour of pesticides in the environment. Reversibility and the forces involved in these processes influence the fates of pesticides on substrates. Thus, desorption has a very strong influence on their behaviour in the environment.

Desorption isotherms

Presentation of data

The desorbed amounts were highly variable for the different pesticides and substrates. The desorbed amounts varied from a few percentages to more than 70 % of the initial amounts adsorbed. In addition, for the two initial concentrations, no significant desorption was observed for MCPA, nor was significant desorption observed for IPU or PCZ at the initial concentration of 0.125 mg/L (Table 4). For these conditions, the hysteresis coefficient H (n_{des}/n_{ads}) could not

Annexe 13 : Chapitre 3 ; article publié dans « Environmental Science and Pollution Research ».



Annexe 13 : Chapitre 3 ; article publié dans « Environmental Science and Pollution Research ».

Table 5 Non-desorbable amounts of pesticides on different substrates (milligram per kilogram)

	J_{so} mg/kg	J_{st} mg/kg	O_{so} mg/kg	O_{st} mg/kg
C_i 2 mg/L				
2,4-MCPA	1.78 ± 0.06 (0) ^a	53.35 ± 4.42 (0)	1.67 ± 0.09 (0)	2.47 ± 0.19 (0)
Isoproturon	0.33 ± 0.05 (4)	12.18 ± 2.49 (4)	0.30 ± 0.06 (4)	0.65 ± 0.09 (4)
Napropamide	1.04 ± 0.10 (4)	26.47 ± 10.94 (4)	1.97 ± 0.01 (4)	2.21 ± 0.06 (4)
Boscalid	0.19 ± 0.08 (4)	29.47 ± 12.19 (4)	1.79 ± 0.02 (4)	1.96 ± 0.01 (4)
Prochloraz	3.98 ± 0.09 (3)	69.01 ± 6.29 (3)	5.50 ± 0.00 (3)	5.60 ± 0.06 (3)
Tebuconazole	0.84 ± 0.12 (4)	30.74 ± 12.19 (4)	2.18 ± 0.02 (4)	2.91 ± 0.08 (4)
Sum	8.16 ± 0.50	221.22 ± 48.52	11.73 ± 0.20	15.80 ± 0.49
C_i 0.125 mg/L				
2,4-MCPA	0.05 ± 0.02 (0)	n.d.	0.02 ± 0.00 (0)	0.02 ± 0.00 (0)
Isoproturon	0.10 ± 0.04 (0)	3.67 ± 0.08 (0)	0.13 ± 0.03 (0)	0.09 ± 0.01 (0)
Napropamide	0.12 ± 0.01 (2)	1.81 ± 0.03 (2)	0.19 ± 0.03 (2)	0.19 ± 0.00 (2)
Boscalid	0.13 ± 0.01 (2)	2.45 ± 0.05 (0)	0.22 ± 0.00 (2)	0.21 ± 0.00 (2)
Prochloraz	0.32 ± 0.00 (0)	n.d.	0.34 ± 0.00 (0)	0.31 ± 0.02 (0)
Tebuconazole	0.09 ± 0.05 (2)	4.17 ± 0.10 (0)	0.14 ± 0.03 (2)	0.14 ± 0.04 (2)
Sum	0.81 ± 0.13	12.10 ± 0.26	1.04 ± 0.09	0.96 ± 0.07

n.d. unavailable data

^aNumber between parentheses corresponds to the number of significant desorption

be calculated, but the H values were notable for BCL and TBZ. In general, the H coefficient was lowest for the 0.125 mg/L concentration. These results could be explained by the presence of high- and low-energy sorption sites. At lower concentrations, high-energy sites were occupied first, which limited desorption. Hiller et al. (2009) showed a lower desorption of MCPA, ranging from 3.5 to 20.3 %, for initial concentrations of 5.7 and 56.6 mg/L, respectively. The amounts adsorbed at low concentrations are mostly bonded to substrates, which could explain the lower H coefficient values for the initial concentration of 0.125 mg/L.

Comparing data

On the basis of desorption capacity, the pesticides were classified as follows: BCL > TBZ > NPP > IPU > PCZ > MCPA. No significant desorption was observed for MCPA. Alister et al. (2011) and Paszko (2011) reported high desorption for MCPA at higher initial concentrations, ranging from 3.5 to 25 mg/L. However, these studies were conducted under different pH conditions, ranging from 4.3 to 6.0, and the authors explained that MCPA desorption is inversely correlated with pH. In contrast, the pH of our substrates ranged from 7.2 to 7.9, which could explain the low desorption levels observed. PCZ and IPU had the lowest H coefficient values, ranging from 0.16 to 0.44 and from 0.23 to 0.40, respectively, for the 2 mg/L concentration (Table 4, Fig. 2). These low values indicate low sorption

reversibility. For IPU, the results obtained are in agreement with those of Fouqué-Brouard and Fournier (1996) and Passepourt et al. (2011). For PCZ, Roy et al. (2000) suggested that pesticide diffusion in the soil aggregates was responsible for low desorption. NPP and TBZ had relatively similar H coefficient values, ranging from 0.35 to 0.48 for the NPP and from 0.50 and 0.59 for the TBZ at the 2 mg/L concentration. BCL had the highest H coefficient values, ranging from 0.53 to 0.89 at the 2 mg/L concentration. These values were the highest, and according to Barriuso et al. (1994), no hysteresis can be defined when $0.7 < H < 1$. The adsorption of BCL is therefore very reversible, which reduces the amount of the pesticide retained in the long term.

Effect of matrix substrates

The non-desorbable pesticide amounts are reported in Table 5. Although desorption processes were important for the J_{st} substrates, J_{st} had the largest amounts of non-desorbable residues. The total amount of non-desorbable pesticide residues was 224.21 mg/kg at the 2 mg/L concentration, or 14 to 28 times greater than for the other substrates. This ratio was lower but still high for the 0.125 mg/L concentration, and the total amount of non-desorbable pesticide residues was 12.10 mg/kg. These results for retention capacity confirm the filter effect of the bundle of straw, even at low concentrations. For the other substrates, the non-desorbable pesticide amounts ranged from 8.15 to 15.79 mg/kg and from 0.80 and 1.03 mg/kg for the 2 and 0.125 mg/L concentrations, respectively (Table 5). The lower values were observed for the J_{so} substrate, which had the lowest organic carbon content.

◀ Fig. 2 Adsorption (cross symbols) and desorption (triangle symbols) isotherms for all molecules on the straw (J_{st}) and sediments (O_{st}). Desorption isotherms from 2 mg/L⁻¹ initial concentration

Annexe 13 : Chapitre 3 ; article publié dans « Environmental Science and Pollution Research ».

Conclusions

The results of this study clearly demonstrate the importance of sorption in the operation and effectiveness of an RRZ, which is directly related to the physico-chemical properties of pesticides and substrates. Retention was greater for pesticides with hydrophobic properties (low solubility and high K_{oc}), as shown by the results obtained for PCZ, TBZ and BCL. The organic carbon content and nature of the substrate was found to have a strong effect on sorption. Straw had the highest K_{fads} and the largest amounts of non-desorbable pesticide amounts. The O_{ac} substrate had higher retention than the O_{so} and J_{so} substrates, in proportion to their higher organic carbon contents. At the RRZ scale, adsorption processes limit peak pesticide concentrations during the first rainfall events after treatment, and desorption causes pesticides to flow out of the RRZ. These phenomena occur during periods of drainage, i.e. from October to May in Lorraine. The formation of non-desorbable residues in the long term reduces the flow of pesticides into and out of the RRZ and decreases pesticide export to river systems. In addition, the formation of non-desorbable residues increases the residence time of pesticides in the RRZ and subsequently optimises their degradation (biological, chemical and/or physical).

Sorption alone does not determine the effectiveness of an RRZ. Other processes, such as degradation and water flow, need to be taken into account. However, planting vegetation and maintaining organic matrices (straw and dead leaves, etc.) inside RRZs are encouraged to increase their effectiveness. Moreover, plants could increase the efficiency of RRZs due to their absorption capacity and their contributions to the degradation processes. The presence of plants increases the water residence time and pesticide retention, especially during the drainage period.

Acknowledgments This research received financial support from the Zone Atelier Moselle and the Agence de l'Eau Rhin-Meuse. The authors thank A. Razafimanaharavo (LIEC, Nancy) and R. Mosser-Ruck (Géo Ressource, Nancy) for their helpful laboratory work. The authors also thank the farmers and R. Cherrier and F.X. Schott (Chambre Régionale d'Agriculture de Lorraine) for field access.

