

**IMPACT DE TRAVAUX PRIMAIRES DU SOL ET DU MODE
DE PULVÉRISATION DES HERBICIDES SUR LA PERSISTANCE
DE L'ATRAZINE ET DU MÉTOLACHLORE**

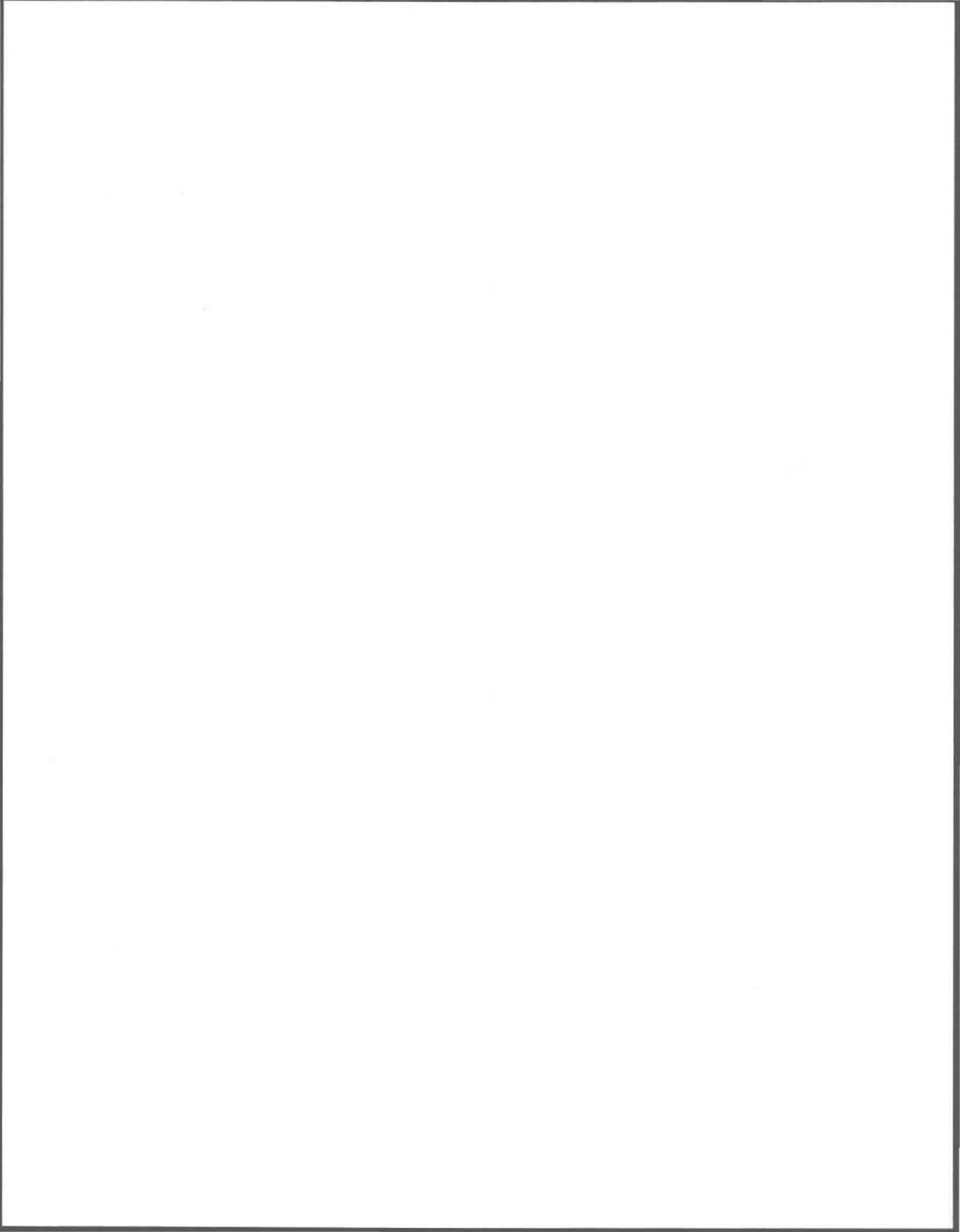
**Mémoire
présenté
comme exigence partielle
du grade Maître ès sciences (M.Sc.)**

par

Marie-Hélène April

**Institut national de la recherche scientifique, INRS-Eau
2800, rue Einstein, Case postale 7500, Sainte-Foy (Québec) G1V 4C7**

Septembre 1996



REMERCIEMENTS

Ce travail a été conduit avec la constante collaboration de personnes qui m'ont merveilleusement secondée jusqu'à la réalisation de ce mémoire. Je suis profondément redevable à ces personnes qui m'ont fait profiter de leur expérience ou m'ont facilité la tâche, à un stade ou à un autre de cette recherche, en m'accordant leur confiance, leur délicate attention et leur grande disponibilité.

Je pense à Pierre Lafrance, mon directeur de recherche, qui, le premier m'a supportée, encouragée et aidée par ses conseils judicieux. Son sens de l'humour exceptionnel et sa grande disponibilité m'ont été d'un véritable réconfort.

Ma gratitude va à tous ceux et celles qui ont bien voulu m'apporter leur soutien, et notamment l'équipe de travail FRDTE: Olivier Banton, Pierre Gagné, Marie Larocque, Jean Roberge, Geneviève Pomerleau, Martin Gagné, Nancy Verreault et Caroline Labbé. Je pense aussi au personnel de laboratoire, Sylvie St-Pierre et Pauline Fournier; au personnel de l'INRS-Eau; je leur associe tous mes confrères et consoeurs dont j'ai pu bénéficier d'une aide précieuse.

Je suis particulièrement reconnaissante à Olivier Banton et Anne Légère qui ont bien voulu relire les chapitres de cet ouvrage et y apporter leurs avis constructifs.

Je ne saurais assez dire mes remerciements les plus chaleureux à mon collègue de terrain, Martin Simard, avec qui j'ai partagé savoir, joie et amitié. Mes étés passés dans le site enchanteur de Frelighsburg resteront à jamais gravés dans mon jardin de souvenirs.

Enfin, je dois à mes parents de m'avoir accordé leur confiance en m'appuyant dans toutes mes démarches.

RÉSUMÉ

En milieu agricole, les concentrations d'herbicides retrouvées dans le sol sont susceptibles de se retrouver dans les eaux souterraines et les eaux de surface par infiltration et ruissellement de surface ou hypodermique. L'hypothèse du projet est que les pratiques agricoles sont susceptibles d'influencer les concentrations et la mobilité des herbicides retrouvés dans la partie supérieure du profil de sol.

Plusieurs études ont montré que l'agriculture intensive occasionne des risques aux écosystèmes. Les travaux primaires du sol, dits de conservation, préservent l'intégrité du profil de sol et, par le fait même, agissent sur les concentrations d'herbicides retrouvés dans les systèmes sol-eau. Le semis direct (non travail du sol), qui tend à préserver la structure du sol, pourrait entraîner une infiltration accrue des herbicides vers les horizons inférieurs. En général, l'augmentation du travail du sol favoriserait l'augmentation des concentrations en herbicides dans la couche supérieure du sol. Le but de cette étude est de quantifier l'effet de différents travaux primaires du sol (labour, chisel et semis direct) et de deux types de pulvérisation des herbicides (surface totale et en bandes) sur la persistance au champ et la mobilité dans la partie supérieure du sol de deux herbicides utilisés dans la culture du maïs-grain, l'atrazine et le métolachlore.

En 1994, deux sites ont été choisis: le sol du site de Varennes est une argile de la série St-Urbain et celui du site de Frelighsburg est un loam de la série Blandford. En 1995, seul le site de Frelighsburg a été étudié. Le dispositif expérimental employé pour quantifier l'effet des pratiques culturales sur la persistance du métolachlore, de l'atrazine et deux de ses sous-produits, le déétylatriazine et le déisopropylatriazine est un factoriel en blocs aléatoires complets. Les sites comprenaient trois blocs de répétitions de six parcelles, soit un total de 18 parcelles des combinaisons de travail et de pulvérisation des herbicides. Des échantillons de sol ont été prélevés aux profondeurs 0-10 cm et 10-20 cm à sept reprises durant 40 jours après l'application des herbicides. Les concentrations d'herbicides ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats obtenus à 0-10 cm montrent que pour des conditions climatiques semblables, le type de sol influence de manière importante la persistance des herbicides étudiés. Dans le sol argileux de Varennes, l'impact des traitements est quasi inexistant. Les précipitations abondantes et la remontée de la nappe phréatique ont occasionné une homogénéisation des herbicides appliqués sur certaines parcelles, atténuant ainsi les différences de concentrations attendues. À Frelighsburg (loam de Blandford), les concentrations en herbicides diminuent de façon exponentielle en fonction du temps. Les caractéristiques des composés atrazine et métolachlore leur confèrent des comportements différents selon les combinaisons de pratiques culturales. La persistance de l'atrazine, moins influencée par les travaux de sol, est sensiblement la même pour l'ensemble des combinaisons. Les concentrations en métolachlore tendent à augmenter avec l'intensification du travail du sol. La pulvérisation en bandes du métolachlore conduit à des concentrations inférieures à celles obtenues en surface totale. Pour les deux sites, on retrouve peu d'herbicides à 10-20 cm et les sous-produits de l'atrazine demeurent presque toujours sous la limite de détection, quelle que soit la profondeur du sol.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	iii
RÉSUMÉ.....	iv
TABLE DES MATIÈRES.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	vii
LISTE DES FIGURES.....	ix
1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Impact environnemental des activités agricoles.....	1
1.2 Devenir des herbicides dans le sol.....	3
1.3 Objectif du projet de recherche.....	4
2 REVUE DE LITTÉRATURE.....	5
2.1 Atténuation des pesticides dans le sol.....	5
2.1.1 Rétention et mobilité.....	6
2.1.1.1 Adsorption-désorption.....	6
2.1.1.2 Transport en solution.....	7
2.1.1.3 Érosion et ruissellement.....	8
2.1.2 Persistance et transformation.....	9
2.1.2.1 Volatilisation.....	9
2.1.2.2 Photolyse.....	9
2.1.2.3 Dégradation chimique.....	10
2.1.2.4 Dégradation biologique.....	11
2.2 Dégradation de l'atrazine et du métolachlore dans le sol.....	13
2.2.1 Atrazine.....	13
2.2.2 Métolachlore.....	15
2.3 Impact des pratiques culturales.....	17
2.3.1 Généralités sur les pratiques culturales.....	17
2.3.2 Influence des travaux primaires sur les propriétés du sol.....	19
2.3.3 Influence des travaux primaires sur l'environnement.....	21
3 MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	23
3.1 Sites expérimentaux.....	23
3.1.1 Varennes (1994).....	23
3.1.2 Frelighsburg (1994 et 1995).....	25
3.2 Échantillonnage.....	28
3.2.1 Prélèvement.....	28
3.2.2 Extraction et dosage des herbicides.....	30
3.2.3 Contrôle de la qualité du dosage des herbicides.....	30
3.3 Analyse statistique.....	32
4 RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	37
4.1 Suivi météorologique et contenu en eau du sol.....	37
4.2 Effet du travail primaire du sol et du mode de pulvérisation des herbicides.....	41

4.2.1	Concentrations résiduelles en herbicides avant la pulvérisation.	41
4.2.2	Concentrations en herbicides dans le sol après la pulvérisation.....	42
4.2.2.1	Varennés 1994.....	43
4.2.2.2	Frelighsburg 1994	47
4.2.2.3	Frelighsburg 1995	51
4.2.3	Temps de demi-vie des composés-parents	55
4.4	Analyse statistique de l'impact des traitements.....	58
5	CONCLUSION.....	73
6	BIBLIOGRAPHIE	77
ANNEXE A	85
A.1	Sites expérimentaux.....	86
A.2	Techniques analytiques	87
A.2.1	Prélèvement de sol.....	87
A.2.2	Contenu en eau	88
A.2.3	Extraction et dosage des composés herbicides	88
A.2.4	Contrôle de la qualité du dosage des herbicides	90
A.2.4.1	Blancs de méthode.....	91
A.2.4.2	Échantillons de contrôle.....	93
A.2.4.3	Échantillons analysés à deux reprises (duplicata).....	97
A.2.4.4	Échantillons fortifiés.....	102
ANNEXE B	107
B.1	Évolution temporelle du contenu en eau du sol	108
B.2	Effet du travail du sol et du mode de pulvérisation.....	110
B.2.1	Concentration prévues des herbicides dans le sol suite à l'application .	110
B.2.2	Pertes estimées des composés-parents par ruissellement	111
B.2.3	Données brutes	112
B.2.4	Régression linéaire du logarithme népérien des concentrations.....	125
B.3	Analyse statistique	131

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Effets des travaux du sol sur le contenu en matière organique dans les horizons de surface.....	20
Tableau 2.2	Pourcentage de couverture du sol par les résidus de culture de maïs après divers travaux	21
Tableau 3.1	Calendrier des activités agronomiques réalisées à Varennes 1994 et à Frelighsburg 1994 et 1995.....	28
Tableau 3.2	Calendrier d'échantillonnage pour chacun des sites expérimentaux et pour chacune des années.....	29
Tableau 3.3	Limite de détection des composés ($\mu\text{g kg}^{-1}$) pour chaque jour d'échantillonnage à chacun des sites.....	31
Tableau 3.4	Degrés de liberté des analyses de variance.....	35
Tableau 4.1	Moyenne et écart type des contenues en eau moyens (%) de chaque série d'échantillons de sol (18) prélevée à chacune des deux profondeurs	40
Tableau 4.2	Pour chaque site et chaque profondeur: nombre de parcelles (N_{SL}) où la concentration du composé herbicide est sous la limite de détection, nombre de parcelles (N) où un composé herbicide a été détecté (et quantifiable) avant la pulvérisation et concentration moyenne (Moy) de ce composé ($\mu\text{g kg}^{-1}$).....	42
Tableau 4.3	Valeurs de la demi-vie apparente pour les composés-parents à 0-10 cm ainsi que les R^2 respectifs pour les différentes combinaisons de pratiques culturales des sites à l'étude.....	55
Tableau 4.4	Analyse de variance des mesures répétées des concentrations en composés-parents (0-10 cm) à Varennes 1994.....	60
Tableau 4.5	Analyse de variance des mesures répétées du logarithme des concentrations en composés-parents (0-10 cm) à Frelighsburg 1994.....	60
Tableau 4.6	Analyse de variance des mesures répétées des concentrations en composés-parents (0-10 cm) à Frelighsburg 1995.....	60
Tableau 4.7	Comparaison des moyennes sur les concentrations en composés-parents (0-10 cm) à Varennes 1994.....	61
Tableau 4.8	Comparaison des moyennes sur le logarithme des concentrations en composés-parents (0-10 cm) à Frelighsburg 1994.....	62
Tableau 4.9	Comparaison des moyennes sur les concentrations en composés-parents (0-10 cm) à Frelighsburg 1995.....	62
Tableau A 1	Caractéristiques physico-chimiques des échantillons de sol sur les deux sites expérimentaux (cinq points de prélèvement, nos 1 à 5).....	86
Tableau A.2	Concentration en herbicides ($\mu\text{g/ml}$) des solutions étalons servant à l'établissement des courbes de calibration pour les années 1994 et 1995. Pour l'année 1994, la première ligne de chaque niveau réfère aux premières injections (étalon d'injection: méthyle paraoxon) alors que la seconde réfère à celles effectuées avec l'étalon d'injection amétryne.....	90
Tableau A.3	Concentrations, en $\mu\text{g/kg}$ de sol sec ^a , de métolachlore, d'atrazine, de DEA et de DIA pour chacun des 14 blancs de méthode (BM). Pour les deux sites, un BM était analysé pour chaque groupe de 18 échantillons de sol provenant du même jour et de la même profondeur	92