References

- Accinelli C, Vicari A, Pisa PR, Catizone P (2002) Losses of atrazine, metolachlor, promifluron and triasulfuron in subsurface drain water. I Field results *Agronomie* 22:399–411
- Agar JP, Cox L, Richard C et al (2000) Sorption and photolysis studies in soil and sediment of the herbicide napropamide. *J Environ Sci Heal B* 35:725–738
- Alister C, Araya M, Kogan M (2011) Effects of physicochemical soil properties of five agricultural soils on herbicide soil adsorption and leaching. *Cienc Investig Agrar* 38:243–251
- Barriso E, Laird DA, Koskinen WC, Dowdy RH (1994) Atrazine desorption from smectites. *Soil Sci Soc Am J* 58:1632–1638
- Brown CD, Hodgkinson R, Rose D et al (1995) Movement of pesticides to surface waters from a heavy clay soil. *Pestic Sci* 43:131–140
- Brown CD, Dubus IG, Fogg P et al (2004) Exposure to sulfosulfuron in agricultural drainage ditches: field monitoring and scenario-based modelling. *Pest Manag Sci* 60:765–776
- Carter AD (2000) Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. *Weed Res* 40:113–122
- Chiou CT, McGroddy SE, Kile DE (1998) Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. *Environ Sci Technol* 32:264–269
- Direction Générale de la Santé (2012) Abandons de captages utilisés pour la production d'eau destinée à la consommation humaine. Bilan Février. Rapport Ministère du travail, de l'emploi et de la santé 22p. <http://www.sante.gouv.fr/IMG/pdf/b00212.pdf>. Accessed February 2013.
- De Wilde T, Spanoghe P, Ryckebroe J et al (2009) Sorption characteristics of pesticides on matrix substrates used in biopurification systems. *Chemosphere* 75:100–108
- Doussot S, Babut M, Andreux F, Schiavon M (2004) Alachlor and bentazone losses from subsurface drainage of two soils. *J Environ Qual* 33:294–301
- Doussot S, Thevenot M, Pot V et al (2007) Evaluating equilibrium and non-equilibrium transport of bromide and isoproturon in disturbed and undisturbed soil columns. *J Contam Hydrol* 94:261–276
- FootPrint (2011) Footprint database, PPDB: pesticides properties, University of Hertfordshire. Publishing in Footprint <http://www.eu-footprint.org/fr/ppdb.html>. Accessed April 2011.
- Fouqué-Brouard CM, Fournier JM (1996) Adsorption-desorption and leaching of phenylurea herbicides on soils. *Talanta* 43:1793–1802
- Gaillardon P, Fauconnet F, Jamet P et al (1991) Study of diuron in soil solution by means of a novel simple technique using glass microfibre filter. *Weed Res* 31:357–366
- Giles CH, MacEwan TH, Nakhwa SN, Smith D (1960) 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J Chem Soc* 3973–3993
- Hiller E, Bartal M, Milička J, Čerňanský S (2009) Environmental fate of the herbicide MCPA in two soils as affected by the presence of wheat ash. *Water Air Soil Poll* 197:395–402
- Hiller E, Tataruková V, Šimonovičová A, Bartal M (2012) Sorption, desorption, and degradation of (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid in representative soils of the Danubian Lowland, Slovakia. *Chemosphere* 87:437–444
- Journal Officiel du Conseil de la Communauté Européenne (JOCE) (2000) Directive 2000/60/CE du conseil du 23 Octobre 2000 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation Humaine, L330: 32–60.
- Journal Officiel du Conseil de la Communauté Européenne (JOCE) (2006) Directive 2006/118/EC du conseil du 12 Décembre 2006 relative à la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration L372/19.
- 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
- Miller JC, Miller JN (1988) Statistics for analytical chemistry. Wiley, New York
- Nemeth-Konda L, Pileky G, Morovjan G, Csokan P (2002) Sorption behaviour of acetochlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil. *Chemosphere* 48:545–552
- Novak SM, Portal JM, Schiavon M (2001) Effects of soil type upon metolachlor losses in subsurface drainage. *Chemosphere* 42:235–244

Annexe 13 : Chapitre 3 ; article publié dans « Environmental Science and Pollution Research ».

Environ Sci Pollut Res

- Passeport E, Benoit P, Berghaud V et al (2011) Selected pesticides adsorption and desorption in substrates from artificial wetland and forest buffer. *Environ Toxicol Chem* 30:1669–1676
- Paszkó T (2011) Adsorption and desorption processes of MCPA in Polish mineral soils. *J Environ Sci Health B* 46:569–580
- Recensement Agricole (2010) Tableaux départementaux Lorraine: drainage, irrigation. Publishing in DRAAF Lorraine. <http://www.draaf.lorraine.agriculture.gouv.fr/RA2010-Tableaux-departementaux>. Accessed November 2012
- Reichenberger S, Bach M, Skitschak A, Frede HG (2007) Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground and surface water and their effectiveness: a review. *Sci Total Environ* 384:1–35
- Riise G, Lundekvam H, Wu QL et al (2004) Loss of pesticides from agricultural fields in SE Norway—runoff through surface and drainage water. *Environ Geochem Health* 26:269–276
- Rogers MR, Stringfellow WT (2009) Partitioning of chlorpyrifos to soil and plants in vegetated agricultural drainage ditches. *Chemosphere* 75:109–114
- Roy C, Gaillardon P, Montfort F (2000) The effect of soil moisture content on the sorption of five sterol biosynthesis inhibiting fungicides as a function of their physicochemical properties. *Pest Manag Sci* 56:795–803
- Rüttgers H, Höllrigl-Rosta A, Kreuzig R, Bahadir M (1999) Sorption behavior of prochloraz in different soils. *J Agricult Food Chem* 47:1242–1246
- Sadegh-Zadeh F, Wahid SA, Seb-Bardan BJ et al (2012) Fate of napropamide herbicide in selected Malaysian soils. *J Environ Sci Heal B* 47:144–151
- Schiavon M, Perrin-Ganier C, Portal JM (1995) La pollution de l'eau par les produits phytosanitaires: état et origine. *Agronomie* 15: 157–170
- Schulz R, Peall SKC (2001) Effectiveness of a constructed wetland for retention of nonpoint-source pesticide pollution in the Lourens River catchment, South Africa. *Environ Sci Technol* 35:422–426
- Thorstensen CW, Lode O, Eklo OM, Christiansen A (2001) Sorption of bentazone, dichlorprop, MCPA, and propiconazole in reference soils from Norway. *J Environ Qual* 30:2046–2052

Annexe 14 : Chapitre 4 ; article publié dans « Environmental Science and Pollution Research ».

Influence of substrate water saturation on pesticide dissipation in constructed wetlands

**Romain Vallée, Sylvie Dousset & David
Billet**

**Environmental Science and Pollution
Research**

ISSN 0944-1344

Environ Sci Pollut Res

DOI 10.1007/s11356-015-4367-0



 Springer

Annexe 14 : Chapitre 4 ; article publié dans « *Environmental Science and Pollution Research* ».

Environ Sci Pollut Res
DOI 10.1007/s11356-015-4367-0

CROP PROTECTION AND ENVIRONMENTAL HEALTH: LEGACY MANAGEMENT AND NEW CONCEPTS

Influence of substrate water saturation on pesticide dissipation in constructed wetlands

Romain Vallée¹ · Sylvie Dousset¹ · David Billet¹

Received: 16 December 2014 / Accepted: 11 March 2015
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015

Abstract Constructed wetlands are an effective and practical option for removing pesticide pollution from runoff or subsurface drainage water. The objective of this study was to assess the efficiencies of a ditch with a bundle of straw placed in its centre and a vegetated pond installed in grass cover bands at downstream of a drained plot. The dissipation rates of three herbicides and three fungicides were monitored on four substrates commonly found in constructed wetlands (two soils, sediment and straw). The influence of water content was determined in a sequence of three steps (flooded-unsaturated-flooded) over 120 days. The pesticide dissipation rates observed during the 120 days of incubation ranged from 1.4 to 100 %. Isoproturon and 2,4-MCPA (MCPA) showed the highest dissipation rates, which ranged from 61.0 to 100 % of the applied quantities during the 120 days of incubation. In contrast, boscalid and tebuconazole showed the lowest dissipation rates, which ranged from 1.4 to 43.9 % of the applied quantities during the 120 days of incubation. The estimated DT₅₀ values ranged from 20.5 days to more than 1 year and were influenced by the substrate water content. The soil and straw substrates had the lowest DT₅₀ values during the unsaturated conditions, whereas the sediments had the lowest DT₅₀ values during the flooded conditions. These results could be explained by an adaptation of microbial communities to their environmental conditions. Thus, the most favourable

conditions of dissipation for soils and straw are observable when the drainage ceases (spring and summer). However, favourable conditions occur all year for the sediments, except when the constructed wetlands are dry. The results suggest that the dissipation of pesticides in constructed wetlands contributes to the long-term effectiveness of these buffer zones for reducing water pollution.

Keywords Constructed wetland · Flooding condition · Microbial communities · Herbicide · Fungicide

Introduction

Intensive agriculture use of high amount of pesticides is responsible for global environmental pollution and affects water quality. For example, 62,700 t of active ingredients was applied in France in 2011 (UIPP 2014). Pesticides can follow different pathways, including spray-drift, runoff or drainage pathways, and can contribute to surface water contamination (Margoum et al. 2006). In Lorraine, approximately 20 % of agricultural lands are drained (Recensement Agricole 2010), with up to 70 % in some watersheds. Regarding drainage water, less than 0.5 % of the applied pesticides are generally exported (Brown et al. 2004; Riise et al. 2004). Two Lorraine studies reported peak concentrations in drainage water of 5.2 to 395.3 µg/L (Novak et al. 2001; Dousset et al. 2004).

Protecting European water resources has become a major issue in society. Accordingly, the European water framework directive 2000/60/EC (JOCE 2000) requires that water bodies reach good status by 2015. Several methods have been implemented in Europe to limit water use and export. Thus, several compounds have been banned, and agricultural practices may be modified (periods of treatments, monitoring networks, etc.)

Responsible editor: Philippe Garrigues

✉ Romain Vallée
romain.vallee@univ-lorraine.fr

¹ LIEC, UMR 7360 CNRS-Université de Lorraine, Bd des Aiguillettes, BP 70239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

Annexe 14: Chapitre 4; article publié dans « *Environmental Science and Pollution Research* ».

to reduce pesticide use. In addition, several techniques, such as applying grass cover bands (EEC 1992) and maintaining untreated areas (JO 2006), have been established to limit pesticide export. Because drainage water can bypass grass cover bands, this technique is ineffective for draining plots. However, constructed wetlands can be established to solve this problem. Constructed wetlands may reduce pesticide pollution, but their effectiveness varies from a few percent to nearly 100 % (Moore et al. 2001; Schulz and Peall 2001; Rose et al. 2006, 2008; Budd et al. 2009; O'Geen et al. 2010), and remediation processes are often poorly understood.

In Lorraine, nine constructed wetlands have been installed in grass cover bands between the drainage outlet and river to reduce the export of pesticides to rivers. Nearly 80 of the pesticides frequently applied in Lorraine were monitored between the inlets and outlets of the constructed wetlands. Due to retention processes, such as sedimentation and sorption (Schulz and Peall 2001; Moore et al. 2002; Budd et al. 2009, 2011; Passeport et al. 2011a), the accumulation of pesticides in constructed wetlands may reduce their effectiveness. Thus, it is important to understand the impacts of pesticide accumulation on the substrates (sediments, soils, straw, etc.) found in constructed wetlands. Although Runes et al. (2001) and Passeport et al. (2011b) have studied these processes, few studies have addressed the influences of water saturation on the effectiveness of constructed wetlands (Weaver et al. 2004). Thus, the objective of this study was to assess the effects of substrate water saturation over time on the pesticide dissipation kinetics in constructed wetlands. Three herbicides (2,4-MCPA (MCPA), isoproturon and napropamide) and three fungicides (boscalid, prochloraz and tebuconazole) were incubated with different substrates (straw, sediment and two soils) sampled from constructed wetlands.

Materials and methods

Field sites and sampling procedure

The selected substrates were sampled from two constructed wetlands in Lorraine, Jallaucourt (Moselle, France) and Ollainville (Vosges, France), which were previously described by Vallée et al. (2014). The constructed wetlands at Jallaucourt consisted of a ditch (13×6 m) and a bundle of straw was placed in the middle to reduce the flow rate. The constructed wetlands at Ollainville consisted of a triangular vegetated pond (20.5×15.5×11 m) with water depths of between 0.6 and 0.8 m.

The substrates were collected at Jallaucourt (bare soil (J_{So}) and straw (J_{St})) and Ollainville (sediment in the vegetated zone (O_{Sa}) and bare soil (O_{So})) on April 8, 2013. The bare soils were sampled from the unsaturated zones from the edges of both wetlands, and the sediments were sampled from the

saturated zone of the pond. The samples were transported to the laboratory in plastic bags. Fresh samples of the four substrates were used, and the water contents of the substrates were measured by drying them for 48 h at 105 °C. The moist soils and sediments were passed through a 5-mm sieve. The straw was cut into 2 to 3 cm fragments and had a moisture content of 60 % by weight. The main characteristics of the substrates are described in Table 1. Next, the Soil Analysis Laboratory at INRA Arras determined the particle size (NF X 31-107), pH (NF ISO 10693), organic carbon (NF ISO 10964), total nitrogen (NF ISO 10878), calcium carbonate (NF ISO 10693) and CEC (NF X 31-130) of the substrates.

Chemicals

Among the 70 pesticides monitored in the field, six pesticides were selected for laboratory studies based on their frequency of use, applied amounts, occurrence in drainage water and diverse physicochemical properties. The following pesticides were selected: 2,4-MCPA (2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid) (MCPA), boscalid (2-chloro-*N*-(4'-chlorobiphenyl)-2-yl)nicotinamide (BCL), isoproturon (3-(4-isopropylphenyl)-1,1-dimethylurea) (IPU), napropamide (*N,N*-diethyl-2-(1-naphthyl-oxy)propionamide) (NPP), prochloraz (*N*-propyl-*N*-[2-(2,4,6-trichlorophenoxy)ethyl]imidazole-1-carboxamide) (PCZ) and tebuconazole (1-*p*-chlorophenyl-4,4-dimethyl-3-(1*H*-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan-3-ol) (TBZ). The main properties of these pesticides are shown in Table 2. All pesticides were supplied by Sigma-Aldrich (Seelze, Germany) and were analytical standard grade (>98 %).

Dissipation studies

For each substrate, pesticide dissipation was studied by conducting incubation experiments in triplicate. Next, 50 g of dried soil, 30 g of dried sediment and 2 g of straw, which were equivalent to approximately 0.9 g of organic carbon, were placed in 300 mL hermetic serum vials. Then, the substrates were spiked with a mixture of the six pesticides individually at concentrations of 1.8 and 49 mg/kg in the soil/sediment and straw, respectively. The concentrations were calculated to represent the annual exposure of different substrates. In addition to these contaminated samples, blanks were prepared in the same manner. The water content was adjusted at the equivalent of 200 % of the water holding capacity (WHC) for soils/sediment, and the same amount of water was added to the straw. This amount corresponded to a height of approximately 1 cm. The dissipation study consisted of three successive steps of 40 days (flooded-unsaturated-flooded conditions) with a water content that was varied (200 % (T_{0-40}), 80 % (T_{40-80}) and 200 % (T_{80-120}) of WHC) to mimic the alternating depths of water observed in

Annexe 14: Chapitre 4; article publié dans « Environmental Science and Pollution Research ».

Environ Sci Pollut Res

Table 1 Main characteristics of the studied substrates

Substrate	Clay g/kg	Silt g/kg	Sand g/kg	pH (H ₂ O)	Organic carbon g/kg	Total nitrogen g/kg	C/N	Total calcaireous g/kg	CBC cmol+/kg
Jallaucourt									
Soil (<i>J₅₀</i>)	504	376	120	7.84	16.5	1.45	11.4	2.5	33.4
Straw (<i>J₅₀</i>)	—	—	—	—	359.0	12.2	29.4	—	—
Ollainville									
Soil (<i>O₅₀</i>)	604	343	53	6.93	18.6	1.86	10.0	1.4	31.5
Sediment (<i>O₅₀</i>)	685	310	5	7.19	32.7	3.67	8.91	4.1	31.2

CBC cationic exchange capacity

the constructed wetlands. The decrease in the water content between the T_{0-40} and T_{40-80} steps was realised by evaporation, and the increase in the water content between T_{40-80} and T_{80-120} was realised by the addition of distilled water. The samples were incubated at 20 ± 1 °C, and triplicate samples of each substrate were sacrificed every 10 days.

Measurements and analysis

Mineralisation and bacteria and fungi abundances

The CO₂ released during the incubation was measured regularly (every 3 to 10 days depending on the step) by collecting 3 mL of gas from the vial atmosphere with a syringe and injecting the sample into an infrared BINOS analyser and measuring the infrared absorbance at 2326.6 cm^{-1} . Next, the atmosphere was renewed over 1 h.

For DNA extraction, the substrates were sampled and stored at -20 °C for T_0 , T_{40} , T_{80} and T_{120} . All extractions were performed together at the end of the incubation. DNA was extracted from 0.5 g of soil or sediment using the FastDNA Spin Kit for Soil (MP Biomedicals, Illkirch, France) according to the manufacturer's instructions. Then, the abundances of total bacteria and fungi were measured using a real-time PCR and a CFX96 real-time system (Bio-Rad), and 16S ribosomal DNA (rDNA) and 18S rDNA were quantified using a dilution series ranging from 10^8 to 10^1 gene copies per microlitre.

Pesticide extraction

The sacrificed triplicate samples were dried in a drying oven at 45 °C for 48 h and crushed at $200 \mu\text{m}$ for the soil/sediment and 1 mm for the straw. Pesticide extractions were performed using pressurised liquid extraction (PLE) for the soil/sediment and Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe (QuEChERS) for the straw. The PLE was conducted using an automated accelerated solvent extraction (ASE-350, Dionex) that was equipped with stainless steel extraction cells (11 mL). The cells were filled with $3 \pm 0.02 \text{ g}$ of the substrates that were mixed with $1 \pm 0.05 \text{ g}$ of diatomaceous earth, and a glass microfiber filter was placed at the bottom of the cell. Dichloromethane and acidified water (at 0.2% of H_3PO_4) (50/50, v/v) were used as solvents, and the following operating conditions were used: temperature of 100 °C, pressure of 110 bar , static time of 5 min , one extraction cycle, flush volume of 60% and a purge time of 100 s . Then, the dichloromethane extract was evaporated under N_2 flux, and the water residue was adjusted in 5 mL of acidified water (at 0.2% of H_3PO_4). The QuEChERS extractions were conducted according to the modified NF EN 15662 2009 method in the 5 following steps: 1— $0.6 \pm 0.05 \text{ g}$ of straw was placed into a 50-mL polypropylene centrifuge tube, and 3 mL of water was added; 2—after 2 h in the water, 10 mL of acetonitrile was added and the tubes were shaken for 5 min using a rotary shaker; 3—the extraction salts were added (4 g of MgSO_4 , 1 g of NaCl , 1 g of sodium citrate dehydrate and 0.5 g of

Table 2 Main properties of the six studied pesticides (University of Hertfordshire 2013)

	2,4-MCPA	Isoptoluron	Napropamide	Bencalid	Prochloraz	Tebuconazole
Water solubility at 20 °C mg/L	29.4×10^4	70.2	740	4.6	26.5	36.0
Vapour pressure at 25 °C mPa	4.00×10^{-1}	5.50×10^{-3}	2.20×10^{-2}	7.20×10^{-4}	1.50×10^{-4}	1.30×10^{-3}
Sorption coefficient K_{oc} L/kg	n.d.	122 (36–241)	839 (435–1609)	809 (750–1200)	500 (n.d.)	769 (102–1249)
Half-life at 20 °C days	24 (7–41)	12 (7.2–18.2)	308 (120–400)	246 (27–372)	223.6 (22.1–936.1)	365 (n.d.)