Tableau A.4	Concentrations ajoutées ($\mu\text{g}/\text{kg}$) d'atrazine, de métolachlore, de DEA et de DIA pour chacun des 14 échantillons de contrôle (EC). Pour chacun des sites, un EC était analysé pour chaque groupe de 18 échantillons de sol provenant du même jour et de la même profondeur.....	94
Tableau A.5	Écarts relatifs (%) à la valeur réelle pour les composés herbicides de chacun des 14 échantillons de contrôle (EC). Pour chacun des sites, un EC était analysé pour chaque groupe de 18 échantillons de sol provenant du même jour et de la même profondeur.....	95
Tableau A.6	Précision (%) des concentrations en composé obtenue à chaque site et pour chaque année.....	96
Tableau A.7	Répétabilité de la méthode pour une concentration donnée en composé et pour chacun des sites.....	97
Tableau A.8	Concentration ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) d'atrazine, de métolachlore, de DEA et de DIA obtenues pour chacun des 14 échantillons de sol analysés à deux reprises, lors de la première analyse (C1) et de la deuxième analyse (C2) des échantillons de sol de Varennes 1994 et Frelighsburg 1994 et 1995.....	98
Tableau A.9	Différences relatives (%) pour les composés herbicides de chacun des 14 duplicata. Pour les deux sites, un duplicata était analysé pour chaque groupe de 18 échantillons de sol provenant du même jour et de la même profondeur.....	99
Tableau A.10	Ajouts (exprimés en $\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol), d'atrazine, de métolachlore, de DEA et de DIA dans les échantillons fortifiés (EF). Pour chacun des sites, un EF était analysé pour chaque groupe de 18 échantillons de sol provenant du même jour et de la même profondeur.....	102
Tableau A.11	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) d'atrazine, de métolachlore, de DEA et de DIA obtenues pour chacun des 14 échantillons de sol fortifiés: avant la fortification (C_{NF}) et après la fortification (C_F) des échantillons de sol Varennes 1994 et Frelighsburg 1994 et 1995.....	103
Tableau A.12	Rendements de récupération (%), calculés à partir des échantillons fortifiés, pour chacun des composés selon le jour d'échantillonnage et la profondeur.....	104
Tableau B.1	Concentrations d'atrazine ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Varennes.....	113
Tableau B.2	Concentrations de métolachlore ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Varennes.....	114
Tableau B.3	Concentrations de DEA ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Varennes.....	115
Tableau B.4	Concentrations de DIA ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Varennes.....	116
Tableau B.5	Concentrations d'atrazine ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Frelighsburg 1994.....	117
Tableau B.6	Concentrations de métolachlore ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Frelighsburg 1994.....	118
Tableau B.7	Concentrations de DEA ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Frelighsburg 1994.....	119
Tableau B.8	Concentrations de DIA ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Frelighsburg 1994.....	120
Tableau B.9	Concentrations d'atrazine ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Frelighsburg 1995.....	121

Tableau B.10	Concentrations de métolachlore ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Frelighsburg 1995	122
Tableau B.11	Concentrations de DEA ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Frelighsburg 1995	123
Tableau B.12	Concentrations de DIA ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Frelighsburg	124
Tableau B.13	Analyse de variance sur les concentrations en composés-parents (0-10 cm) réalisée pour chaque jour d'échantillonnage à Varennes 1994	132
Tableau B.14	Analyse de variance sur le logarithme naturel des concentrations en composés-parents (0-10 cm) réalisée pour chaque jour d'échantillonnage à Frelighsburg 1994	132
Tableau B.15	Analyse de variance sur les concentrations en composés-parents (0-10 cm) réalisée pour chaque jour d'échantillonnage à Frelighsburg 1995	132

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Structure chimique de l'atrazine et de trois de ses sous-produits	14
Figure 2.2	Structure chimique du métolachlore	15
Figure 3.1	Site expérimental de Varennes, 1994.....	24
Figure 3.2	Site expérimental de Frelighsburg, 1994 et 1995	26
Figure 4.1	Précipitations et températures moyennes aux sites d'étude. Les pointes de flèche indiquent les jours d'échantillonnage.....	38
Figure 4.2	Concentrations en composés-parents dans le sol de Varennes 1994 (0-10 cm)	44
Figure 4.3	Évolution temporelle du rapport des concentrations moyennes atrazine/métolachlore dans le sol de Varennes (0-10 cm)	45
Figure 4.4	Concentrations en composés-parents dans le sol de Frelighsburg 1994 (0- 10 cm)	49
Figure 4.5	Évolution temporelle du rapport des concentrations moyennes atrazine/métolachlore dans le sol de Frelighsburg 1994 (0-10 cm)	50
Figure 4.6	Concentrations en composés-parents dans le sol de Frelighsburg 1995 (0- 10 cm)	52
Figure 4.7	Évolution temporelle du rapport des concentrations moyennes atrazine/métolachlore dans le sol de Frelighsburg 1995 (0-10 cm)	54
Figure 4.8	Concentrations moyennes en composés-parents sur le site de Frelighsburg (1994 et 1995) pour l'ensemble des 18 parcelles et logarithme népérien de la concentration en fonction du temps. La demi-vie du composé à 0-10 cm ($t_{1/2}$) est estimée par la pente de la droite de régression.....	57
Figure A.1	Pour chacun des 14 échantillons analysés à deux reprises: logarithme naturel de l'écart entre les deux concentrations obtenues, $\ln(C_1 - C_2)$, en fonction du logarithme naturel de la moyenne des deux concentrations, \ln (C_m).....	101
Figure A.2	Pour les composés herbicides des échantillons fortifiés: récupération du composé i ($R(i)$) en fonction de la concentration de i dans le sol avant sa fortification ($C_{NF}(i)$)	106
Figure B.1	Teneur en eau massique (%) en fonction du temps pour chacun des travaux de sol, aux deux profondeurs.....	109
Figure B.2	Logarithme népérien de la concentration d'atrazine (0-10 cm) au site de Varennes en fonction du temps	125
Figure B.3	Logarithme népérien de la concentration de métolachlore (0-10 cm) au site de Varennes en fonction du temps	126
Figure B.4	Logarithme népérien de la concentration d'atrazine (0-10 cm) au site de Frelighsburg 1994 en fonction du temps.....	127
Figure B.5	Logarithme népérien de la concentration de métolachlore (0-10 cm) au site de Frelighsburg 1994 en fonction du temps	128
Figure B.6	Logarithme népérien de la concentration d'atrazine (0-10 cm) au site de Frelighsburg 1995 en fonction du temps.....	129
Figure B.7	Logarithme népérien de la concentration de métolachlore (0-10 cm) au site de Frelighsburg 1995 en fonction du temps	130
Figure B.8	Impact des traitements sur le logarithme naturel des concentrations en composés-parents (0-10 cm) dans le sol de Frelighsburg 1994.....	133
Figure B.9	Impact du bloc de répétition et des traitements sur les concentrations en composés-parents (0-10 cm) à Frelighsburg 1995	134

1 INTRODUCTION

1.1 Impact environnemental des activités agricoles

L'agriculture, grande utilisatrice des ressources en eau et en sol, exerce une pression considérable sur ces ressources. Comme il est maintenant reconnu que les pratiques agricoles intensives mènent à la dégradation des sols et à la contamination des eaux superficielles et souterraines, une approche plus rationnelle est devenue essentielle pour la préservation de l'écosystème.

L'agriculture moderne, dite intensive, a entraîné une expansion considérable des superficies en monoculture. Au Québec, les superficies cultivées en maïs-grain sont passées de 78 000 ha à 350 000 ha entre 1971 et 1991, soit une hausse de 448% [Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec 1995]. Reliées à cette intensification et spécialisation, des techniques culturales particulières s'imposent. Celles-ci visent l'accroissement de la productivité aux dépens de la qualité des terres agricoles. L'agriculture intensive contribue au compactage, à la diminution de la matière organique, à la détérioration de la structure, à l'acidification et à l'érosion des sols. Jusqu'à maintenant, les impacts négatifs de ce type d'agriculture ont été masqués par les avantages bénéfiques que procure l'utilisation de cultivars à hauts rendements, des engrais minéraux et des pesticides. Une conséquence de la dégradation des sols est l'application croissante de produits chimiques sur les cultures. De ce fait, les dépenses relatives aux pesticides agricoles ont augmenté de 150% entre 1970 et 1985 [Environnement Québec 1993]. Les herbicides représentent 60% des ventes [Environnement Québec 1993]. La culture de maïs, qui couvre 17% des superficies cultivées au Québec, utilise les plus grandes quantités d'herbicides. Parmi les herbicides recommandés dans cette culture, les plus utilisés sont, en ordre d'importance: l'atrazine, le métolachlore, le butilane, le EPTC, la cyanazine et le dicamba [Berryman et Giroux 1994]. En 1982, les ventes d'herbicides au Canada du groupe triazine ont totalisés 570,8 tonnes [Environnement Canada 1987].

Après plusieurs années d'agriculture intensive, le bilan s'avère négatif. À la dégradation des sols s'ajoute la contamination des eaux de surface et souterraines. Au Québec, des études montrent que de nombreux pesticides sont présents dans la plupart des tributaires du Haut St-Laurent, ceci à des concentrations supérieures au seuil recommandé pour le respect de la vie aquatique. Le plus fréquemment détecté est l'herbicide atrazine [Environnement Québec 1993]. Durant l'été, les concentrations d'atrazine dans les petits cours d'eau, en région où se pratique la culture intensive de maïs, dépassent, 30% du temps, le seuil pour le respect de la vie aquatique ($2 \mu\text{g L}^{-1}$) et, 8% du temps, celui pour l'eau potable ($8 \mu\text{g L}^{-1}$) [Berryman et Giroux 1994]. D'autres études menées pour des puits privés de certaines localités, décèlent de faibles concentrations de pesticides, tels l'atrazine et le métolachlore [Giroux 1993]. Puisque l'eau souterraine alimente en eau potable 20% de la population du Québec, soit 1 200 000 Québécois, il est important de trouver des solutions pour prévenir une contamination plus sévère des nappes souterraines par les pesticides [Environnement Québec 1993].

Afin de réduire la contamination souterraine, les agroécosystèmes doivent retrouver leur équilibre. Pour remédier à la dégradation des sols, des pratiques alternatives visant à réduire le travail du sol voient le jour. Le semis direct et le travail réduit du sol (chisel) font partie des approches orientées vers la conservation du sol. Ces pratiques agricoles réduisent, entre autres, le ruissellement de surface de produits chimiques agricoles ainsi que l'érosion par l'eau et le vent [Bernard 1991]. En semis direct, le profil de sol demeure intact, ce qui favorise l'infiltration de l'eau par les canaux préférentiels du sol pour ainsi potentiellement favoriser le lessivage des pesticides vers les eaux souterraines [Isensee et al. 1990]. Pour contrecarrer l'utilisation de doses excessives d'herbicides, une pratique alternative de répression des mauvaises herbes est envisagée: le sarclage entre les rangs des cultures en rangée.

Le désherbage mécanique est une pratique culturale efficace et économique pour lutter contre les mauvaises herbes. Également, son principal bénéfice est son impact sur le milieu: lorsque combiné à une pulvérisation d'herbicide en bandes sur les rangs, cette pratique

réduit d'environ 60% la quantité d'herbicide appliquée sans toutefois diminuer les rendements [Eadie et al. 1992; Vézina et Trudelle 1994].

1.2 Devenir des herbicides dans le sol

Afin d'analyser les effets des pratiques culturales sur l'environnement, il est primordial de connaître le devenir des herbicides dans le sol. Suite à l'application des herbicides, ceux-ci peuvent être absorbés par la plante, volatilisés dans l'atmosphère, dégradés, adsorbés sur les particules de sol, transportés vers les eaux de surface via le ruissellement ou lessivés vers la nappe d'eau souterraine. Les propriétés du système sol-air-eau-plante, ainsi que les propriétés de l'herbicide, définissent la dissipation, la dégradation et la translocation de l'herbicide.

Les travaux primaires du sol (labour, travail minimal (chisel) et semis direct), ainsi que le mode de pulvérisation des herbicides, influencent les propriétés du sol et les quantités d'herbicides disponibles pour l'exportation. Par le fait même, les processus d'atténuation des herbicides dans le sol peuvent être modifiés. L'augmentation de la matière organique et du contenu en eau du sol, occasionnés par les pratiques de conservation, sont susceptibles d'accroître la microfaune et la microflore du sol. Ces changements peuvent influencer la dégradation microbienne qui est l'une des principales voies de dissipation de certains herbicides comme l'atrazine et le métolachlore [Chesters et al. 1989; Shelton et al. 1995]. Ainsi, c'est dans la zone racinaire, où la dégradation est intense (activité biologique et chimique), que se déterminera les concentrations d'herbicides dans le sol et dans la solution du sol [Leroux et Vanasse 1995].

Le ruissellement de surface et l'érosion sont aussi des voies potentielles de transport des herbicides. Ces vecteurs contribuent à la pollution des eaux de surface. Les pertes d'herbicides par ruissellement de surface dépendent, entre autres, des caractéristiques du sol, des herbicides et des conditions climatiques. Des précipitations tôt après la pulvérisation (inférieures à deux semaines) augmentent le transport des herbicides par ruissellement de surface [Isensee et Sadeghi 1993].

Les herbicides persistant dans le sol risquent de se lessiver vers les eaux souterraines. Les propriétés des herbicides et du sol influencent grandement ce phénomène d'entraînement des herbicides. Un sol à texture grossière contenant peu de matière organique offre peu de protection aux aquifères [Masse et al. 1994]. Les macropores, plus nombreux sous semis direct, accroissent la vitesse de lessivage des composés [Waddell et Weil 1996]. Ces macropores agissent comme canaux préférentiels où l'eau et la solution du sol s'infiltrent librement [Sorenson et al. 1994].

Au Canada, très peu de travaux ont étudié la quantité d'herbicide pouvant migrer vers les eaux souterraines en considérant le type de travail primaire du sol jumelé au mode de pulvérisation des herbicides. Ce projet permettra d'évaluer la persistance dans le sol des herbicides atrazine et métolachlore en fonction des pratiques culturales combinant le travail primaire du sol et le mode de pulvérisation des herbicides.

1.3 Objectif du projet de recherche

La présente étude concerne la problématique de la pollution diffuse des eaux souterraines par les pesticides en milieu agricole. L'objectif de ce projet est de mesurer l'effet de deux facteurs (travail du sol et mode d'application des herbicides) dans deux types de sol et de leur interaction sur la persistance et la mobilité du métolachlore, de l'atrazine et deux de ses produits de dégradation. Cette expérience se fait dans des sols non drainés et cultivés en maïs-grain. Pour répondre à ces objectifs, un échantillonnage de sol périodique a lieu sur des parcelles de culture regroupant les six traitements (trois types de travail du sol x deux modes de pulvérisation) ceci sur deux sites expérimentaux distincts.

Suite à la détermination des concentrations résiduelles des deux herbicides associées à chacune des combinaisons de pratiques culturales, une analyse de variance a été effectuée. Ces analyses de variance, associées aux tests de comparaison de moyennes, permettront de discerner les effets significatifs des traitements appliqués. L'évolution temporelle des concentrations résiduelles servira également à déterminer le temps de demi-vie de l'atrazine et du métolachlore dans le sol, selon les traitements et le type de sol.

2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Atténuation des pesticides dans le sol

L'intensification de l'utilisation des monocultures entraîne généralement l'utilisation massive de composés xénobiotiques (engrais chimiques, pesticides) qui risquent de contaminer les sols et de se retrouver en partie dans les cours d'eau ou dans la nappe d'eau souterraine. La pollution de l'environnement par les pesticides peut être de source ponctuelle ou diffuse. La première source implique une quantité considérable de polluants rejetée à un endroit fixe (ex.: déversement accidentel). La contamination qui provient de l'usage normal des pesticides sur de grandes surfaces est dite diffuse. En agriculture, la contamination résulte principalement de cette dernière source.

En effet, les pesticides, lors de la pulvérisation, peuvent se dissiper par volatilisation et être entraînés par dérive sous l'action du vent. Après l'application, le destin des pesticides au sol est multiple. Ils peuvent être absorbés par la culture ou par les organismes visés, transportés par le ruissellement de surface ou l'érosion lors de précipitations, volatilisés, dégradés par voies chimique, biologique ou photochimique, adsorbés aux particules de sol ou être entraînés par lessivage. L'ensemble de ces processus d'atténuation des contaminants regroupe deux catégories importantes pour le destin des herbicides: la rétention et la mobilité, puis, la transformation et la persistance.

La rétention et la mobilité sont contrôlées par des phénomènes d'adsorption-désorption et de transport via la solution du sol (infiltration) ou la phase gazeuse, le ruissellement de surface et l'érosion avec les sédiments. La transformation et la persistance sont fonction de la dégradation. Selon le processus impliqué, les propriétés chimiques, physiques et biologiques du sol, les caractéristiques de l'intrant utilisé, les conditions climatiques, la méthode d'application du pesticide et l'antécédent cultural du sol influent sur le destin des composés xénobiotiques [Weed et al. 1995]. Les sections suivantes traiteront de ces processus d'atténuation.

2.1.1 Rétention et mobilité

La rétention et la mobilité des pesticides déterminent, en partie, les quantités de composés xénobiotiques se retrouvant dans l'environnement. L'importance des voies de transport impliquées (érosion avec les sédiments, ruissellement de surface et infiltration) varie selon la dynamique d'adsorption et de désorption des composés.

2.1.1.1 Adsorption-désorption

Tel que mentionné précédemment, la distribution des composés xénobiotiques dans le sol est surtout conditionnée par les phénomènes d'adsorption et de désorption. Ce processus joue un rôle déterminant dans le cadre des échanges entre la matrice solide et la phase liquide, contrôlant par le fait même les concentrations dans la solution du sol. La dynamique de l'adsorption et de la désorption d'un composé peut être décrite par diverses fonctions mathématiques. Lors de l'équilibre de l'adsorption-désorption, plusieurs types de fonctions isothermes peuvent décrire la distribution du pesticide entre la phase solide et liquide. L'équation d'isotherme la plus utilisée est l'équation de Freundlich [Green et Karickhoff 1990]. Cette équation se décrit comme suit:

$$S = K C^n \quad (1)$$

où S est la quantité de soluté adsorbé par unité de masse de sol (mg kg^{-1} de sol), K et n sont des constantes empiriques de Freundlich, et C, la concentration du composé (mg L^{-1}) dans la solution en équilibre avec la phase adsorbée [Calvet 1989]. La concentration adsorbée varie en fonction de plusieurs facteurs, dont la teneur en matière organique et en argile du sol.

L'humus et les minéraux argileux régularisent l'adsorption de la plupart des composés xénobiotiques [Pionke et Chesters 1973]. La fraction organique du sol peut être classifiée en deux groupes, les substances humiques et non humiques. Plusieurs composés xénobiotiques, dont le métolachlore, sont davantage adsorbés par la fraction humique [Weber et Sheets 1983]. L'humus et les minéraux argileux sont souvent associés par

coalescence pour former des complexes dits argilo-humiques. Suite à cette association, la capacité d'adsorption de ce complexe devient plus élevée que celle des colloïdes argileux seuls [Musy et Soutter 1991].

Pour certains composés xénobiotiques (ex.: molécules chargées positivement), le phénomène d'adsorption est proportionnel à sa teneur en argile, mais varie cependant selon la nature des minéraux argileux. Le type et la proportion de ces minéraux argileux déterminent, en partie, la texture du sol. Les sols à texture fine ont une capacité de rétention en eau supérieure et un taux d'infiltration inférieur aux sols à texture grossière. Les contaminants sont donc transportés plus facilement vers les horizons inférieurs dans les sols à texture grossière [Sorenson et al. 1994]. On parle alors de transport en solution.

2.1.1.2 Transport en solution

Lorsqu'un composé xénobiotique se retrouve dissous en phase aqueuse et s'il n'est pas soumis au ruissellement, à la volatilisation ou à la dégradation, il peut alors s'infiltrer en profondeur dans le profil de sol. Le lessivage est fonction, entre autres, de la solubilité du composé et de son adsorption. Une solubilité élevée dans l'eau accroît la mobilité du composé avec l'eau d'infiltration. Pour l'atrazine, la solubilité dans l'eau est de 33 mg L⁻¹, comparativement à 530 mg L⁻¹ pour le métolachlore [Environnement Canada 1990; Chesters et al. 1989]. L'atrazine, relativement peu soluble, est considérée comme peu mobile [Wagenet 1987]. Cependant, cet herbicide est fréquemment détecté dans les eaux souterraines [Environnement Canada 1990]. L'augmentation de sa mobilité est corrélée avec la diminution du contenu en matière organique du sol [Pionke et Chesters 1973; Sorenson et al. 1993]. L'adsorption des composés xénobiotiques sur la matière organique du sol diminue donc leur mobilité.

Toutefois, la présence de matière organique dissoute dans l'eau du sol peut augmenter le transport des contaminants. Les composés polaires, dont l'atrazine et le métolachlore, peuvent se lier à la matière organique présente en phase aqueuse. Cette complexation en solution entraîne une diminution de l'adsorption aux colloïdes du sol [Pennington et al.

1991]. D'autres facteurs comme la texture du sol, la macroporosité structurale de certains sols et la quantité de pluie infiltrée déterminent la profondeur du lessivage qui entraîne les composés vers les eaux souterraines. De plus, la matrice de sol chargée négativement exerce une certaine répulsion sur les molécules de type anion. Ces molécules sont alors plus susceptibles de migrer vers les eaux souterraines via la solution du sol. Les eaux de surface sont, elles aussi, susceptibles à la contamination: le ruissellement et l'érosion deviennent alors les voies de transport des contaminants.

2.1.1.3 Érosion et ruissellement

L'érosion (transport de particules de sol) hydrique, éolienne, et l'eau ruisselée sur les terres agricoles contribuent à exporter les composés xénobiotiques vers les eaux de surface. Une étude menée aux États-Unis par Foy et Hiranpradit (1989) sur des parcelles (9 m²) cultivées en maïs-grain avec une pente moyenne de 9,2% donne un aperçu des pertes d'atrazine par ruissellement et par l'érosion hydrique. Les résultats montrent que le ruissellement de surface occasionne des pertes d'atrazine supérieures à l'érosion hydrique (3,8% versus 0,1% de la quantité d'atrazine appliquée). Pour les pesticides peu solubles comme l'atrazine, donc fortement adsorbés, les concentrations sur les particules de sol érodées devraient généralement être supérieures à celles retrouvées dans les eaux ruisselées (excluant l'érosion hydrique) [Hall et al. 1972]. Ces pesticides peu solubles sont les plus susceptibles au transport par l'érosion hydrique et éolienne puisqu'ils persistent à la surface du sol, adsorbés aux colloïdes [Pionke et Chesters 1973]. Cependant, la proportion de particules érodées est souvent faible en regard du volume d'eau ruisselée et, par conséquent, l'érosion contribue peu à la masse totale de composés chimiques transportés par le ruissellement [Foy et Hiranpradit 1989]. Dans la plupart des cas, les moyens pour réduire les pertes de composés xénobiotiques vers les eaux de surface doivent donc être axés vers la diminution du volume d'eau ruisselée plutôt que sur la réduction de l'érosion du sol. Ceci s'explique par le transport préférentiel de la majorité des composés xénobiotiques (relativement solubles dans l'eau) sous forme dissoute avec l'eau ruisselée.

2.1.2 Persistance et transformation

La transformation des composés xénobiotiques dans le sol est d'une importance majeure tant pour les cultures (résidus de pesticides affectant les cultures subséquentes) que pour la protection de l'environnement. Les processus de dégradation des pesticides dans le sol font principalement intervenir trois types de réaction: photochimique, chimique et microbienne. Ces processus, ainsi que la volatilisation dans l'atmosphère, affectent la persistance des composés.

2.1.2.1 Volatilisation

La volatilisation est un processus physique affectant la persistance des contaminants. Ce processus se produit à la surface du sol et aussi dans la matrice de sol. Pour plusieurs composés, la volatilisation après la dégradation est le second processus en importance responsable de l'atténuation des pesticides [Glotfelty 1987]. Ce mode de dissipation limite la performance des composés appliqués. Comme la majorité des autres processus d'atténuation, la volatilisation dépend, entre autres, du contenu en eau et en argile du sol, de la teneur en matière organique, de la structure, des conditions climatiques, du mode de pulvérisation et des caractéristiques du pesticide utilisé [Wienhold et Gish 1994]. Le taux de volatilisation est notamment fonction de la diffusion moléculaire entre deux phases, de la concentration en phase liquide et de la vitesse de transfert eau-air [Yaron et al. 1985].

L'eau présente dans le sol entre en compétition avec les composés xénobiotiques sur les sites d'adsorption. Un sol sec favorise l'adsorption aux dépens de la volatilisation [Yaron et al. 1985]. Une forte adsorption des composés sur les particules de sol entraîne une baisse de la volatilisation.

2.1.2.2 Photolyse

La photolyse est un processus chimique affectant la persistance en surface du sol (généralement 5 mm). La radiation solaire en est responsable. L'énergie absorbée par les

composés xénobiotiques cause l'excitation des électrons et induit des transformations comme la fragmentation, la photo-oxydation et le réarrangement des molécules [Yaron et al. 1985]. On parle alors de photolyse directe. La photolyse par contact implique la transmission d'énergie en solution. Cette énergie peut dégrader les composés solubles dissous dans l'eau [Crosby et Li 1969].

La décomposition par voie photochimique est quasi-inexistante lorsque les composés sont fortement adsorbés aux particules de sol [Yaron et al. 1985]. Pour certains herbicides, comme le métolachlore, la photodégradation a peu d'importance surtout lorsqu'une pluie a lieu peu de temps après la pulvérisation, entraînant alors le composé plus en profondeur dans le sol [Calderbank 1989]. Lorsque les composés xénobiotiques pénètrent dans le sol, la photolyse devient beaucoup moins importante. D'autres processus de transformation, dont la dégradation chimique, interviennent alors quelle que soit la profondeur atteinte par le contaminant.

2.1.2.3 Dégradation chimique

La dégradation chimique dans le sol fait intervenir différents mécanismes dont l'oxydation et les réactions nucléophiles avec ou sans l'intermédiaire de l'eau. Lorsque l'eau est présente dans la réaction, on parle d'hydrolyse chimique. Cette dégradation abiotique peut se produire en zones saturée et non saturée.

L'hydrolyse chimique est un important mécanisme d'atténuation de divers composés xénobiotiques. Elle consiste en un déplacement d'un groupement X suite à une réaction avec l'eau (équation 2). Les composés amides (dont le métolachlore) réagissent avec les composés nucléophiles [Hart et Conia 1987]. Ils peuvent s'hydrolyser avec l'intermédiaire de l'eau mais une catalyse en milieu acide ou basique peut également être importante [Hart et Conia 1987]. Pour les composés du groupe s-triazine, dont l'atrazine, la matière organique du sol, entre autres, agit comme catalyseur de l'hydrolyse [Skipper et al. 1967].



2.1.2.4 Dégradation biologique

La dégradation de composés dans le sol est fréquemment liée à la biomasse microbienne. Pour certains composés comme l'atrazine et le métolachlore, la dégradation biologique domine sur les autres types de dégradation [Chesters et al. 1989; Shelton et al. 1995].

La biodégradation induit des transformations biologiques irréversibles affectant l'intégrité structurale des molécules impliquées. La dégradation biologique peut se qualifier selon trois degrés. On parle de biodégradation primaire lorsqu'il y a perte de l'intégrité moléculaire. La dégradation est dite acceptable si la transformation produit une diminution de la toxicité des composés xénobiotiques. La biodégradation est considérée ultime si la conversion des composés en produits inorganiques est totale. Le taux de décomposition par voie microbienne dans le sol est principalement fonction de trois facteurs: (a) la biodisponibilité des composés xénobiotiques aux micro-organismes ou aux enzymes; (b) la quantité de micro-organismes ou d'enzymes, et: (c) le niveau d'activité de ces organismes ou enzymes. Ces facteurs sont à leur tour dépendants du contenu en matière organique et en argile, de la teneur en eau, de la température, des nutriments, de l'oxygène disponibles et du pH [LeBaron 1970]. La population microbienne du sol et les organismes qui contribuent à la dégradation des composés varient selon le pH. Les actinomycètes dominent à un pH compris entre 7,5 et 8,0 les bactéries à un pH compris entre 6,0 et 7,5, et, dans les sols plus acides, ce sont les champignons qui dominent [Glotfelty 1987]. Au Québec, la majorité des sols sont légèrement acides. On devrait donc retrouver une part importante de champignons. Les micro-organismes du sol dégradent les composés xénobiotiques selon divers mécanismes. Les champignons, eux, sont notamment compétents dans la dégradation des composés adsorbés, causant alors des réactions de désalkylation [Glotfelty 1987].

Tel que mentionné ci-haut, les composés biodégradés doivent être biodisponibles. Les composés xénobiotiques dans le sol peuvent être disponibles dans la solution du sol, adsorbés mais facilement désorbables, ou adsorbés et difficilement désorbables. Cette dernière classe de composés ne peut être extraite du sol par les solvants organiques. Dans le cas des s-triazines, une fraction de ces composés adsorbés peut être difficilement

désorbables: cette fraction représente jusqu'à 57% de la quantité appliquée [Calderbank 1989]. Quelle que soit la biodisponibilité d'un composé, il demeure toujours intéressant d'évaluer sa persistance afin de déterminer les impacts biologiques potentiels et les risques de contamination des eaux.