Values in italic correspond to the range of values

n.d. data not available

Annexe 14 : Chapitre 4 ; article publié dans « Environmental Science and Pollution Research ».

di-sodium hydrogen citrate sesquihydrate), and the tubes were vortexed vigorously for 1 min before centrifuging for 5 min at 4500 rpm; 4–5 mL of the upper layer was purified with 750 mg of MgSO₄, 550 mg of PSA and 350 mg of C18 before vigorously vortexing for 1 min and centrifuging for 5 min at 4500 rpm. Next, 5–3 mL of the upper layer was transferred in a glass vial and evaporated until dry under N₂ flux before diluting the residues in 5 mL of acidified water (at 0.2 % of H₃PO₄). The PLE extraction efficiencies were 82.6±21.8, 58.5±2.7, 83.2±14.7, 58.5±6.5, 75.7±17.2 and 63.8±7.6 % for MCPA, BCL, IPU, NPP, PCZ and TBZ, respectively, and the QuEChERS extraction efficiencies were 71.5±3.9, 92.9±17.9, 122.5±37.1, 72.7±7 and 52.6±24.3 % for BCL, IPU, NPP, PCZ and TBZ, respectively. The MCPA could not be extracted by QuEChERS, and blank extractions were performed to check the non-contamination of the matrices.

Pesticide analysis

For the LC analysis, the Ultimate 3000 RSLC system with a diode array detector was used. Pesticides were eluted with methanol/acidified water (pH 2.5) in gradient mode at a flow rate of 333 µL/min using a Synergi Hydro RP C18 HPLC column (50×2.1 mm, 2.5 µm, Phenomenex). The Oasis HLB 25 µm, 2×50 mm Waters SPE column was used for pre-concentration (Vallée et al. 2014). The calculated limits of quantification for the soils and sediments were 185.3, 63.0, 34.3, 33.3, 173.0 and 51.0 µg/kg for MCPA, BCL, IPU, NPP, PCZ and TBZ, respectively. For the straw, the limits of quantification were 157.5, 85.8, 83.3, 432.5 and 127.5 µg/kg for BCL, IPU, NPP, PCZ and TBZ, respectively.

Data analysis

The global mineralisation kinetics were fit using the following equation:

$$CCO_2(t) = CCO_2max \times [1 - \exp(-kCO_2 \times t)] \quad (1)$$

where CCO₂(*t*) and CCO₂max are CO₂ quantities (g) at time *t*, and *k*CO₂ is the first-order mineralisation rate constant (per day).

The dissipation rate was calculated for each step (*T*₀₋₄₀, *T*₄₀₋₈₀ and *T*₈₀₋₁₂₀) and over the 120 days of incubation (*T*₀₋₁₂₀). The percentage of dissipation was calculated as the difference between the averages measured at the beginning and end of each step. In addition, the dissipation kinetics were described using the following first-order model:

$$C(t) = C_0 \times \exp(-k \times t) \quad (2)$$

where *C* is the soil concentration of the pesticide at time *t* (days), *C*₀ is the initial concentration at time 0 and *k* is the first-order dissipation rate constant (per day). To compare the molecules and substrates, the results were expressed as a

percentage of the amount extracted at *T*₀. The half-lives of the pesticides were calculated using the following equation:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (3)$$

Equations (1) and (2) were used for the *T*₀₋₄₀, *T*₄₀₋₈₀ and *T*₈₀₋₁₂₀ steps to evaluate the effects of water content on the mineralisation and dissipation kinetics. Statistical analyses were realised using the XLSTAT software. An analysis of variance (ANOVA) was conducted for mineralisation and pesticide dissipation over time, and Duncan's test was used to detect significant differences (α=0.05). The significant differences between the blank and contaminated samples at each time were checked using a Student test (α=0.005).

Results

Soil respiration and the abundances of bacteria and fungi

For all substrates, no significant differences in global mineralisation (α=0.05, Student test) were observed between the contaminated and the blank samples (Table 3). These results were confirmed by PCR (16S and 18S) analysis, for which no significant difference (α=0.05, Student test) was observed between the contaminated and blank samples for each step (*T*₀, *T*₄₀, *T*₈₀ and *T*₁₂₀) (Table 4). During the 120 days of incubation, the global mineralisation values for the contaminated samples ranged from 6.7±0.3 to 28.1±3.0 % of the initial quantity of carbon for *J*₅₀ and *J*₈₀, respectively (Table 3 and Fig 1). Otherwise, the *J*₅₀ and *O*₅₀ substrates showed the highest mineralisation, 28.1±3 and 14.5±0.5 %, respectively. These high mineralisation rates were confirmed by the PCR results, which showed the highest numbers of gene copies and greater abundances of microorganisms in *J*₅₀ and *O*₅₀ (Table 4). For all treatments, the soil substrates (*J*₅₀ and *O*₅₀) presented significantly higher mineralisation (α=0.05, Duncan's test) during the *T*₄₀₋₈₀ (80 % WHC) step than during the *T*₀₋₄₀ and *T*₈₀₋₁₂₀ steps (200 % WHC) (Table 3). By contrast, the *O*₅₀ substrate showed substantial CO₂ production during the *T*₀₋₄₀ and *T*₈₀₋₁₂₀ steps (200 % WHC). Furthermore, the *J*₅₀ substrate resulted in the highest mineralisation but was not noticeably influenced by water content and showed higher numbers of 16S and 18S gene copies than the other substrates. In addition, the *T*₀ samples presented the highest fungal abundances.

Global dissipation of pesticides

The global dissipation values (*T*₀₋₁₂₀) varied from 1.4 to 100 % of the initial quantities of the applied pesticides (Table 5). Thus, the pesticides can be classified based on their

Annexe 14 : Chapitre 4 ; article publié dans « Environmental Science and Pollution Research ».

Environ Sci Pollut Res

Table 3 Mineralisation parameters of the blank and contaminated samples with Cco₂max (gram of carbon), Kco₂ (per day) and the percentage of organic carbon mineralised (percent of initial quantity)

Mineralisation parameters								
	Blank				Contaminated			
	Cco ₂ max (g)	Kco ₂ (per day)	r ²	Mineralised carbon (%)	Cco ₂ max (g)	Kco ₂ (per day)	r ²	Mineralised carbon (%)
Jallaucourt soil (J ₅₀)								
T ₀₋₄₀	0.01±0.0	0.008±0.006	0.97	1.9±0.8b	0.1±0.4	0.002±0.006	0.97	1.2±0.0b
T ₄₀₋₈₀	2.5±155.8	0.000±0.012	0.79	4.2±0.1a	3.0±287.4	0.000±0.013	0.90	4.3±0.2a
T ₈₀₋₁₂₀	0.1±0.0	0.004±0.011	0.14	1.2±0.1b	0.1±0.0	0.013±0.003	0.72	1.2±0.1b
T ₀ to T ₁₂₀	Sum of mineralisation			7.4±1.1	Sum of mineralisation			6.7±0.3
Jallaucourt straw (J ₅₀)								
T ₀₋₄₀	0.1±0.0	0.02±0.01	0.96	11.6±0.8a	0.3±0.1	0.010±0.005	0.97	13.4±1.1a
T ₄₀₋₈₀	0.8±1.3	0.002±0.005	0.80	8.3±1.5a	0.4±0.3	0.006±0.005	0.77	8.5±1.0b
T ₈₀₋₁₂₀	0.2±0.1	0.003±0.006	0.34	4.5±0.4b	0.3±0.1	0.009±0.006	0.42	6.3±1.1b
T ₀ to T ₁₂₀	Sum of mineralisation			24.4±2.2	Sum of mineralisation			28.1±3.0
Offainville soil (O ₅₀)								
T ₀₋₄₀	0.3±5.7	0.001±0.024	0.66	1.2±0.3b	0.6±13.7	0.001±0.011	0.94	1.7±0.1b
T ₄₀₋₈₀	4.2±542.3	0.000±0.014	0.83	3.9±0.3a	2.8±180.7	0.000±0.011	0.90	4.0±0.2a
T ₈₀₋₁₂₀	0.1±0.1	0.009±0.006	0.34	1.4±0.1b	0.1±0.0	0.010±0.003	0.75	1.5±0.0b
T ₀ to T ₁₂₀	Sum of mineralisation			6.5±0.6	Sum of mineralisation			7.2±0.3
Offainville sediment (O ₅₀)								
T ₀₋₄₀	1.7±3.3	0.001±0.002	1	10.0±0.1a	2.5±56.1	0.001±0.016	0.84	8.5±1.4a
T ₄₀₋₈₀	0.1±0.0	0.029±0.006	0.66	2.6±0.8b	0.1±0.0	0.019±0.009	0.46	3.2±0.2b
T ₈₀₋₁₂₀	0.2±0.0	0.002±0.003	0.73	2.9±0.4b	0.2±0.1	0.012±0.007	0.34	2.7±0.3b
T ₀ to T ₁₂₀	Sum of mineralisation			15.5±0.5	Sum of mineralisation			14.5±0.5

Different letters indicate significant differences ($\alpha=0.05$, Duncan's test) between each step for blank and contaminated samples

dissipation rates as follows: MCPA-IPU>NPP>PCZ>>BCL-TBZ. The greatest dissipation values (61.1 to 100 % of the applied quantities) were observed for molecules such as MCPA and IPU, and no extractable MCPA residues were measured after 60 days for all substrates. The lowest dissipation rates were observed for molecules such as BCL and TBZ, which varied from 9.4 to 29.8 % and from 1.4 to 43.9 % of the applied quantities, respectively. In addition, NPP and PCZ showed intermediate dissipation rates that ranged from 54.0 to 82.7 % and from 10.2 to 100 %, respectively.