Des modèles mathématiques ont été développés pour décrire la vitesse de dégradation d'un composé. Le plus utilisé est celui de la cinétique du premier ordre [Gish et al. 1991 b]:

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (3)$$

où C correspond à la concentration du composé au temps t; C_0 à la concentration initiale du composé et k à la constante de vitesse de dégradation. Le temps requis pour que la moitié de la concentration initiale du composé soit transformée est appelé la demi-vie, $t_{1/2}$. Il importe de noter que dans le cas d'un pesticide appliqué au champ, la demi-vie ne reflète pas seulement la dégradation d'un composé. D'autres processus d'atténuation (transfert) ou de transport sont à l'origine de sa disparition (volatilisation, ruissellement, infiltration). Le risque de lessivage est accru pour un produit ayant une longue rémanence dans le sol. En effet, il peut être transporté en-dessous de la rhizosphère, là où le nombre et la diversité des microbes diminuent. La biodégradation alors moindre accroît la possibilité que le produit atteigne la nappe d'eau souterraine [Leroux et Vanasse 1995]. Pour un modèle de cinétique de réaction d'ordre 1, la demi-vie est obtenue à partir de la relation [Scow et Hutson 1992]:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (4)$$

Dans la présente étude, le modèle de cinétique de réaction d'ordre 1 sera utilisé pour évaluer la demi-vie dans le sol de l'atrazine et du métolachlore.

2.2 Dégradation de l'atrazine et du métolachlore dans le sol

2.2.1 Atrazine

L'atrazine (2-chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-1,3,5 triazine), grandement utilisée dans la culture de maïs, appartient au groupe chimique des s-triazines. Les triazines sont des herbicides systémiques surtout absorbés par les racines. Les végétaux visés (mauvaises herbes latifoliées et graminées) sont détruits par inhibition de la photosynthèse. Les triazines sont sélectives à faibles doses, mais, à fortes doses, elles deviennent des herbicides totaux. Les doses d'atrazine recommandées comme herbicide sélectif en post levée sont d'environ 1,8 à 2,2 kg m.a. ha⁻¹ (m.a. = matière active) [MAPAQ 1991]. En modifiant les concentrations et la préparation, l'atrazine peut être utilisée pour les traitements en présemis, en prélevée ou en post levée. Cet herbicide laisse des résidus de dégradation pendant plusieurs mois [MAAARO 1996]. La persistance des résidus varie suivant la dose appliquée, la température, la préparation (plus de résidus avec une formulation granulée comparativement à une solution) et le traitement (plus de résidus avec une application en postlevée) [Doucet 1992].

Le destin de l'atrazine dans le sol est fonction notamment de ses propriétés chimiques et physiques. La stabilité de l'atrazine s'explique par la configuration électronique de l'anneau hétérocycle qui stabilise la délocalisation des électrons (Figure 2.1 a) [Erickson et Lee 1989]. Toutefois, la présence d'atomes d'azote sur l'anneau occasionne une présence de sites électrophiles rendant la molécule susceptible à l'attaque par les nucléophiles (hydrolyse). L'atrazine présente une solubilité dans l'eau de 33 mg L⁻¹ à 20-25°C [Environnement Canada 1990]. Elle est donc relativement peu mobile dans le sol puisque les produits de solubilité inférieure à 30 mg L⁻¹ sont considérés comme peu mobiles. Aussi, l'atrazine est peu volatil, sa pression de vapeur est de 3×10^{-7} mm Hg à 20°C [Montgomery 1993]. De plus, quelles que soient les propriétés du sol, le potentiel de contamination des eaux souterraines par l'atrazine demeure plutôt élevé, indiquant une rétention qui peut être limitée au sol [Sorenson et al. 1993].

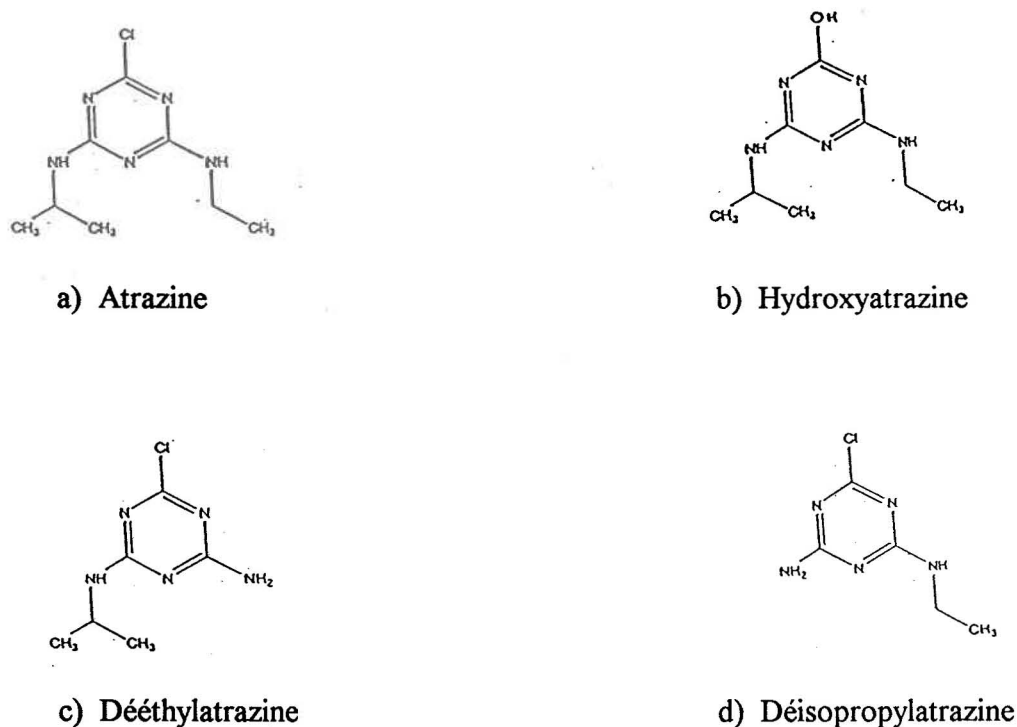


Figure 2.1 Structure chimique de l'atrazine et de trois de ses sous-produits [Erickson et Lee 1989]

Dans la matrice de sol, l'atrazine est soumise à différents processus de transformation (volatilisation, photolyse et dégradation chimique et biologique). Parmi ces mécanismes de dégradation de l'atrazine, les processus chimiques et biologiques dominent, les autres processus (volatilisation, photolyse) étant peu importants suite à l'infiltration de l'herbicide dans le sol. L'hydrolyse chimique de l'atrazine conduit à la formation de l'hydroxyatrazine (HA). Cette réaction occasionne la perte de l'atome de chlore, entraînant par le fait même la perte de phytotoxicité (dégradation acceptable). Une diminution de pH et une augmentation du contenu en matière organique du sol favorisent cette voie de dégradation [Sorenson et al. 1994]. La matière organique catalyse la réaction d'hydrolyse [Sorenson et al. 1994].

Pour la dégradation biologique, l'effet observé est inverse. L'adsorption diminue la biodisponibilité et, par conséquent, la biodégradation [Shelton et al. 1995]. Toutefois, l'apport de matière organique et de fertilisant augmentent la biomasse et l'activité

microbienne du sol [Angers et al. 1993]. La dégradation biologique résulte en une désalkylation de l'atrazine. Les sous-produits formés sont le dééthylatrazine (DEA), le déisopropylatrazine (DIA) et le dééthyl déisopropylatrazine (DEDIA) [Thurman et al. 1994]. Par la suite, le dééthylhydroxyatrazine (DEHA) et le déisopropylhydroxyatrazine (DIHA) peuvent être formés respectivement par l'hydrolyse du DEA et du DIA, ou par la désalkylation de l'HA. La dégradation ultime de l'atrazine en produits inorganiques se produit par l'hydroxylation continue de l'anneau triazine [Sorenson et al. 1993]. La Figure 2.1 présente la structure chimique de l'atrazine et de trois de ses principaux sous-produits.

2.2.2 Métolachlore

Le métolachlore (2-chloro-N-(2-éthyl-6-méthylphényl)-N-(2-méthoxy-1-méthyléthyl)acétamide) (Figure 2.2) est un composé chimique du groupe des amides. C'est un herbicide sélectif employé dans plusieurs grandes cultures dont celle du maïs. Utilisé en présemis et prélevée, il inhibe la germination de plusieurs mauvaises herbes annuelles latifoliées et graminées. Le métolachlore est absorbé par les racines et les tiges des plantules. Il inhibe la synthèse des protéines et des lipides, la formation des membranes, la respiration et la photosynthèse [Ashton et Crafts 1981]. On recommande habituellement, dans la culture de maïs, une application de 1,9 à 2,6 kg m.a. ha⁻¹ selon les espèces visées [MAPAQ 1991]. La formulation peut être sous forme de granules, d'émulsion et de pâte fluide. Les deux dernières formes peuvent être mélangées avec l'atrazine dans les réservoirs de pulvérisateurs.

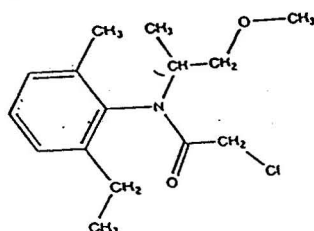


Figure 2.2 Structure chimique du métolachlore [LeBaron et al. 1988]

Le métolachlore est un composé considéré comme mobile dans le sol: sa solubilité est de 530 mg L^{-1} à 20°C [Chesters et al. 1989]. La constante d'adsorption de Freundlich (K) du métolachlore varie entre 1,54 et 10,0, indiquant une adsorption plus ou moins forte [LeBaron et al. 1988]. Cependant, le taux d'adsorption est supérieur à celui de la désorption. Cet herbicide, considéré comme non volatil, présente une pression de vapeur de $1,3 \times 10^{-5} \text{ mm Hg}$ à 20°C [LeBaron et al. 1988]. Lorsque l'herbicide est pulvérisé à la surface du sol, la volatilisation, quoique minime, devient une voie possible de dissipation [Chesters et al. 1989]. L'importance de la photodégradation est comparable à celle de la volatilisation [LeBaron et al. 1988]. Les mêmes auteurs mentionnent que l'exposition du métolachlore en solution à la lumière naturelle pendant une période d'un mois, occasionne une décomposition de 6% par rapport à la concentration initiale. D'autres processus de dégradation déterminent donc le destin du métolachlore.

La biodégradation microbienne est la principale voie de dégradation du métolachlore [Bouchard et al. 1982]. Le champignon *Chaetomium globosum* présent dans le sol dégrade rapidement le métolachlore: après six jours d'exposition, seulement 55 % de l'herbicide appliqué est retrouvé dans le sol [LeBaron et al. 1988]. Les actinomycètes ont aussi la capacité de métaboliser le métolachlore [LeBaron et al. 1988]. Dans les sols mal drainés, le métolachlore ne résiste pas davantage à la dégradation puisque des micro-organismes anaérobies le métabolisent [Bouchard et al. 1982; LeBaron et al. 1988]. Les sous-produits formés suite à la dégradation du métolachlore par les micro-organismes du sol (au laboratoire et au champ), par les cultures de champignons et d'actinomycètes, par les mammifères et par les poissons sont nombreux (aux environs de 30). De ces sous-produits, seulement quatre proviennent de la décomposition par les micro-organismes du sol [Chesters et al. 1989]. Les mécanismes de dégradation sont: la déchloration, la déhydrogénation, la déalkylation, l'hydroxylation et la formation de l'anneau indoline [LeBaron et al. 1988].

L'ampleur de la dégradation chimique est beaucoup moins importante [Chesters et al. 1989]. Le nombre de produits dégradés issus de la dégradation chimique ne représente qu'une faible partie du total des sous-produits formés par les divers processus de

transformation. L'hydrolyse du métolachlore en milieux basique et acide ne conduit qu'à deux sous-produits. En conditions stériles, la vitesse de dégradation diminue de 50 fois [Chesters et al. 1989]. La demi-vie du métolachlore à 20°C est supérieure à 200 jours et ce, aux valeurs de pH de 1, 5, 7 et de 9. À une valeur de pH de 13, l'hydrolyse est maximale, la demi-vie atteint alors 97 jours [LeBaron et al. 1988]. La demi-vie élevée du métolachlore en conditions stériles montre le faible impact de la dégradation chimique.

2.3 Impact des pratiques culturales

2.3.1 Généralités sur les pratiques culturales

L'agriculture moderne a entraîné d'importantes modifications technologiques. Pour combler la demande en produits agricoles, l'agriculteur a dû s'adapter et modifier ses pratiques culturales afin d'augmenter les rendements. Cependant, selon leur nature et leur mode d'exécution, les façons culturales peuvent, par leurs effets mécaniques, physiques ou, indirectement biologiques, contribuer à détériorer la structure du sol tout autant qu'à l'améliorer. Dans notre étude, les moyens employés pour travailler le sol sont:

- le labour avec la charrue à disques;
- le pseudo-labour (chisel), effectué avec la charrue scarificatrice;
- le semis direct.

Dans les deux premiers cas, le travail primaire du sol (labour et pseudo-labour) doit être accompagné d'un travail secondaire destiné à préparer le lit de semences.

Selon Fawcett (1987), le qualificatif de «conservation» est attribué aux pratiques agricoles laissant un minimum de 30% de couverture en résidus suite au semis. Le pseudo-labour et le semis direct sont donc considérés comme des pratiques de conservation du sol. Elles réduisent l'érosion hydrique et éolienne [Fawcett et al. 1994]. Le labour est une méthode dite conventionnelle du travail du sol. Il a pour but d'augmenter la porosité du sol, de le rendre plus meuble. De plus, il sert à enfouir les résidus de récolte, à détruire les mauvaises

herbes et parfois à incorporer les amendements dans le sol. Dans plusieurs expériences, le travail conventionnel du sol est utilisé comme témoin pour évaluer le potentiel de toute autre pratique de conservation.

Le pseudo-labour aère le sol immédiat en le disloquant sans toutefois le retourner comme le fait le labour. Il fissure toute la masse de sol sans bouleverser les horizons. Ce travail favorise la perméabilité du sol et ne permet qu'un enfouissement superficiel des résidus de récolte et des mauvaises herbes. Les résidus de culture restant à la surface du sol diminuent les pertes de sol par érosion [Pantone et al. 1996]. Le principal désavantage de cette façon culturale réside dans la faiblesse du contrôle des plantes nuisibles [Mannering et Fenster 1983]. La réduction du travail du sol se traduit parfois par une augmentation de la densité et du nombre d'espèces d'adventices. Ce même problème s'observe pour le semis direct puisque l'abondance des résidus de culture réduit le contact des herbicides avec la surface du sol [Banks et Robinson 1982; Glenn et Angle 1987]. À cela s'ajoute l'accroissement de la susceptibilité aux maladies, de la population d'insectes nuisibles et de résidus d'herbicides [Fawcett 1987]. Ces inconvénients sont davantage liés à la pratique du semis direct. Cette façon culturale, sans travail de sol, se limite à une préparation du sol très localisée et s'effectue simultanément au semis. Les adventices ne sont alors combattues que par l'emploi d'herbicides en pré- et en postémergence.

La grande quantité d'herbicides utilisé pour la pulvérisation en surface totale sur les cultures de maïs n'est pas essentielle à l'obtention de bons rendements ou au contrôle adéquat des adventices. En effet, l'application d'herbicides en bandes sur les rangs combinée à un ou deux sarclages mécaniques entre les rangs peut conduire à une efficacité équivalente à celle de la pulvérisation en surface totale et ce, quel que soit le travail primaire (labour, chisel ou semis direct) [Eadie et al. 1992; Mulder et Doll 1993]. Le nombre de sarclages requis dépend de la pluviométrie. Des précipitations opportunes après le premier sarclage peuvent nécessiter un deuxième passage afin d'éliminer les nouvelles cohortes qui sont apparus depuis le premier sarclage. Le sarclage entre les rangs permet aussi de briser la croûte de surface du sol. Ce phénomène limite la remontée capillaire et réduit ainsi les pertes d'eau par évapotranspiration et les effets du compactage [Doucet 1992].

L'application d'herbicides en bandes (30 cm) sur des rangs de maïs espacés de 76 cm représente, par rapport à une application en surface totale, une réduction d'utilisation d'herbicides d'environ 60% [Eadie et al. 1992]. La quantité de cet intrant rejetée dans l'environnement (eau de surface et souterraine) peut ainsi être diminuée [Buhler et al. 1995]. Le désherbage mécanique est donc potentiellement une pratique culturale efficace et économique pour lutter contre les mauvaises herbes et pour réduire les quantités d'herbicides appliquées. Le maintien des rendements, le contrôle des adventices, la diminution des coûts liés à l'achat d'herbicides, la protection de l'environnement sont tous des avantages que procure le désherbage mécanique et la pulvérisation en bandes.

2.3.2 Influence des travaux primaires sur les propriétés du sol

La qualité agricole d'un sol dépend d'une multitude de facteurs. Les propriétés physiques, chimiques et biologiques des sols sont directement liées à leur texture, à leur structure et à leur composition. Tout ce qui affecte négativement la structure des sols contribue à leur dégradation. L'agriculture moderne impose des techniques culturales qui détruisent la structure. L'intensification des cultures (rotation courte) et la spécialisation de l'agriculture (monoculture de plantes annuelles) exigent un travail excessif du sol et conduisent à des pertes de matière organique [MAPAQ 1986]. Le labour conventionnel, souvent pratiqué sur les sols en monoculture, a grandement influencé la dégradation des sols. Afin de diminuer la dégradation des sols, les intervenants en milieu agricole assurent, de plus en plus, le développement d'une agriculture durable. Pour ce faire, des pratiques de conservation des sols sont préconisées. Celles-ci comprennent entre autres le travail réduit du sol (chisel) et le non travail du sol (semis direct).

Le chisel et le semis direct modifient les propriétés du sol. L'effet majeur de ces techniques culturales est l'accroissement de matière organique dû à l'importance des résidus de culture laissés à la surface du sol [Wander et al. 1994]. L'absence de retournement du sol pour le semis direct laisse tout les résidus de culture à la surface: pour le chisel, on peut s'attendre à une distribution plus uniforme des résidus de culture dans les horizons de surface [Mannering et al. 1987]. Le tableau 2.1 montre l'importance de l'apport de matière

organique par le semis direct comparé au labour. L'augmentation de matière organique en surface change les propriétés physiques, chimiques et biologiques du sol. Au niveau biologique, la quantité et l'activité des micro-organismes augmentent considérablement, favorisant potentiellement la dégradation des composés xénobiotiques [Doran 1980; Linn et Doran 1984]. L'accroissement des colloïdes organiques favorise l'adsorption des composés xénobiotiques [Goodman et al. 1992]. Ce phénomène d'adsorption lié aux résidus de culture diminue la migration et le transport de des composés xénobiotiques dans l'environnement.

Tableau 2.1 Effets des travaux du sol sur le contenu en matière organique dans les horizons de surface

Profondeur (cm)	Matière organique relative (%)	
	Labour	Semis direct
0-2,5	X	2,0 X
0-5	X	1,5 X
0-8	X	1,6 X

Tiré de Helling, (1987)

De manière indirecte, les résidus de culture réduisent l'évapotranspiration du sol en atténuant les radiations solaires et l'effet asséchant du vent. L'évaporation moyenne de l'eau du sol dans une culture de maïs en mai et en juin est de 3,1 cm pour le semis direct et de 13,1 cm pour le labour [Blevins et al. 1983]. Cependant, les moyennes annuelles de transpiration n'indiquent pas de différence majeure entre les deux travaux de sol (6,4 cm versus 7,6 cm) [Blevins et al. 1983]. La différence de la teneur en eau dans le sol selon les techniques culturales est donc due à l'évaporation. L'accroissement de la disponibilité en eau devient un atout pour les plantes lors de périodes sèches. Vu l'augmentation de l'humidité du sol, les micropores demeurent remplis d'eau [Pikul et al. 1990]. Des précipitations abondantes entraînent rapidement la saturation du sol permettant alors à l'eau de s'écouler librement par les macropores vers la nappe phréatique [Edwards et al. 1984]. Le lessivage de composés vers les eaux souterraines est donc accru avec le semis direct.

Le principal changement chimique dans les sols semés en semis direct est le pH. En effet, sous semis direct, l'acidification se fait beaucoup plus rapidement [MAPAQ 1986]. La fertilisation azotée accroît ce phénomène [MAPAQ 1986]. Puisqu'à pH acide les éléments et oligo-éléments deviennent moins disponibles à la culture, des mesures préventives, voire correctives (chaulage), doivent être utilisées [AFEQ 1990]. Autrement, la culture développe des carences, les rendements diminuent et le sol se dégrade. L'utilisation de pratiques de conservation, tout comme le labour, nécessitent une bonne gestion des sols.

2.3.3 Influence des travaux primaires sur l'environnement

Au niveau environnemental, les avantages des pratiques de conservation sont liés principalement à la présence de résidus de culture laissés sur le sol. Les résidus de culture protègent le sol à l'automne et au printemps lorsque les terres agricoles, sans couvert végétal, deviennent propices à l'érosion. Le degré de couverture du sol dans une culture de maïs après la récolte et après les travaux automnaux varie considérablement selon le travail du sol (Tableau 2.2). En général, la présence de 30% de résidus en surface diminue l'érosion de moitié par rapport au labour [Mannering et al. 1987]. Une réduction de 90% de l'érosion s'obtient avec le semis direct [Mannering et al. 1987]. Les résidus de culture, tout en diminuant l'érosion, ralentissent aussi la vitesse de ruissellement et donc le volume d'eau exporté [Kenimer et al. 1987].

Tableau 2.2 Pourcentage de couverture du sol par les résidus de culture de maïs après divers travaux

Travail du sol	Pourcentage de couverture (%)		
	Après la récolte	Après les travaux automnaux	Après les travaux secondaires ¹
Conventionnel	98	1	1
Chisel	97	56	42
Semis direct	99	99	85

Tiré de Mannering et al., (1987)

1 Les travaux secondaires pour les traitements conventionnels et chisel consistent en un passage de la herse suivi d'un passage au cultivateur.

Selon Wauchope (1987), le semis direct ne diminue pas le ruissellement. Toutefois, le type de culture a une grande influence. Le maïs ensilage laisse moins de résidus au sol que le maïs grain, par conséquent, le volume d'eau ruisselée est supérieur dans le cas du maïs ensilage (245 mm versus 156 mm) [Wendt et Burwell 1985]. Pour le labour et le chisel, les quantités d'eau ruisselée sur des cultures de maïs grain sont respectivement de 145 mm et de 119 mm [Wendt et Burwell 1985]. Le modèle développé par Donigian et Carsel (1987) montre que l'eau ruisselée décroît avec l'utilisation des pratiques de conservation (incluant le semis-direct). La diminution du ruissellement sous semis direct s'accompagne d'une augmentation de l'infiltration [Edwards et al. 1984; Waddell et Weil 1996]. Mis à part l'effet attribué aux résidus de culture, ce phénomène peut s'expliquer par la conservation des biopores dans le cas du semis direct. Ces biopores pourraient en effet constituer une voie d'écoulement préférentielle dans le sol [Wagenet 1987].

La dynamique du ruissellement et de l'infiltration influent grandement la migration des composés xénobiotiques dans l'environnement. Si un composé est transporté par les sédiments érodés ou par l'eau ruisselée, il se retrouve en partie dans les eaux de surface. Le transport d'un composé par infiltration amène celui-ci vers les eaux souterraines. Quelle que soit sa destination, il représente un danger potentiel pour le milieu récepteur. Le sol peut, par contre, atténuer les effets négatifs potentiels des composés xénobiotiques. L'équilibre de l'écosystème du sol devient alors essentiel pour maintenir cette atténuation.

3 MATÉRIEL ET MÉTHODES

Ce chapitre décrit les principaux éléments de la méthodologie expérimentale utilisée dans notre étude. Lorsque nécessaire, les descriptions pour chacune des deux années et pour chacun des deux sites se font de manière distincte. Les détails techniques se rapportant au matériel et méthodes sont décrits à l'annexe A.

3.1 Sites expérimentaux

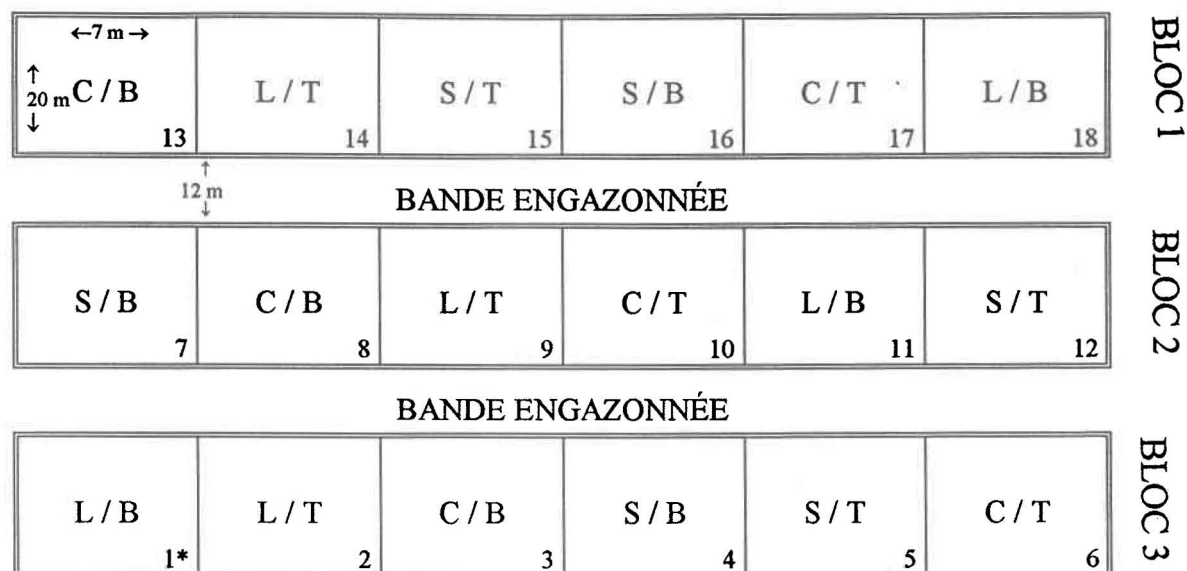
3.1.1 Varennes (1994)

Le site de Varennes est localisé sur une argile de la série St-Urbain. La pente du terrain est inférieure à 1% et la pierrosité quasi nulle. Le drainage naturel du sol de la série St-Urbain est mauvais. Le site n'est pas muni de système de drainage souterrain. Sur un retour en prairie de graminées, le producteur sème du maïs-grain sous semis direct depuis deux ans (1992 et 1993). Les herbicides utilisés l'année précédant l'étude (1993), sont le dicamba (Banvel) et métolachlore (Dual) à une dose de 0,25 L ha⁻¹ et de 1,0 L ha⁻¹ respectivement.

Le profil typique d'un sol de la série St-Urbain se caractérise par une couche superficielle d'un brun grisâtre foncé, friable d'environ 30 cm d'épaisseur. La partie supérieure et le substratum du sous-sol sont formés d'argile lourde, faiblement alcaline, et de calcaire gris olivâtre. Les données présentées au tableau A.1 de l'annexe A confirment que le site est instauré sur un sol de la classe texturale argile lourde [Agriculture Canada 1987]. Son pH se situe près de la neutralité (6,6 à 7,5), et sa teneur en matière organique est moyenne (environ 5% de matière organique) [MAPAQ 1994]. Les autres données du tableau A.1 concernent les caractéristiques physico-chimiques de la couche de surface.

Le dispositif expérimental est un plan factoriel en blocs aléatoires complets avec trois répétitions. À l'intérieur de chaque bloc les six combinaisons de travail du sol et de type de pulvérisation d'herbicides sont distribuées aléatoirement. L'ensemble du dispositif comprend 18 parcelles (six combinaisons de pratiques x trois blocs). Chacun de ces trois

blocs est séparé par une bande de graminées servant à isoler les blocs de répétition. Le plan du dispositif est exposé à la figure 3.1.



L: Labour conventionnel
 C: Chisel
 S: Semis direct
 B: Pulvérisation en bandes
 T: Pulvérisation sur la surface totale
 * : Numéro de la parcelle

Figure 3.1 Site expérimental de Varennes, 1994

Lors de l'implantation du site, le 10 novembre 1993, les travaux culturaux primaires, labour et chisel, ont été effectués. Ces mêmes parcelles, labourées et passées au chisel, ont été hersées au printemps afin de préparer le lit de semence; la profondeur de sol travaillé par la herse est de 5 cm. Les parcelles sous semis direct n'ont subi aucun travail du sol, tant primaire que secondaire. Le semis du maïs-grain, à une profondeur de 3,5 cm, et la fertilisation ont été pratiqués le 11 mai 1994, suivis d'une seconde fertilisation le 24 juin. Le maïs-grain est un hybride de 2 300 UTM semé à un taux moyen de 80 000 grains ha⁻¹.

L'étude comprend aussi deux types de traitement de désherbage: pulvérisation d'herbicides en surface totale et pulvérisation en bandes avec sarclage mécanique entre les rangs. Les

deux traitements ont été réalisés le 6 juin 1994 (jour 0) en post levée des mauvaises herbes, au stade de 1 à 4 feuilles. Sur les parcelles pulvérisées en surface totale, les herbicides utilisés consistent en un mélange, rapport 1:2, de atrazine-métolachlore à un taux de 7,96 L ha⁻¹ (1,3 kg m.a. atrazine ha⁻¹ et 2,6 kg m.a. métolachlore ha⁻¹, m.a. = matière active). Il est à noter que toutes les concentrations d'atrazine mentionnées dans ce mémoire excluent les triazines connexes. Le mélange atrazine-métolachlore (Primextra léger) est pulvérisée à une pression maintenue entre 200 et 250 kPa, le volume de bouillie utilisé est d'environ 106 L ha⁻¹. Cette formulation, ce mode d'utilisation et ce type de buses sont identiques sur les parcelles avec pulvérisation en bandes sur les rangs. La pulvérisation, au taux de 8,20 L ha⁻¹ (1,3 kg m.a. atrazine ha⁻¹ et 2,7 kg m.a. métolachlore ha⁻¹) se fait en bandes de 25 cm sur le rang de maïs, la largeur de l'inter-rang est de 76 cm. Associé à ce traitement, un sarclage mécanique entre les rangs contrôle les adventices. Le sarcloir à pattes d'oie est utilisé.