Effects of water content on dissipation

The modelling parameters and DT₅₀ values obtained for each step are reported in Table 6, and some representative curves are shown in Fig 2. The DT₅₀ values showed a wide range, varying between 20.5 days and more than 1 year. For all substrates, the three herbicides presented lower DT₅₀ values (Table 6) and greater dissipation rates (Table 5) than the three fungicides. Overall, MCPA totally dissipated in the O₅₀ substrate in less than 40 days (200 % WHC). Thus, no conclusions were drawn regarding the influences of water content on MCPA dissipation. However, for the J₅₀ and O₅₀ substrates,

the T₄₀₋₈₀ step (80 % WHC) resulted in significantly higher dissipation than the T₀₋₄₀ step (200 % WHC). Furthermore, IPU and NPP showed the lowest DT₅₀ values for the T₄₀₋₈₀ step, ranging from 20.5 to 46.3 days in the J₅₀ and O₅₀ substrates (Table 6 and Fig 2). During the T₀₋₄₀ and T₈₀₋₁₂₀ steps (flooded conditions), the DT₅₀ values were higher than those in the T₄₀₋₈₀ step, ranging from 57.2 and 36.8 days, respectively, for IPU and NPP to more than 1 year. For the three fungicides (BCL, PCZ and TBZ) showing the lowest dissipation rates, few significant differences were observed between the various soil water contents for the J₅₀ and O₅₀ substrates. In contrast, the O₅₀ substrate presented lower DT₅₀ values during flooded conditions than during unsaturated conditions (Table 6). For the J₅₀ substrates, all pesticides showed the highest dissipation rates during the T₄₀₋₈₀ step, ranging from 20.7 (IPU) to 39.7 (TBZ) days.

Discussion

Low pesticide concentrations (1.8 µg/g of soil) could explain the lack of a significant difference between the global mineralisation of the contaminated and blank samples. Data

Annexe 14 : Chapitre 4 ; article publié dans « Environmental Science and Pollution Research ».

Table 4 Results of qPCR (16S and 18S) for the contaminated and blank samples at T_0 , T_{40} , T_{80} and T_{120} Number of gene copies (10^6)/g of dry soil, sediment or straw

	16S		18S	
	Blank	Contaminated	Blank	Contaminated
Jallaucourt soil (J_{50})				
T_0	1180±428a	1180±428a	15±2a	15±2a
T_{40}	2569±592a	2090±474a	22±2a	24±0.1a
T_{80}	1851±872a	979±309a	134±98a	27±7a
T_{120}	2934±1036a	1810±656a	80±45a	29±17a
Jallaucourt straw (J_{50})				
T_0	3647±261b	3647±261b	30,073±3876a	30,073±3876a
T_{40}	3316±261b	137,673±93,305a	54±6b	473±537b
T_{80}	23,952±4429a	66,808±9983ab	10,502±2767b	792±272b
T_{120}	28,672±5113a	64,740±6914ab	2556±1043b	353±202b
Offainville soil (O_{50})				
T_0	1029±412b	1029±412b	16±7a	16±7ab
T_{40}	1390±261ab	952±5b	102±121a	9±1b
T_{80}	3310±1512a	1709±410b	210±176a	49±28a
T_{120}	1782±839ab	2331±857a	44±44a	30±8ab
Offainville sediment (O_{50})				
T_0	2164±168b	2164±168ab	28±6b	28±6b
T_{40}	1818±112b	2351±859ab	29±10b	40±19ab
T_{80}	6684±1933a	4793±2221a	115±47a	79±33a
T_{120}	1614±556b	1442±231b	29±6b	22±3b

Different letters indicate significant differences ($\alpha=0.05$, Duncan's test) between each step for blank and contaminated samples

are available in the literature for pesticide dissipation studies with higher concentrations than ours. Applied or runoff concentrations were generally used in these studies rather than drainage water. Similar results were reported by Guo et al. (2009) for napropamide concentrations of less than 20 µg/g of soil. These results were confirmed by PCR (16S and 18S) analysis, where no significant difference ($\alpha=0.05$, Student test) was observed between the contaminated and blank samples for each step (T_0 , T_{40} , T_{80} and T_{120}) (Table 4).

For the J_{50} and O_{50} substrates, the DT_{50} values observed for herbicides (IPU, MCPA and NPP) during the 80 % WHC steps (T_{40-80}) were lower than those observed during 200 % WHC. In unsaturated conditions, the dissipation rates and DT_{50} values obtained were similar to those available in the literature. Thus, Hiller et al. (2009), Paszko (2009) and Hiller et al. (2012) presented similar dissipation rates and DT_{50} values for a wide range of soils (organic carbon content (OC), 0.02–4.9 %; clay content, 0.6–26 %; pH, 4.3–8.2) for MCPA. In addition, Fogg et al. (2003), Walker and Austin (2004) and Charnay et al. (2005) reported similar dissipation rates or DT_{50} values for IPU, which ranged from 6 to 76.3 days for unsaturated soils and biobeds (OC, 0.8–6.2 %; clay content, 7.6–18 %; pH, 6.2–8.6). For NPP, Sadegh-Zadeh et al.

(2012) and Cycoń et al. (2013) obtained similar DT_{50} values of 28.7 to 69.0 days in unsaturated soil (OC, 0.3–1.0 %; clay content, 3–n.d. %; pH, 4.9–6.6). The values obtained for NPP are consistent with those presented by Cycoń et al. (2013), which showed up to 48 % of the applied quantities after 28 days. Few studies reported pesticide degradation values in soils under flooded conditions. However, Weaver et al. (2004) showed results that were similar to ours for two soils from a constructed wetland in saturated and flooded conditions for atrazine and fluometuron. These authors reported DT_{50} values of up to 9 times higher under flooded conditions. Similarly, Sørensen et al. (2006) showed lower MCPA mineralisation under anoxic conditions than under aerobic conditions for deep soil horizons, and, subsequently, the lowest dissipation was observed under flooded conditions (T_{0-40} step) in soils. Castillo and Torstensson (2007) showed that an oxygen deficiency could reduce the microbial activity and pesticide degradation in a biobed (mixture of soil, peat and/or straw). In agreement with their results, an oxygen deficiency was identified by the iron reduction observed during the T_{0-40} and T_{80-120} steps (200 % of WHC). The observed oxygen deficiency could explain the low mineralisation observed during these steps due to a decrease in microbial activity. The

Annexe 14 : Chapitre 4 ; article publié dans « Environmental Science and Pollution Research ».

Environ Sci Pollut Res

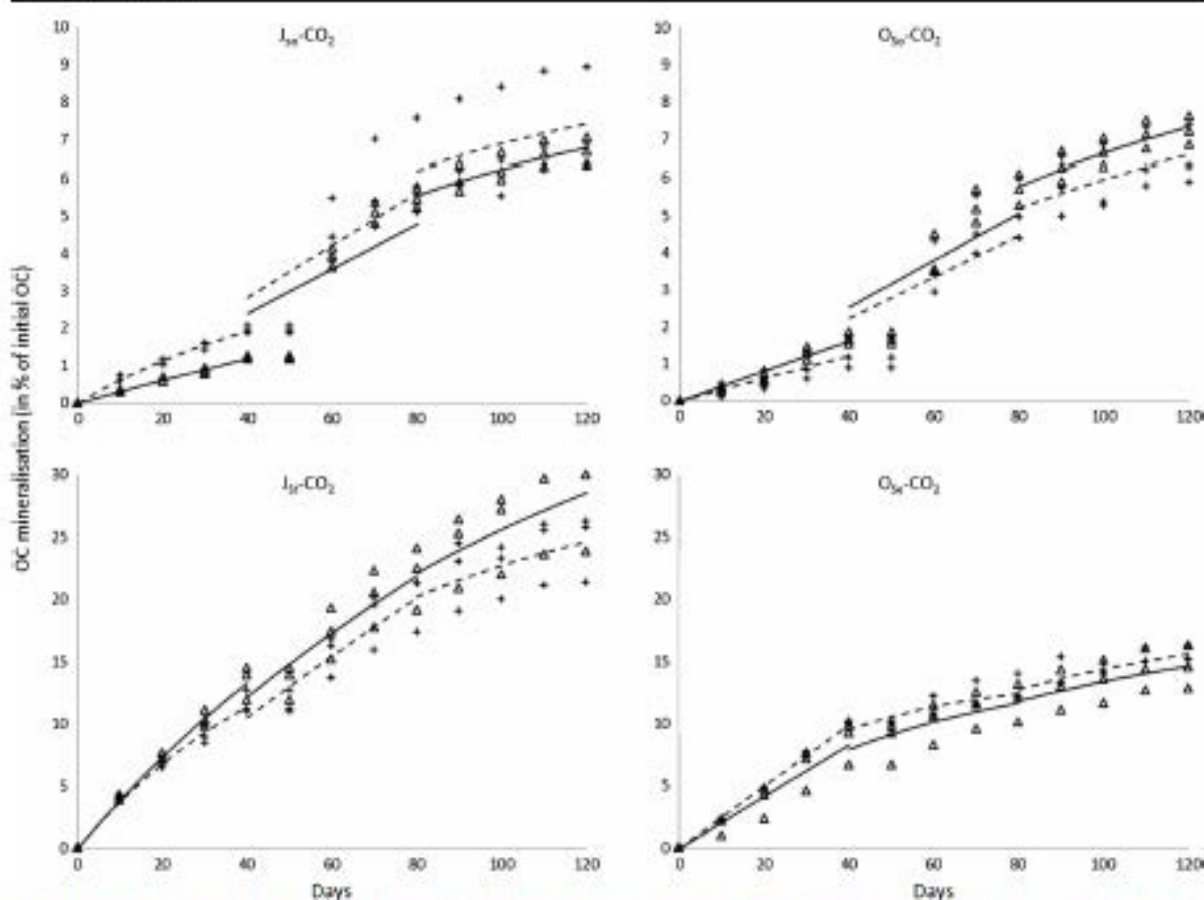


Fig. 1 Cumulative evolution of global mineralisation from contaminated samples (triangle) and blank modalities (plus sign) with modelling curves for contaminated (full line) and blank (dash line) samples for each step (T_{0-40} , T_{40-80} and T_{80-120})

dissipation of more persistent molecules, such as BCL, PCZ and TBZ, was less influenced by the water content. These results may be explained by the large adsorption coefficient, as previously reported by Vallée et al. (2014), which varied from 4.8 to 191.8 $\text{mg}^{-1} \cdot \text{L}^{\text{a}} \cdot \text{kg}^{-1}$, from 16.3 to 442.6 $\text{mg}^{-1} \cdot \text{L}^{\text{a}} \cdot \text{kg}^{-1}$ and from 5.8 to 127.9 $\text{mg}^{-1} \cdot \text{L}^{\text{a}} \cdot \text{kg}^{-1}$ for BCL, PCZ and TBZ, respectively. Budd et al. (2011) showed that high sorption reduces the bioavailability of pesticides and their degradability.