3.1.2 Frelighsburg (1994 et 1995)

Le site de Frelighsburg, étudié sur deux ans, est localisé sur un loam de la série de Blandford dérivé de matériaux schisteux. La pente du terrain est d'environ 3% et les pierres sont assez nombreuses. Le drainage du sol de la série de Blandford est bon et le site se draine naturellement. Le producteur a cultivé le site en maïs-grain sous semis direct durant quatre ans, jusqu'en 1992. Pendant cette dernière année, le mélange atrazine-dicamba (Marksman) a été pulvérisé à un taux de 3,7 L ha⁻¹ (1 kg m.a. atrazine L⁻¹). L'année précédant l'expérience (1993), le terrain a été laissé en jachère sans aucune intervention chimique.

Le profil typique de la série de Blandford se distingue par une couche superficielle, un loam, de gris à noir à structure faible, granuleuse et friable, d'environ 5 cm d'épaisseur. Dans un profil cultivé, la couche de surface se mélange à la partie supérieure du sous-sol. La partie supérieure du sous-sol et le substratum sont formés d'un loam à tendance acide, de couleur brun olive foncé à brun foncé et de gris foncé à gris olive. Les données du tableau A.1 de l'annexe A démontrent que la classe texturale du sol de ce site est un loam [Agriculture Canada 1987]. Le pH du sol varie de fortement à moyennement acide (5,2 à 5,8). La teneur

en matière organique du sol est moyenne (6,1%) [MAPAQ 1994]. Les caractéristiques physico-chimiques de la couche de surface sont décrites au tableau A.1.

Le dispositif expérimental du site de Frelighsburg, exposé à la figure 3.2, est un plan factoriel en blocs aléatoires complets avec trois répétitions. Les six combinaisons de travail du sol et de type de pulvérisation d'herbicides sont distribuées aléatoirement à l'intérieur de chaque bloc. L'ensemble du dispositif comprend 18 parcelles (six combinaisons de pratiques x trois blocs). Les blocs de répétition sont isolés par une bande de graminées servant de zone tampon.



L: Labour conventionnel
 C: Chisel
 S: Semis direct
 B: Pulvérisation en bandes
 T: Pulvérisation sur la surface totale
 * : Numéro de la parcelle

Figure 3.2 Site expérimental de Frelighsburg, 1994 et 1995

Lors de l'implantation du site, le 5 novembre 1993, les parcelles ont été labourées et passées au chisel. Le printemps suivant (1994), ces mêmes parcelles ont été hersées de

manière à préparer le lit de semence. La profondeur du hersage était de 10 cm. Les parcelles sous semis direct n'ont subi aucun travail du sol, tant primaire que secondaire. Un engrais de démarrage liquide (9-18-9) a été appliqué en bandes au moment du semis. Une seconde fertilisation a eu lieu en post levée de la culture (24 juillet 1994). Le maïs-grain utilisé est un hybride de 2 475 UTM semé à un taux de 80 000 grains ha^{-1} . La profondeur du semis est identique à celle du site de Varennes et les distances inter-rangs sont de 75 cm.

À l'automne 1994, les parcelles ont été labourées et passées au chisel. Le printemps suivant (1995), ces mêmes parcelles ont été hersées. La profondeur du hersage était de 10 cm. Les parcelles sous semis direct n'ont subi aucun travail du sol, tant primaire que secondaire. Un engrais de démarrage liquide (9-18-9) a été appliqué en bandes au moment du semis à un taux de 78 L ha^{-1} . Deux autres fertilisations ont eu lieu à la même date en post levée de la culture (7 juillet 1995). Le maïs-grain utilisé est un hybride de 2 800 UTM semé à un taux de 80 000 grains ha^{-1} .

Comme pour le site de Varennes, les traitements de désherbage (pulvérisation avec la formulation commerciale Primextra léger) ont été réalisés en post levée des mauvaises herbes. En 1994, les taux de pulvérisation en surface totale et en bandes sont de 7,76 L ha^{-1} (1,3 kg m.a. atrazine et 2,6 kg m.a. métolachlore par hectare de surface traitée) et de 8,60 L ha^{-1} (1,4 kg m.a. atrazine et 2,9 kg m.a. métolachlore par hectare de surface traitée). En 1995, le taux de pulvérisation en surface totale est identique à celui de la pulvérisation en bandes, soit 8,3 L ha^{-1} (1,3 kg m.a. atrazine et 2,7 kg m.a. métolachlore par hectare de surface traitée).

Afin de contrôler les adventices, la pulvérisation en bandes, pour les deux années, est accompagné d'un sarclage mécanique entre les rangs. Le sarcloir à pattes d'oie est utilisé. L'application de l'herbicide en bandes est faite respectivement sur une largeur de 30 cm et de 37,5 cm sur le rang de maïs en 1994 et 1995. Le volume de bouillie utilisé est d'environ 105 L ha^{-1} en 1994 et 180 L ha^{-1} en 1995. La pression de pulvérisation est maintenue entre 200 et 250 kPa. Le producteur a pulvérisé sur toutes les parcelles en juillet 1995

l'insecticide carbofuran (Furadan 480 F) à un taux probable de 1,1 L ha⁻¹. Cet herbicide est efficace contre la pyrale du maïs.

Le tableau 3.1 résume les activités agronomiques sur chacun des sites.

Tableau 3.1 Calendrier des activités agronomiques réalisées à Varennes 1994 et à Frelighsburg 1994 et 1995

Site/Année	Travaux agronomiques	Dates des travaux				
		Mai	Juin	Juillet	Septembre	Octobre
Var./1994	Semis du maïs-grain	11				
	Fertilisation	11	24			
	Traitement herbicide		6			
	Sarclage mécanique		6			
	Récolte du maïs-grain				26	
Fre./1994	Semis du maïs-grain		5			
	Fertilisation		5	25		
	Traitement herbicide		9			
	Sarclage mécanique			14		
	Récolte du maïs-grain					27
Fre./1995	Semis du maïs-grain	19				
	Fertilisation	19		7		
	Traitement herbicide	31				
	Sarclage mécanique			7		
	Récolte du maïs-grain					10

3.2 Échantillonnage

3.2.1 Prélèvement

L'échantillonnage de sol pour chacun des sites et pour chacune des années s'étale sur une période de 40 jours après l'application des herbicides (jour 0). Les campagnes, au nombre de 6, sont plus fréquentes au début de l'expérience pour ensuite devenir plus distantes dans le temps. Ceci a pour but de bien suivre les concentrations en composés dans le sol qui diminuent rapidement selon une allure exponentielle décroissante. Une campagne de prélèvement supplémentaire a été réalisée avant la pulvérisation de manière à déterminer les éventuels résidus d'herbicides dans le sol provenant d'applications antérieures. Le tableau

3.2 présente les jours (dates) d'échantillonnages pour le site de Varennes (1994) et pour celui de Frelighsburg (1994-1995).

Tableau 3.2 Calendrier d'échantillonnage pour chacun des sites expérimentaux et pour chacune des années

Site / Année	Jours d'échantillonnage ^a						
Varennes 1994	-18	0	5	10	15	29	43
Frelighsburg 1994	-2	0	5	10	15	28	43
Frelighsburg 1995	-1	0	4	8	14	26	40

a Le jour 0 est celui de l'application des herbicides

Les échantillons de sol sont prélevés à la tarière à deux profondeurs (0-10 cm et 10-20 cm). Les échantillons de sol à 0-10 cm sont un composite de six sous-échantillons obtenus à partir de deux rangs (choisis aléatoirement). Pour chacun de ces rangs, le prélèvement a lieu sur le rang, à 25 cm et à 50 cm du rang de maïs. La stratégie d'échantillonnage pour la profondeur 10-20 cm est identique à la première profondeur puisque les sous-échantillons étaient prélevés aux mêmes endroits que ceux de la profondeur 0-10 cm. Il est à noter qu'en 1995 un changement dans la technique de prélèvement de sol entre le bloc 3 et les blocs 1 et 2 s'est produit. Après l'échantillonnage du bloc 3, fait uniquement à la tarière, le prélèvement de sol s'est fait, en partie, avec une truelle. Le décapage d'une surface de sol, équivalente à celle prélevée par la tarière, permet de mieux prendre en compte la possible variabilité spatiale dans la répartition des gouttelettes de formulation appliquée et, aussi, évite la perte possible d'une mince pellicule de surface contenant les herbicides fraîchement appliqués. En effet, lors de la rotation de la tarière dans le sol, des particules de sol se détachent de la surface pour tomber sur le sol, à proximité du trou d'échantillonnage, ou dans le trou. De plus, pour Frelighsburg 1995 (largeur de la bande pulvérisée de 37,5 cm) le point d'échantillonnage "25 cm" se situait à 6,25 cm de la fin de la bande de pulvérisation (rang de gauche) alors que le point d'échantillonnage "50 cm" se situait à 6,25 cm de la fin de la bande de pulvérisation (rang de droite). Ce faible espace délimitant la surface pulvérisée de celle non pulvérisée accroît les risques de prélever plus d'un sous-échantillon traité. Les paramètres à déterminer sont les concentrations en atrazine, en métolachlore, en dééthylatrazine (DEA) et en déisopropylatrazine (DIA).

3.2.2 Extraction et dosage des herbicides

À l'arrivée au laboratoire, les échantillons de sol sont séchés à l'air ambiant durant une période d'environ 72 heures avant d'être broyés et tamisés sur 2 mm. Il est à noter que les échantillons de sol de Varennes ne sont pas tamisés puisqu'ils sont exempts de particules supérieures à 2 mm. Une portion du sol est ensuite placée à l'étuve à 105 °C afin de déterminer le contenu en eau et la masse de sol sec soumise à l'extraction des herbicides. Le reste du sol est conservé à -20°C dans un sac en plastique imperméable. Pour l'extraction, les échantillons de sol sont décongelés puis les herbicides sont extraits avec de l'acétate d'éthyle ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, qualité pesticide). Les herbicides dosés sont le métolachlore, l'atrazine et deux de ses produits de dégradation: le dééthylatrazine et le déisopropylatrazine. Les dosages sont effectués à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse muni d'un échantillonneur automatique. La colonne capillaire DB5 sépare les composés et une autre colonne, la DB1701, sert à la confirmation de l'identité des composés. La détection des composés se fait à l'aide de deux détecteurs thermo-ioniques spécifiques à l'azote et au phosphore (NPD).

3.2.3 Contrôle de la qualité du dosage des herbicides

Avant d'aborder le contrôle de qualité, il est essentiel de définir la méthode utilisée pour déterminer les limites d'acceptabilité et de non-acceptabilité des résultats du dosage. La Direction des laboratoires du ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec a rédigé un protocole de définitions et de conventions pour la fiabilité et la validation des méthodes d'analyse en physico-chimie [MEFQ 1993]. Le document fait mention des méthodes pour établir la limite de détection instrumentale, la limite de détection et la limite de quantification. La fiabilité de ces méthodes nécessite un appareil à performance constante. La sensibilité du chromatographe à phase gazeuse utilisé dans l'expérimentation varie, au cours de l'analyse des échantillons, en fonction de l'état des colonnes et des détecteurs. Les limites établies selon le document sont donc susceptibles de changer d'une série d'analyses à l'autre.

Afin de déterminer la limite de détection instrumentale pour chaque série d'analyses, les concentrations minimales de chaque herbicide, détectées lors de l'établissement des courbes de calibration, serviront à établir cette limite. Les concentrations en herbicides des solutions utilisées pour les courbes de calibration sont indiquées à l'annexe A (Tableau A.2). À partir de ces concentrations, on identifie la plus faible concentration détectée par l'appareil lors de l'établissement des courbes. La limite de détection établie pour une série d'échantillons dosée avec la même courbe correspond à la demi-concentration de la plus petite concentration détectée (Tableau 3.3). En-deçà de ces valeurs, les concentrations sont considérées comme non quantifiables; elles peuvent aussi correspondre à un bruit de fond ou n'être pas détectées par le chromatographe.

Tableau 3.3 Limite de détection des composés ($\mu\text{g kg}^{-1}$) pour chaque jour d'échantillonnage à chacun des sites

Sites	Composés			
	Métolachlore	Atrazine	DEA	DIA
Varenes 1994	44 (-18) ¹	9 (-18)	9 (-18)	9 (-18)
	136 (0,5)	50 (0,5)	54 (0)	15 (0:0-10cm)
	45 (10,15,29,43)	17 (10,15,29,43)	161 (5:0-10cm) ²	51 (0:10-20cm)
			54 (5:10-20cm)	154 (5:0-10cm)
			76 (10)	51 (5:10-20cm)
			19 (15,29,43)	36 (10)
				18 (15)
				18 (29:0-10cm)
				74 (29:10-20cm)
				74 (43)
Frelighsburg 94	44 (-2)	9 (-2)	9 (-2)	9 (-2)
	136 (0,5)	50 (0,5)	54 (0:0-10cm)	51 (0:0-10cm)
	45 (10,15,28,43)	17 (10,15,28,43)	161 (0:10-20cm)	514 (0:10-20cm)
			161 (5)	154 (5:0-10cm)
			76 (10)	206 (5:10-20cm)
			19 (15,28,43)	74 (10,15,43)
				36 (28:0-10cm)
				74 (28:10-20cm)
Frelighsburg 95	44 (-1 à 40)	9 (-1 à 40)	9 (-1,0,4,8,14)	9 (-1,0,4,8,14)
			18 (26)	60 (26-40)
			28 (40)	

1 Jour d'échantillonnage

2 Jour 5, profondeur 0-10 cm

Précisons que les concentrations qui seront accompagnées du signe inférieur (<) sont considérées comme en-dessous de la limite de détection. Vu la diversité des limites de détection propres à chaque composé et à chaque site, l'énumération de ces limites a été omise sous les tableaux apparaissant à l'annexe A et B ainsi que dans le chapitre suivant. Le tableau 3.3 sert donc de référence pour l'ensemble des résultats qui seront présentés.

Pour s'assurer de la qualité des extractions et des dosages, des contrôles de qualité sont insérés parmi les échantillons de sol à analyser (voir à annexe A, section A.2.4). Les contrôles de qualité vérifient l'efficacité du prétraitement de l'échantillon ainsi que la justesse du dosage. Environ 20% du nombre d'analyses est consacré au contrôle de qualité. Pour chaque série de 18 échantillons de sol prélevé à la même date, à la même profondeur et sur le même site, quatre contrôles de qualité sont effectués: un blanc de méthode, un échantillon de contrôle, un duplicata et un échantillon fortifié. Un contrôle de qualité est effectué sur chaque échantillon de sol à l'aide d'un étalon d'extraction (propoxur) et d'un étalon d'injection (méthyle paraoxon ou amétryne). Le suivi du propoxur confirme la réussite de l'extraction d'un échantillon. Les échantillons ayant une récupération de propoxur inférieure à 85% sont extraits une seconde fois. L'étalon d'injection permet de s'assurer de la réussite des injections; si nécessaire, les échantillons sont réinjectés.

3.3 Analyse statistique

Afin de déterminer l'impact des traitements, l'analyse statistique des concentrations en composés-parents à la profondeur 0-10 cm a été faite selon la procédure GLM du logiciel SAS. L'analyse de variance est faite d'une part sur les mesures répétées et d'autre part événement par événement. Dans le premier cas, l'ensemble d'observations analysé contient plusieurs observations par parcelle expérimentale (ex.: jour 0, jour 5, etc.). L'analyse de variance événement par événement concerne chacun des jours d'échantillonnage analysé individuellement. Les travaux primaires du sol (TRAV) - labour, chisel, semis direct- et les modes de pulvérisation des herbicides (HERB) - surface totale et bandes- sont étudiés à

l'aide d'un dispositif expérimental en blocs aléatoires complets. Le dispositif est constitué de trois blocs de six parcelles, chacun des blocs constituant un réplicat de l'expérience. Les modalités des facteurs TRAV et HERB sont attribuées aux six parcelles de chaque bloc selon un plan factoriel. Le modèle statistique utilisé est le suivant:

$$Y_{ijk} = \mu + \text{TRAV}_i + \text{HERB}_j + b_k + (\text{TRAV} \times \text{HERB})_{ij} + \varepsilon_{ijk}$$

où: -TRAV, HERB signifient respectivement l'effet du travail primaire du sol et du mode de pulvérisation des herbicides.

- b_k est l'erreur associée au $k^{\text{ième}}$ bloc.

- ε_{ijk} désigne l'erreur associée à la parcelle ijk .

- $i = 1, 2, 3$ $j = 1, 2$ $k = 1, 2, 3$.

Pour maximiser le nombre de degrés de liberté à l'erreur, seule l'interaction TRAV et HERB est considérée, l'effet des réplicats est omis dans le modèle.

Puisque des mesures ont été effectuées à différents jours pour chacune des parcelles, l'intervalle temps (T) doit être considéré comme un facteur de l'expérience. L'intervalle temps est alors inclus dans le modèle statistique. L'attribution aléatoire des modalités de T fait que l'analyse des mesures répétées devient un split-plot conventionnel (modèle univarié) avec TRAV et HERB comme facteurs analysés en parcelle principale «whole-plot» et T comme facteur analysé en sous-parcelles «sub-plot». Le modèle statistique univarié incluant l'intervalle temps utilisé dans l'analyse des mesures répétées est le suivant:

$$Y_{ijkm} = \mu + \text{TRAV}_i + \text{HERB}_j + b_k + (\text{TRAV} \times \text{HERB})_{ij} + r_{ijk} + T_m + (\text{TRAV} \times T)_{im} + (\text{HERB} \times T)_{jm} + (\text{TRAV} \times \text{HERB} \times T)_{ijm} + \varepsilon_{ijkm}$$

où: -TRAV, HERB et T signifient respectivement l'effet du travail primaire du sol, du mode de pulvérisation des herbicides et l'effet de l'intervalle temps.

- b_k est l'erreur associée au $k^{\text{ième}}$ bloc; r_{ijk} désigne l'erreur associée à la parcelle ijk ;

- ε_{ijk} désigne l'erreur associée à la parcelle au $m^{\text{ième}}$ intervalle de temps de la parcelle ijk .

- $i = 1, 2, 3$ $j = 1, 2$ $k = 1, 2, 3$ $m = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ étant le nombre de fois que les parcelles ont été mesurées.

Pour l'analyse de variance des mesures répétées, l'effet des divers traitements est considéré comme significatif lorsque la probabilité est inférieure ou égale à 0,05. Si peu des effets testés sont réellement significatifs, la probabilité de commettre une erreur de type I (faussement déclaré significatif) est d'environ 5%. Toutefois, le seuil de signification (α) pour l'analyse de variance événement par événement est de 0,01. L'abaissement du seuil s'explique par le grand nombre de tests qu'implique l'analyse événement par événement. L'erreur associée à ce type d'analyse est donc élevée. Le seuil de signification doit alors être plus faible pour s'assurer que l'effet observé est significatif. Avant de conclure à toute différence significative, il est essentiel de vérifier les deux hypothèses à la base de l'analyse de variance. Ces hypothèses sont la normalité de la distribution des valeurs et l'homogénéité des variances. Pour respecter ces hypothèses, une transformation logarithmique des concentrations de Frelighsburg 1994 a été nécessaire. Les concentrations obtenues à Varennes (1994) et à Frelighsburg (1995) n'ont subi aucune transformation. Également, l'analyse de variance sur les mesures répétées doit obéir à la condition de Huynh-Feldt (H-F). Le test dit «de sphéricité», effectué à l'aide de SAS, vérifie que la condition H-F est remplie. La valeur du test, qui est une probabilité (P), doit être supérieure ou égale à 0,05 afin que les tests de F de l'analyse univariée soient corrects, tant ceux des facteurs n'impliquant pas T que ceux l'impliquant. Le critère Mauchly's a été utilisé pour déterminer le seuil de signification dans l'analyse de variance. Les tests de F ont été effectués en utilisant les sommes de carrés de type III de SAS. Dans l'actuelle étude, l'analyse de variance des mesures répétées respecte toujours la condition H-F, on conclue donc qu'il est justifié de réaliser une analyse univariée. Le tableau 3.4 montre les degrés de liberté de l'analyse de variance réalisée sur les mesures répétées et ceux de l'analyse de variance événement par événement.

Pour chacun des tests significatifs, le test de Tukey a été appliqué pour la comparaison des moyennes une à une. Ce test indique quelles moyennes diffèrent significativement les unes des autres. Le choix de ce test se justifie par sa puissance dans le cas des comparaisons par paire (comparaison d'une moyenne à une autre) et par la faible probabilité de commettre une erreur de type I (toujours inférieure à α). Le seuil de signification (α) du test est de

0,05. Une fois de plus, les tests ont été réalisés à partir du logarithme des concentrations dans le cas du site de Frelighsburg (1994).

Tableau 3.4 Degrés de liberté des analyses de variance

Mesures répétées		Événement par événement	
Facteur	Degré de liberté	Facteur	Degré de liberté
Réplicat (REP)	2	Réplicat (REP)	2
Travail du sol (TRAV)	2	Travail du sol (TRAV)	2
Pulvérisation (HERB)	1	Pulvérisation (HERB)	1
TRAV * HERB	2	TRAV * HERB	2
Erreur -a-	10	Erreur	10
Temps (T)	5	Total	17
TRAV * T	10		
HERB * T	5		
TRAV * HERB * T	10		
Erreur -b-	60		
Total	107		

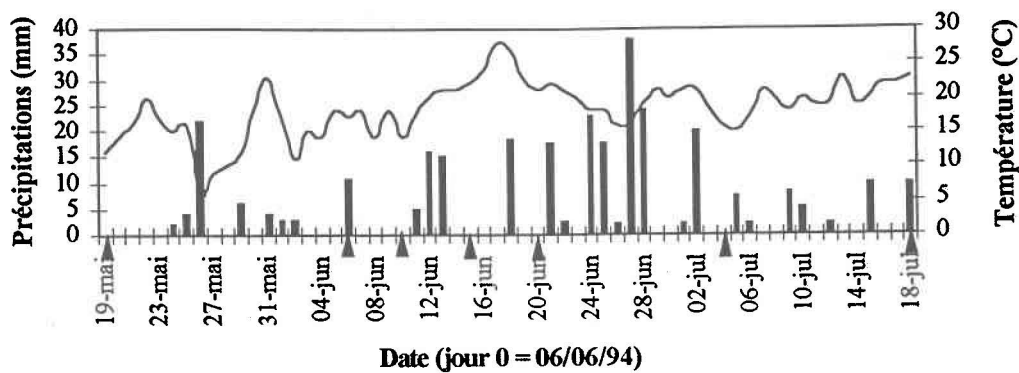


4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

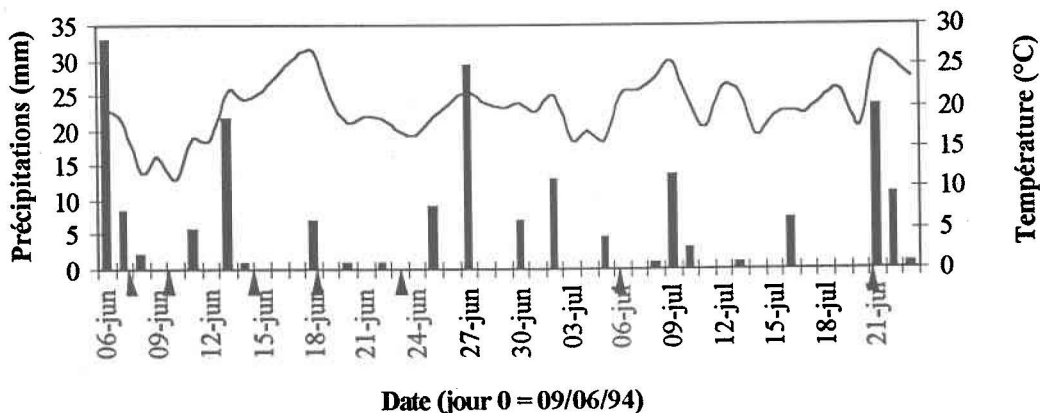
Ce chapitre présente les résultats obtenus pour les concentrations des composés atrazine, métolachlore, dééthylatrazine (DEA) et désisopropylatrazine (DIA) dans le sol. Il est à noter que toutes les concentrations sont exprimées en matières actives. Les résultats sont présentés en trois parties: 1) suivi météorologique et contenu en eau du sol; 2) évolution spatio-temporelle des concentrations en herbicides, et; 3) effet du travail primaire du sol et du mode de pulvérisation des herbicides. L'ordre de présentation des résultats se fait comme suit: sites de Varennes et de Frelighsburg 1994 suivis du site de Frelighsburg 1995. On trouve à l'annexe B le détail des résultats obtenus (données brutes, etc.) ainsi que des tableaux et des représentations graphiques complémentaires.

4.1 Suivi météorologique et contenu en eau du sol

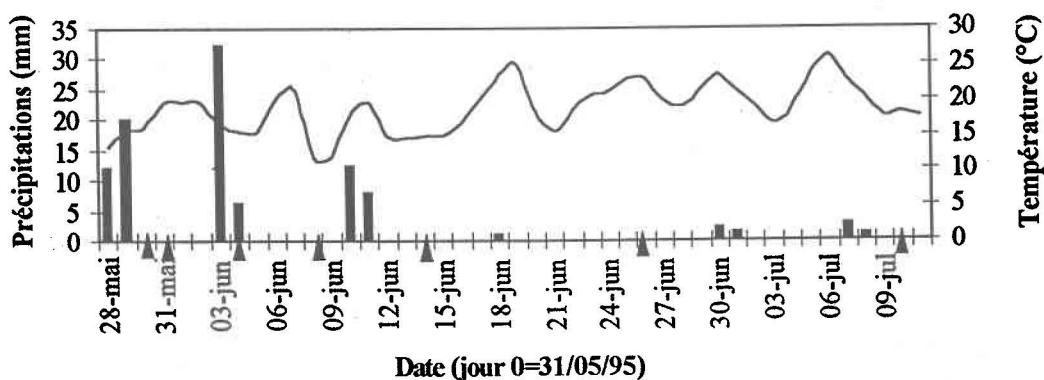
Les patrons de précipitation pour l'année 1994 et 1995 diffèrent considérablement (Figure 4.1). La figure 4.1 présente les mesures météorologiques quotidiennes enregistrées durant les périodes d'échantillonnage en 1994 et 1995. Les précipitations et la température moyenne pour Varennes proviennent de la station météorologique de Verchères située à environ 10 km du site expérimental. Pour Frelighsburg, les données météorologiques sont obtenues à la station météorologique de Sutton localisée à environ 20 km du site. Les précipitations varient considérablement selon l'année et le site étudié. À Varennes (Figure 4.1a), les nombreux événements pluviaux suivant la pulvérisation des herbicides ont rendu l'échantillonnage difficile et n'ont pas favorisé une bonne infiltration de l'eau dans ce sol argileux. Pour Frelighsburg, les précipitations de 1995 (Figure 4.1c) sont moins abondantes que celles de 1994 (Figure 4.1b). Toutefois, les premières pluies suivant la pulvérisation des herbicides présentent un intérêt particulier vu la susceptibilité au transport d'une grande quantité d'herbicides. Durant la période de suivi des herbicides, les précipitations influencent le contenu en eau du sol et par le fait même, le transport des herbicides vers les eaux de surface et souterraines.



a) Varennes 1994



b) Frelighsburg 1994



c) Frelighsburg 1995

Figure 4.1 Précipitations et températures moyennes aux sites d'étude. Les points de flèche indiquent les jours d'échantillonnage

Les phénomènes de transpiration, d'évaporation, d'infiltration et de ruissellement entraînent une diminution du contenu en eau du sol. Cependant, la teneur en eau d'un sol est aussi fonction du type de sol et de la température. Un sol plutôt léger tel le loam de Frelighsburg est davantage propice aux pertes par évaporation et par infiltration comparativement à un sol lourd tel l'argile de Varennes [Pikul et al. 1990]. La teneur en eau du sol se caractérise souvent par une grande variabilité spatiale et temporelle. Dans cette étude, la teneur en eau moyenne a été déterminée pour les deux profondeurs échantillonnées, ceci pour chaque travail primaire du sol (Figure B.1 de l'annexe B).

Le travail du sol change les conditions physiques de la matrice de sol. Le labour, qui aère le sol en surface, devrait présenter une teneur en eau inférieure à celle obtenue avec le semis direct. Le travail du sol modifie la macroporosité du sol et fait varier la teneur en eau dans le profil de sol [Pikul et al. 1990]. Toutefois et dans la présente étude, les teneurs en eau massiques dans le sol pour le semis direct, le chisel et le labour ne présentent pas de différences marquées entre 0-10 cm et 10-20 cm. Ce phénomène s'observe pour les deux sites et à chaque année (Figure B.1 de l'annexe B). La période d'échantillonnage relativement courte (environ 40 jours) et l'échantillonnage dans les couches superficielles (0-10 cm et 10-20 cm) peuvent expliquer de tels résultats.