For the J_{st} substrate, strong mineralisation was observed during the first step (T_{0-40}) and decreased over time. Under unsaturated conditions, Castillo and Torstensson (2007) obtained similar results for straw in the biobed and explained these results as a decrease over time in the labile organic matter content from the straw. In addition, these results could be explained by microbial activity, as suggested by the higher mineralisation and number of gene copies (16S and 18S) in the straw substrate relative to the other substrates (Tables 3 and 4). All pesticides showed faster dissipation rates during the unsaturated step (T_{40-80}) relative to

the flooded steps (T_{0-40} and T_{80-120}), as shown for the six pesticides (including IPU) that were studied by Castillo and Torstensson (2007) at moisture contents of 60 and 90 %. Thus, the fast mineralisation of straw resulted in the release of previously adsorbed pesticides, such as BCL, PCZ and TBZ, and then promoted their biodegradation. Coppola et al. (2011) reported similar findings in which higher IPU and bentazone degradation resulted from the mineralisation of lignocellulose substrates in compost. Similar results were observed by Castillo and Torstensson (2007), who showed a positive correlation between the mineralisation of straw from biobeds and the biodegradation of IPU and six other pesticides.

Unlike soils, the O_{st} substrate resulted in greater CO_2 production during the T_{0-40} (200 % WHC) than during the T_{40-80} step (80 % WHC) due to the adaptations of the microbial communities to the anoxic conditions in the sediment. In addition, these results could be explained by the presence of relatively labile organic matter with low C/N ratios. Next, organic matter mineralisation decreased during

Annexe 14 : Chapitre 4 ; article publié dans « Environmental Science and Pollution Research ».

Table 5 Pesticide dissipation rates during the 120 days of incubation and for each step (in percent of the pesticides at the beginning of each step)

	2,4-MCPA	Isoproturon	Napropamide	Boscalid	Prochloraz	Tebuconazole
Jallaucourt soil (J_{50})						
T_{0-40}	23.8±30.2a	S	S	S	S	S
T_{40-80}	76.2±0.0a	100±0.0	96.9±12.8a	20.5±17.2a	40.8±57.4	S
T_{80-120}	—	—	2.9±1.1b	25.8±8.2a	—	88.8±8.2
T_0 to T_{120}	100a	100a	82.7±1.1b	39.9±8.2c	100a	30.5±8.2c
Jallaucourt Straw (J_{50})						
T_{0-40}	—	69.2±11.2a	S	S	22.3±45.3a	S
T_{40-80}	—	30.7±0.1b	112.0±15.2	22.2±37.7a	39.6±11a	66.6±48.8a
T_{80-120}	—	—	S	87.2±32.6a	S	19.7±9.6a
T_0 to T_{120}	—	100a	63.7±31.0ab	20.1±32.6b	49.6±3.1b	43.9±9.6b
Ollainville soil (O_{50})						
T_{0-40}	10.2±9.0b	S	35.4±11.7a	25.7±4.4a	17.2±6.9	14.7±9.9a
T_{40-80}	89.8±0.0a	111.6±13.6	39.3±6.9a	7.5±3.1b	S	33.9±3.7a
T_{80-120}	—	S	5.4±3.8b	S	S	S
T_0 to T_{120}	100a	61.0±1.7b	80.1±3.8ab	29.8±10.0c	17.2±6.9c	30.6±11.5c
Ollainville sediment (O_{50})						
T_{0-40}	100	36.8±21.9a	43.1±27.8a	47.0±13.8a	4.9±0.0a	26.5±16.4a
T_{40-80}	—	26.8±6.6ab	S	S	6.9±17.6a	S
T_{80-120}	—	0.2±4.9b	22.6±26.1a	8.4±10a	S	2.6±7.5a
T_0 to T_{120}	100a	63.9±4.9b	54.0±26.1b	9.4±10.0c	10.2±19.7c	1.4±7.5c

Those not measured due to low concentrations or data not available were indicated by dash lines. For each substrate and each pesticide, different letters indicate significant differences between T_{0-40} , T_{40-80} and T_{80-120} . For a substrate, different letters indicate significant differences between the pesticides at T_0 to T_{120} .

S stable or no significant dissipation

Table 6 Modelled values of dissipation obtained for each step (T_{0-40} , T_{40-80} and T_{80-120}) with C_0 (percent of extracted at T_0), k (per day) and $t_{1/2}$ (days)

Parameter	2,4-MCPA	Isoproturon	Napropamide	Boscalid	Prochloraz	Tebuconazole
Jallaucourt soil (J_{50}) T_{0-40}						
C_0	99.1±14.1					
k	0.008±0.007	S	S	S	S	S
r^2	0.16					
$t_{1/2}$	85.5	>1 year	>1 year	>1 year	>1 year	>1 year
Jallaucourt soil (J_{50}) T_{40-80}						
C_0	—	157.3±8.2	113.3±15.4			
k	—	0.030±0.019	0.034±0.009	S	S	S
r^2	—	0.31	0.62			
$t_{1/2}$	—	23.3	20.5	>1 year	>1 year	>1 year
Jallaucourt soil (J_{50}) T_{80-120}						
C_0	—	—		85.8±7.3	—	137.5±23.9
k	—	—	S	0.008±0.004	—	0.025±0.011
r^2	—	—		0.24	—	0.29
$t_{1/2}$	—	—	>1 year	89.3	—	28.2
Jallaucourt straw (J_{50}) T_{0-40}						
C_0	—	112.9±15.2			103.7±11.0	
k	—	0.012±0.007	S	S	0.005±0.005	S
r^2	—	0.24			0.08	
$t_{1/2}$	—	57.2	>1 year	>1 year	140.7	>1 year
Jallaucourt straw (J_{50}) T_{40-80}						
C_0	—	33.9±5.9	171.3±73.3	229.5±60.0	83.5±14.7	188.4±50.8
k	—	0.033±0.0	0.027±0.015	0.018±0.014	0.018±0.009	0.017±0.014

Annexe 14 : Chapitre 4 ; article publié dans « Environmental Science and Pollution Research ».

Environ Sci Pollut Res

Table 6 (continued)

Parameter	2,4-MCPA	Isoptazon	Napropamide	Boscalid	Prochloraz	Tebuconazole
r^2	—	0.41	0.29	0.133	0.27	0.13
$t_{1/2}$	—	20.7	25.8	39	38.6	39.7
Jaffancourt straw (J_{51}) T_{80-120}						
C_0	—	—		133.6±47.2		
k	—	—	S	0.006±0.016	S	S
r^2	—	—		0.01		
$t_{1/2}$	—	—	>1 year	116.4	>1 year	>1 year
O_{50}						
Offainville soil (O_{50}) T_{0-40}						
C_0			87.7±9.4			
k	S	S	0.009±0.005	S	S	S
r^2			0.21			
$t_{1/2}$	>1 year	>1 year	78	>1 year	>1 year	>1 year
Offainville soil (O_{50}) T_{40-80}						
C_0	85.9±11.1	138.0±10.8	68.1±8.8			81.7±5.9
k	0.006±0.010	0.029±0.005	0.015±0.007	S	S	0.009±0.003
r^2	0.06	0.76	0.33			0.37
$t_{1/2}$	110.1	23.7	46.3	>1 year	>1 year	77.5
Offainville soil (O_{50}) T_{80-120}						
C_0	—	37.8±9.2	27.5±3.4			
k	—	0.003±0.010	0.010±0.006	S	S	S
r^2	—	0	0.19			
$t_{1/2}$	—	273.9	68.3	>1 year	>1 year	>1 year
O_{50}						
Offainville sediment (O_{50}) T_{0-40}						
C_0	—	106.9±11.7	102.6±12.1	100.0±11.2		104.5±10.5
k	—	0.007±0.005	0.008±0.005	0.015±0.006	S	0.005±0.004
r^2	—	0.14	0.16	0.37		0.09
$t_{1/2}$	—	105.1	86.6	45.8	>1 year	144.9
Offainville sediment (O_{50}) T_{40-80}						
C_0	—	75.1±9.4				
k	—	0.012±0.006	S	S	S	S
r^2	—	0.27				
$t_{1/2}$	—	58.3	>1 year	>1 year	>1 year	>1 year
Offainville sediment (O_{50}) T_{80-120}						
C_0	—	36.5±3.0	67.0±11.9			
k	—	0.004±0.003	0.019±0.010	S	S	S
r^2	—	0.08	0.22			
$t_{1/2}$	—	187	36.8	>1 year	>1 year	>1 year

Those not measured, due to low concentrations or data not available, were indicated by dash lines.

S stable or no significant dissipation

the T_{40-80} and T_{80-120} steps, potentially due to a decrease in the labile organic matter content, as previously shown for J_{51} and reported by Castillo and Torstensson (2007). The high mineralisation rates in the O_{50} substrate were confirmed by the PCR results, which showed the highest numbers of gene copies and greater microbial abundance. Unlike other substrates, the highest dissipation rates for all pesticides were mainly observed during the flooded conditions. These results were related to the adaptation of microbial communities to flooded conditions in the sediment. Few studies refer to pesticide degradation in

sediments under flooded conditions; however, Budd et al. (2011) reported lower DT₅₀ values for pyrethroids and chlorpyrifos under anoxic conditions than under aerobic conditions in constructed wetlands.

Conclusions

For soil and sediment substrates, hydrophilic pesticides such as MCPA, IPU and NPP showed greater dissipation than hydrophobic pesticides, such as BCL, PCZ

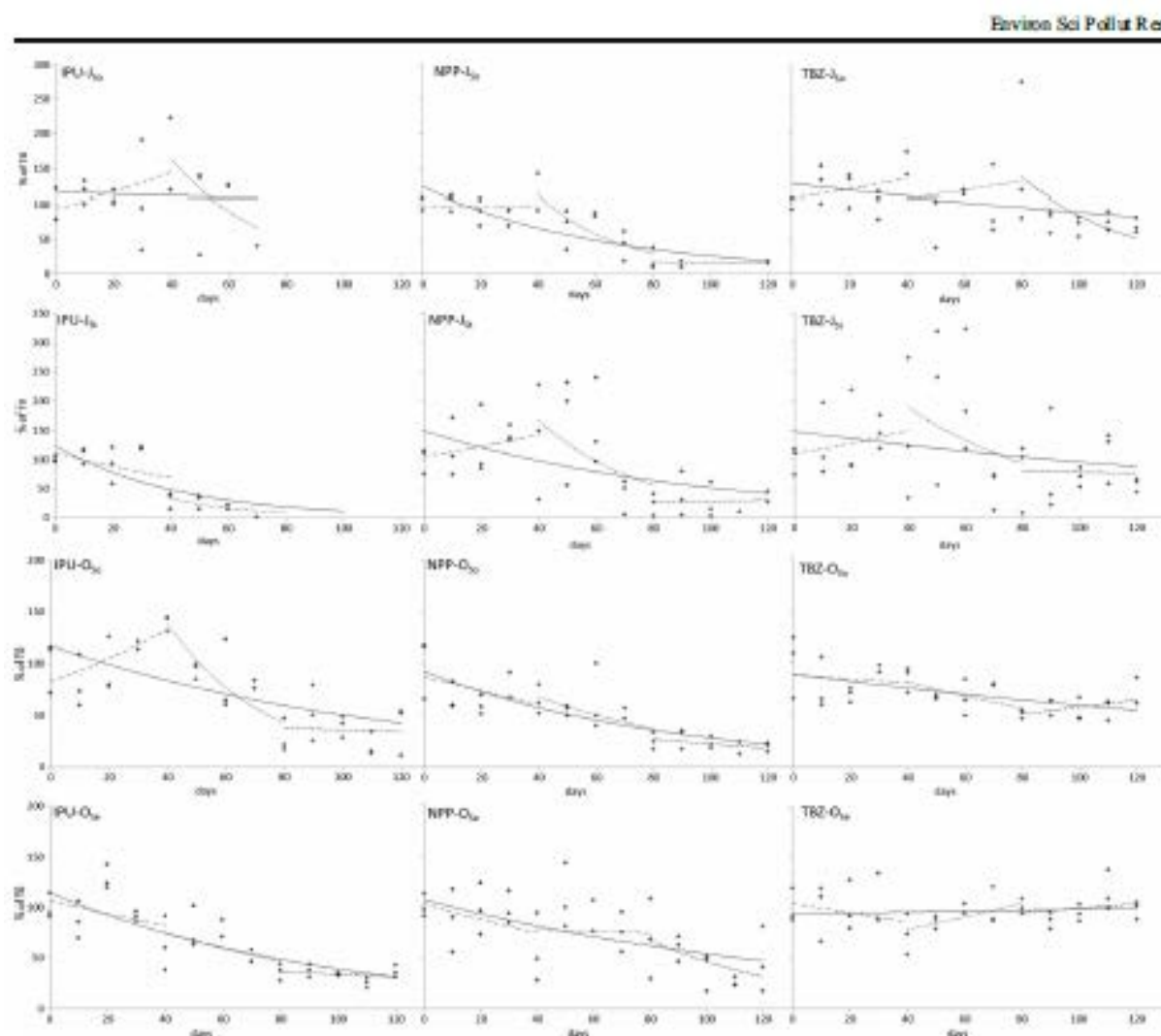


Fig 2 Experimental points (plus sign) of isoproturon, napropamid and tebuconazole dissipation during 120 days of incubation fit according to different steps T_{0-120} (full line), T_{0-40} (dashed line), T_{40-80} (dash-dot line) and T_{80-120} (dotted line)

and TBZ. These results could be explained by their greater adsorption coefficients (from 4.8 to 442.6 $\text{mg}^{\text{L}^{-1}}\text{kg}^{-1}$), which would reduce their bioavailability and biodegradation. Thus, non-negligible amounts of hydrophobic pesticides may accumulate in these constructed wetlands. By contrast, all pesticides showed fast dissipation degradation in the straw substrate, which likely resulted from the mineralisation of labile organic matter and limited sorption. Thus, this study shows the importance of the water holding capacity on dissipation processes. Indeed, the sediments presented faster pesticide dissipation rates under flooded conditions, and the soil and straw substrates resulted in faster dissipation rates under unsaturated conditions, likely due to microbial community adaptations.

Considering the relatively high estimated DT_{50} values (from 20.5 days to more than 1 year) and the low hydraulic residence times (few hours to a few days), the pesticides were first adsorbed in the wetlands during the periods of drainage that occurred during the fall and winter. For the soils and straw substrates, the moisture conditions are more favourable for dissipation when drainage stops (spring and summer) than during drainage periods (fall and winter), as suggested by the decrease in water depth in our constructed wetland. By contrast, the most favourable conditions for dissipation in the sediments prevail throughout the year, except if the wetlands are dry. Thus, the constructed wetlands are capable of reducing non-point pollution by alternating phases of retention (drainage periods) and degradation (no drainage periods).

Annexe 14 : Chapitre 4 ; article publié dans « Environmental Science and Pollution Research ».

Environ Sci Pollut Res

Acknowledgments This research received financial support from the Zone Atelier Moselle and the Agence de l'Eau Rhin-Meuse. The authors thank F. Conte and F. Didier (LIEC, Nancy) for their helpful laboratory work, the farmers and R. Chénier and F.X. Schott (Chambre Régionale d'Agriculture de Lorraine) for field access.

References

- Brown CD, Dubus IG, Fogg P et al (2004) Exposure to sulfamethoxazole in agricultural drainage ditches: field monitoring and scenario-based modelling. *Pest Manag Sci* 60:765–776
- Budd R, O'Geen A, Goh KS et al (2009) Efficacy of constructed wetlands in pesticide removal from tailwaters in the Central Valley, California. *Environ Sci Technol* 43:2925–2930
- Budd R, O'Geen A, Goh KS et al (2011) Removal mechanisms and fate of insecticides in constructed wetlands. *Chemosphere* 83:1581–1587
- Chamary MP, Tuis S, Coquet Y, Barrinno E (2005) Spatial variability in C-14 herbicide degradation in surface and subsurface soils. *Pest Manag Sci* 61:845–855
- Coppola L, Pilar Castillo M, Vischetti C (2011) Degradation of isoproturon and bentazone in peat and compost-based biomixtures. *Pest Manag Sci* 67:107–113
- Cycol M, Wójcik M, Bożymski S, Piotrowska-Seget Z (2013) Short-term effects of the herbicide napropamide on the activity and structure of the soil microbial community assessed by the multi-approach analysis. *Appl Soil Ecol* 66:8–18
- Del Pilar Castillo M, Torstensson L (2007) Effect of biobed composition, moisture, and temperature on the degradation of pesticides. *J Agric Food Chem* 55:5725–5733
- Doussot S, Babut M, Andreux F, Schiavon M (2004) Alachlor and bentazone losses from subsurface drainage of two soils. *J Environ Qual* 33:294–301
- EEC, No 2078/92 (1992) Council Regulation (EEC) No. 2078/92 on agricultural production methods compatible with the requirements of the protection of the environment and the maintenance of the countryside, p 85–90
- Fogg P, Boxall AB, Walker A, Jukes AA (2003) Pesticide degradation in a "biobed" composting substrate. *Pest Manag Sci* 59:527–537
- Guo H, Chen G, Lv Z et al (2009) Alteration of microbial properties and community structure in soils exposed to napropamide. *J Environ Sci* 21:494–502
- Hiller E, Bartal M, Milčič J, Čerňanský S (2009) Environmental fate of the herbicide MCPA in two soils as affected by the presence of wheat ash. *Water Air Soil Pollut* 197:395–402
- Hiller E, Tatařková V, Šimonovičová A, Bartal M (2012) Sorption, desorption, and degradation of (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid in representative soils of the Danubian Lowland, Slovakia. *Chemosphere* 87:437–444
- JO, 2006 Arrêté du 12 septembre 2006 relatif à la mise sur le marché et à l'utilisation des produits visés à l'article L. 253–1 du code rural et de la pêche maritime, JORF No 219: 13919
- JOCE, 2000 Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for community action in the field of water policy, L337: 1–23
- Margoum C, Mulsens 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
- Moore MT, Bennett ER, Cooper CM et al (2001) Transport and fate of atrazine and lambda-cyhalothrin in an agricultural drainage ditch in the Mississippi Delta, USA. *Agric Ecosyst Environ* 87:309–314
- Moore MT, Schulz R, Cooper CM et al (2002) Mitigation of chlorpyrifos runoff using constructed wetlands. *Chemosphere* 46:827–835
- NF EN 15662 (2009) Méthode polyvalente de détermination des résidus des pesticides par CG-SM et SL/SM/SM avec extraction/partition avec de l'acétonitrile et nettoyage par SPE dispersés - Méthode QuEChERS
- Novak SM, Portal JM, Schiavon M (2001) Effects of soil type upon metolachlor losses in subsurface drainage. *Chemosphere* 42:235–244
- O'Geen AT, Budd R, Gan J et al (2010) Chapter one-mitigating nonpoint source pollution in agriculture with constructed and restored wetlands. *Adv Agron* 108:1–76
- Passeport E, Benoit P, Berghaud V et al (2011a) Selected pesticides adsorption and desorption in substrates from artificial wetland and forest buffer. *Environ Toxicol Chem* 30:1669–1676
- Passeport E, Benoit P, Berghaud V et al (2011b) Epoxiconazole degradation from artificial wetland and forest buffer substrates under flooded conditions. *Chem Eng J* 173:760–765
- Pasolunghi T (2009) Degradation of MCPA in soil horizons of Polish agricultural soils. *Pol J Environ Stud* 18:1083–1091
- Recensement Agricole (2010) Tableaux départementaux Lorraine: Drainage, Irrigation. Publishing in DRAAF Lorraine. In: <http://www.draaf.lorraine.agriculture.gouv.fr/RA2010-Tableaux-Departementaux>. Accessed November 2012. <http://www.draaf.lorraine.agriculture.gouv.fr/RA2010-Tableaux-Departementaux>. Accessed 18 Apr 2014
- Riise G, Lundelöv H, Wu QL et al (2004) Loss of pesticides from agricultural fields in SE Norway—runoff through surface and drainage water. *Environ Geochem Health* 26:269–276
- Roe MT, Sanchez-Bayo F, Cronan AN, Kennedy IR (2006) Pesticide removal from cotton farm tailwater by a pilot-scale ponded wetland. *Chemosphere* 63:1849–1858
- Roe MT, Cronan AN, Kennedy IR (2008) The effect of vegetation on pesticide dissipation from ponded treatment wetlands: quantification using a simple model. *Chemosphere* 72:999–1005
- Runes H, Jenkins J, Bottomley P (2001) Atrazine degradation by bioaugmented sediment from constructed wetlands. *Appl Microbiol Biotechnol* 57:427–432
- Sadegh-Zadeh F, Samruri AW, Radziah O et al (2012) Degradation and leaching of napropamide in BRIS soil amended with chicken dung and palm oil mill effluent. *Clean Soil Air Water* 40:599–606
- Schulz R, Peall SKC (2001) Effectiveness of a constructed wetland for retention of nonpoint-source pesticide pollution in the Lourens River catchment, South Africa. *Environ Sci Technol* 35:422–426
- Sørensen SR, Schultz A, Jacobsen CB, Aamund J (2006) Sorption, desorption and mineralization of the herbicides glyphosate and MCPA in samples from two Danish soil and subsurface profiles. *Environ Pollut* 141:184–194
- UIPP (2014) Tonnage des substances actives vendues de 1998 à 2011 (en tonnes). In: <http://www.uipp.org/Services-ProChiffres-Cles/Tendances-Ea-Pt>. <http://www.uipp.org/Services-ProChiffres-Cles/Tendances-Ea-Pt>. Accessed 18 Apr 2014
- University of Hertfordshire (2013) The Pesticide Properties DataBase (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU). In: Univ. Herts. <http://item.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>. Accessed 12 Oct 2014
- Vallée R, Doussot S, Billet D, Benoit M (2014) Sorption of selected pesticides on soils, sediment and straw from a constructed agricultural drainage ditch or pond. *Environ Sci Pollut Res* 21:4895–4905
- Walker A, Austin CR (2004) Effect of recent cropping history and herbicide use on the degradation rates of isoproturon in soils. *Weed Res* 44:5–11
- Weaver MA, Zablotowicz RM, Locke MA (2004) Laboratory assessment of atrazine and fluometuron degradation in soils from a constructed wetland. *Chemosphere* 57:853–862

Résumé

En Lorraine, le drainage fréquent des sols argileux favorise les transferts des intrants agricoles (pesticides et engrais) vers les eaux de surface. Dans ce cas, les bandes enherbées réglementaires (BCAE de la PAC) installées en bordure de cours d'eau sont court-circuitées et ne jouent plus leur rôle épurateur vis-à-vis des eaux de surface. Ainsi, des zones tampons humides artificielles (ZTHA) sont préconisées pour prendre le relais des bandes enherbées. Généralement, ces ZTHA sont installées à l'échelle du bassin versant ou du groupe de parcelles et sont donc de taille conséquente, les rendant concurrentielles de la surface agricole utile (SAU). L'objectif de ce projet de recherche est donc d'évaluer l'efficacité de deux ZTHA de taille réduite, installées dans la bande enherbée entre la parcelle drainée et le ruisseau. Pour cela, une approche multi-échelles intégrant des expériences de laboratoire en batch, des suivis dynamiques en bacs pilotes et un monitoring à la parcelle a été mise en place.

Afin d'évaluer l'efficacité des ZTHA au cours des saisons de drainage 2012/13 et 2013/14, le suivi des teneurs en nitrate et de 79 pesticides a été réalisé dans les eaux en entrée et en sortie des ZTHA, ainsi que dans diverses matrices environnementales (sols, sédiment, paille, végétaux). Pour les deux dispositifs, la réduction du flux de nitrate s'est montrée stable, comprise entre 5,4 et 10,9 %, alors que la réduction du flux de pesticides s'est montrée très variable, comprise entre -618,5 et 100 %. Cette variabilité a été expliquée par quatre comportements distincts des molécules. Les fortes valeurs négatives d'efficacité ont été expliquées par une contamination des dispositifs à la suite d'épisodes de ruissellement connexes pour des molécules solubles telles que le 2,4-MCPA ou l'isoproturon. Pour ces deux molécules, l'étude de sorption a montré leur faible affinité avec les matrices environnementales, facilitant leur transport par les eaux de ruissellement et de drainage. D'autres molécules, telles que le boscalide ou l'OH-atrazine, ont présenté des abattements proches de 0. Pour le boscalide, ce comportement a été montré au laboratoire, en accord avec ses fortes capacités d'adsorption et de désorption observées lors des études de sorption et en bacs pilotes. Enfin, certaines molécules ont montré des abattements, allant de 9,9 à 100 %, en lien avec leur faible persistance (2,4-MCPA, clopyralid, mésosulfuron-méthyl,...) ou leur forte affinité pour les matrices environnementales (diflufenicanil, propiconazole, propyzamide,...).

Ces ZTHA de taille réduite, installées dans les bandes enherbées, sont donc efficaces pour limiter la contamination des eaux de surface par les eaux de drainage agricole. Ainsi, la multiplication de ces dispositifs à l'échelle de la parcelle dans le paysage agricole permettrait de réduire la contamination des eaux de surface par les pesticides et les nitrates tout en préservant la SAU. Toutefois, l'efficacité de ces ZTHA restant limitée vis-à-vis de certains pesticides présentant un K_{oc} faible et une DT_{50} élevée, leur installation ne doit pas remettre en cause la réduction en amont des apports phytosanitaires sur les parcelles.

Mots Clés : Dissipation, Drainage, Pesticides, Remédiation, Sorption, Zone humide.

Abstract

In Lorraine, the drainage of clay soils contributes to transfer of agricultural inputs (pesticides and fertilizers) towards surface waters. In this case, the regulatory grass strips (CAP regulation) installed along rivers are bypassed and no longer effective in purifying surface water. Thus, constructed wetlands (CWs) are recommended to take over grass cover bands. Generally, these CWs are installed at watershed scale or at that of several plots and they are therefore quite huge, making them competitive in the cultivated land. The objective of this project is to assess the effectiveness of two small CW, installed in the grass cover band between the drained plot and the river. For this, a multi-scale approach was set up integrating laboratory experiments in batch, pilot study taking into account the water dynamics and monitoring at field scale.

The effectiveness of CW was assessed during the 2012/13 and 2013/14 drainage seasons. The nitrate and 79 pesticides concentrations were monitored at inlet and outlet of CWs and in various substrates (soils, sediment, straw and plants). For both devices, the removal efficiencies measured for nitrate were stable and ranged from 5.4 to 10.9 % of inlet amounts while the reduction of pesticide flows was very variable, ranging from -618.5 to 100 %. This variability was explained by four distinct behaviors. The high negative efficiency values were attributed to neighbored runoff events after heavy rains, for soluble molecules such as 2,4-MCPA or isoproturon. For both molecules, the sorption study showed low affinity for environmental substrates, facilitating their transport by runoff and drainage water. Other molecules such as boscalid or OH-atrazine showed effectiveness close to 0 %. For boscalid, this behavior has been observed in laboratory sorption and pilots studies, in agreement with its strong adsorption and desorption capacities. Finally, some molecules have shown reductions ranging from 9.9 to 100 %, in agreement with their low persistence (2,4-MCPA, clopyralid, mesosulfuron-methyl, ...) or their high affinity for environmental substrates (diflufenicanil, propiconazole or propyzamide).

These small CWs, located in the grass cover bands, are effective in minimizing the contamination of surface waters by agricultural drainage water. Thus, multiplying the number of these devices at the plot scale in the agricultural landscape would reduce the contamination of surface waters by pesticides and nitrates while preserving the cultivated land. However, the effectiveness of these CWs are limited for pesticides with a low K_{oc} and a long DT_{50} ; thus their installation in plot must not call into question the reduction in the use of pesticides.

Key words: Dissipation, Drainage, Pesticides, Remediation, Sorption, Constructed wetland