Pour faciliter l'interprétation, les moyennes et les écarts types des contenus en eau moyens de chaque série d'échantillons de sol prélevés le même jour et à la même profondeur (18 échantillons) sont présentés au tableau 4.1. Pour Varennes, la teneur en eau du sol reste à peu près constante au cours de la période d'échantillonnage. La texture argileuse du sol et l'importance des pluies expliquent ce phénomène. Pour le site de Frelighsburg, le contenu en eau du sol de chacune des deux profondeurs diminue au cours de la période d'échantillonnage. Pour Frelighsburg 1994, année pluvieuse, l'écart type à la moyenne est faible (inférieur à 2,3%). Le contenu en eau pour une profondeur donnée varie donc peu d'une parcelle à une autre. Pour 1995, année sèche, les valeurs des écarts types sont beaucoup plus variables (inférieures à 4,5%). Les conditions sèches accroissent les variations de teneur en eau entre les parcelles, pour les deux profondeurs. Au cours des périodes d'échantillonnage, le contenu en eau moyen du sol à chaque profondeur (0-10 cm et 10-20 cm) est sensiblement le même.

Avant de comparer les teneurs en eau massiques entre les années 1994 et 1995 pour Frelighsburg, il faut se rappeler que les jours d'échantillonnage attribués (ex. jour 5) ne correspondent pas à une même date pour 1994 et 1995. Par exemple, le 14 juin 1994 coïncide avec l'échantillonnage 5 alors que pour 1995, cette même date correspond au jour 15. En tenant compte de ce décalage, on remarque que la teneur en eau du sol pour l'année 1994 est supérieure à celle observée pour 1995. Ceci s'explique par l'abondance des précipitations durant la période d'échantillonnage au cours de la première année d'étude.

Tableau 4.1 Moyenne et écart type des contenus en eau moyens (%) de chaque série d'échantillons de sol (18) prélevée à chacune des deux profondeurs

Varenes 1994			Frelighsburg 1994			Frelighsburg 1995		
Jour (date)	Profondeur (cm)		Jour (date)	Profondeur (cm)		Jour (date)	Profondeur (cm)	
	0-10	10-20		0-10	10-20		0-10	10-20
-18 (19/05)	26,0 (2,8) ^a	25,3 (2,7)	-2 (07/06)	29,3 (2,2)	27,2 (1,4)	-1 (30/05)	27,6 (4,4)	27,4 (3,3)
0 (06/06)	22,5 (0,7)	24,5 (1,0)	0 (09/06)	26,3 (1,6)	26,2 (0,7)	0 (31/05)	27,9 (2,3)	28,3 (2,3)
5 (10/06)	16,5 (0,9)	19,3 (1,1)	5 (14/06)	29,0 (1,2)	27,5 (0,2)	4 (04/06)	29,0 (2,0)	28,6 (2,1)
10 (15/06)	21,5 (0,7)	22,1 (0,9)	10 (18/06)	23,2 (0,9)	24,9 (0,6)	8 (08/06)	21,9 (3,7)	24,3 (3,5)
15 (20/06)	20,5 (0,4)	21,6 (0,4)	15 (23/06)	21,6 (2,0)	22,5 (0,4)	14 (14/06)	21,1 (2,4)	23,1 (1,5)
29 (04/07)	22,6 (1,0)	21,5 (1,4)	28 (06/07)	20,7 (0,5)	21,6 (0,2)	26 (26/06)	19,3 (1,7)	19,5 (2,3)
43 (18/07)	20,2 (1,1)	21,3 (0,6)	43 (21/07)	16,3 (1,0)	16,0 (0,7)	40 (10/07)	15,1 (1,9)	17,2 (1,3)
Moyenne	21,4	22,2	Moyenne	23,7	23,7	Moyenne	23,1	24,1

a Écart type à la moyenne

4.2 Effet du travail primaire du sol et du mode de pulvérisation des herbicides

À la section suivante, nous discuterons des résultats concernant les concentrations en herbicides dans le sol. Avant d'introduire les résultats des concentrations en composés, un bref rappel est important. Dans la majorité des cas, aucune note concernant la limite de

détection des composés et la précision de la mesure est indiquée. Les seuils de détection et les ordres de précision des concentrations pour chaque composé herbicide sont indiqués respectivement aux tableaux 3,4 et A.6 du chapitre 3 et de l'annexe A. Tout au long de la présente section, il faudra se référer à ces tableaux. Cette simplification de présentation des résultats devient essentielle vu la multitude et la variabilité des valeurs selon le site, le jour d'échantillonnage et la profondeur.

4.2.1 Concentrations résiduelles en herbicides avant la pulvérisation

Les concentrations résiduelles en composés dans le sol avant les pulvérisations de 1994 et de 1995 résultent de l'application des herbicides des années précédentes. À Frelighsburg (1994 et 1995), le dernier traitement phytosanitaire précédant l'expérimentation a eu lieu en 1992 (mélange atrazine-dicamba). À Varennes 1994, un mélange de dicamba-métolachlore a été pulvérisé en 1993.

Le dosage des composés avant la pulvérisation de chaque année d'étude permet de connaître la distribution et l'ordre de grandeur des résidus dans le sol susceptibles d'être pris en compte suite à la quantification des herbicides après la pulvérisation. Puisque les concentrations en composés avant la pulvérisation ne sont pas affectées par les travaux primaires du sol, les moyennes des concentrations en résidus d'herbicides de la totalité des 18 parcelles sont compilées au tableau 4.2. Pour les deux sites, les concentrations résiduelles en composés herbicides résultant de l'application de l'année 1993 sont négligeables. Pour Varennes, elles se situent toutes sous la limite de détection. À quelques exceptions près, la même tendance s'observe pour Frelighsburg 1994. Dans le cas de Frelighsburg 1995, les concentrations résiduelles d'atrazine, de métolachlore et de DEA résultant de l'application de 1994, sont plus élevées que celles obtenues à l'année précédente. Toutefois et comparativement aux jours suivant l'épandage, ces concentrations sont faibles (quelques dizaines de $\mu\text{g kg}^{-1}$). Leur détection suppose un rendement d'extraction élevé des résidus d'herbicides.

Tableau 4.2 Pour chaque site et chaque profondeur: nombre de parcelles (N_{SL}) où la concentration du composé herbicide est sous la limite de détection^a, nombre de parcelles (N) où un composé herbicide a été détecté (et quantifiable) avant la pulvérisation et concentration moyenne (Moy) de ce composé ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

Site / Profondeur	Atrazine			Métolachlore			DEA			DIA		
	N_{SL}	N	Moy	N_{SL}	N	Moy	N_{SL}	N	Moy	N_{SL}	N	Moy
Varenes 1994												
0-10 cm	9 ^b	0	- ^c	9	0	-	9	0	-	9	0	-
10-20 cm	9	0	-	9	0	-	9	0	-	9	0	-
Frelighsburg 1994												
0-10 cm	8	10	13.1	9	9	107	18	0	-	18	0	-
10-20 cm	18	0	-	15	3	59	18	0	-	18	0	-
Frelighsburg 1995												
0-10 cm	0	18	47	3	15	97	10	8	17	18	0	-
10-20 cm	11	7	21	16	2	86	13	5	26	18	0	-

a Pour tous les sites et toutes les profondeurs, les limites de détection pour l'atrazine, le DEA et le DIA sont de $9 \mu\text{g kg}^{-1}$; pour le métolachlore, elle est de $44 \mu\text{g kg}^{-1}$

b Avant la pulvérisation pour le site de Varenes, seulement les 9 parcelles avec la pulvérisation en surface totale ont été échantillonnées

c Moyenne non calculée lorsque toutes les concentrations des parcelles pour un composé sont sous la limite de détection

4.2.2 Concentrations en herbicides dans le sol après la pulvérisation

Cette étude mesure l'évolution des concentrations en herbicides dans le sol selon différentes façons culturales (travail primaire du sol et mode de pulvérisation des herbicides). La section qui suit présente la moyenne des concentrations dans le sol en atrazine, métolachlore, DEA et DIA obtenues pour les différentes combinaisons de pratiques. Les graphiques sont construits à partir des données brutes présentées à la section B.2.3 de l'annexe B. La présentation des résultats sous forme de figure facilite l'interprétation tout en indiquant l'évolution temporelle des concentrations en herbicides selon la combinaison de pratiques appliquée.

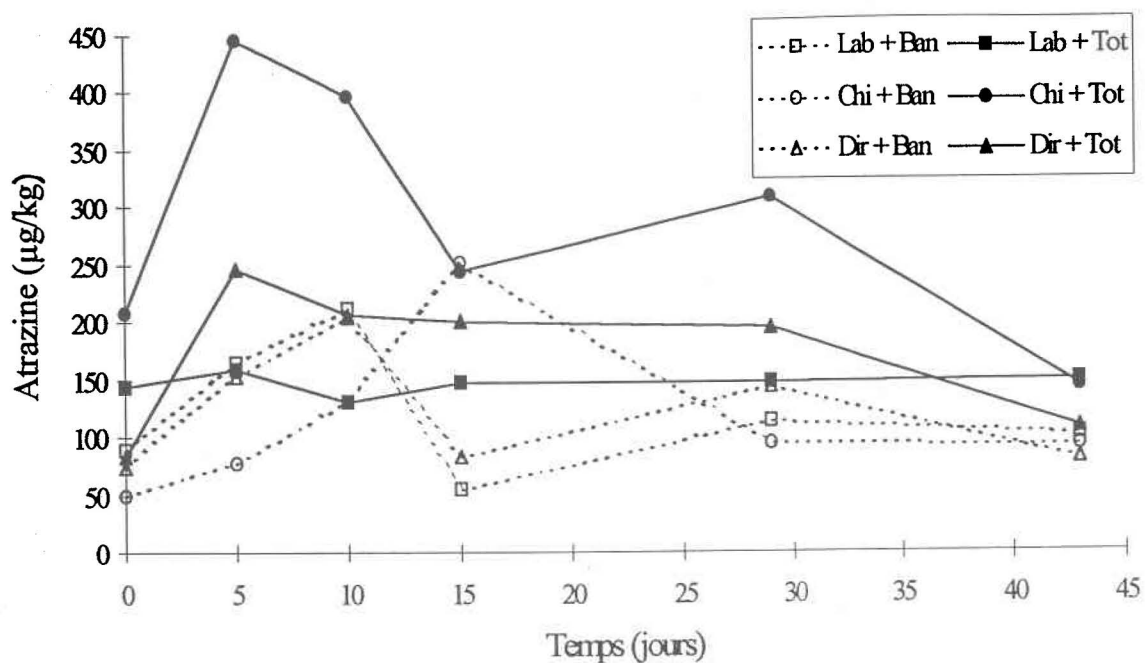
Les figures 4.2, 4.4 et 4.6 présentent, pour les différents sites, les moyennes (pour les trois blocs de répétitions) des concentrations dans le sol (0-10 cm) en composés-parents obtenues pour les différentes combinaisons de pratiques (trois travaux du sol et deux modes de pulvérisation des herbicides). Aucun des résultats obtenus pour les composés-parents à la profondeur 10-20 cm, ni ceux obtenus pour les sous-produits de l'atrazine aux deux

profondeurs n'est illustré graphiquement puisque, dans la majorité des cas, les concentrations se situent sous le seuil de détection des composés.

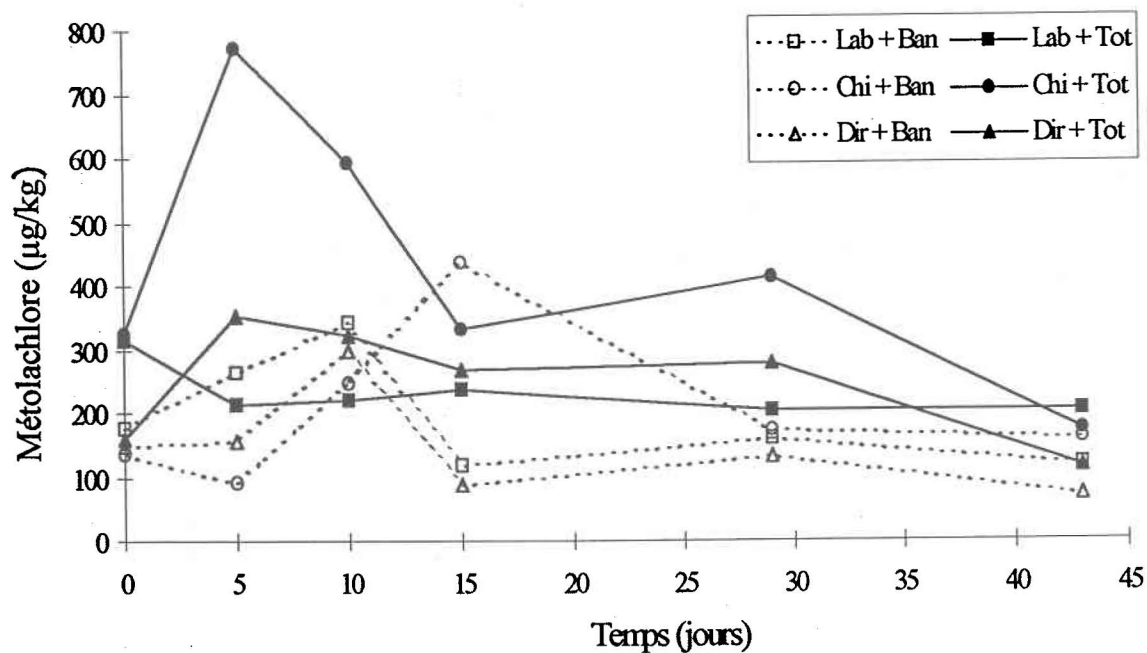
4.2.2.1 Varennes 1994

Suite à la pulvérisation des herbicides (jour 0), les concentrations en composés-parents sont faibles (Figure 4.2). Théoriquement, les concentrations retrouvées après la pulvérisation en surface totale auraient dû être de l'ordre de $2190 \mu\text{g kg}^{-1}$ pour le métolachlore et de $1070 \mu\text{g kg}^{-1}$ pour l'atrazine. En bandes, les concentrations sont trois fois moindres que celles prévues par calcul (voir exemple de calcul en annexe B, section B.2.1). Dans le cas de l'application en surface totale, les concentrations en atrazine et en métolachlore sont de l'ordre de $75\text{-}200 \mu\text{g kg}^{-1}$ et de $150\text{-}300 \mu\text{g kg}^{-1}$ respectivement. Pour l'application en bandes, les concentrations en atrazine se situent aux environs de $50\text{-}100 \mu\text{g kg}^{-1}$ et celles en métolachlore aux environs de $100\text{-}200 \mu\text{g kg}^{-1}$. Ces faibles concentrations, retrouvées immédiatement après l'application, peuvent être dues à la procédure d'échantillonnage ou à une diminution des quantités appliquées lors de l'épandage. Cette dernière hypothèse semble peu probable. Dans l'hypothèse où la dose appliquée par le producteur correspond à celle prévue au protocole, la technique d'échantillonnage effectuée immédiatement après la pulvérisation serait peut-être en cause. Lors de la pulvérisation, la répartition des gouttelettes peut être non uniforme.

Les précipitations qui surviennent après la pulvérisation peuvent permettre une dilution de la formulation appliquée et une homogénéisation des herbicides sur la parcelle et, par le fait même, assurer une meilleure représentativité des concentrations pour les échantillons de sol prélevés à ce moment. Ce phénomène pourrait expliquer la remontée dans le temps des concentrations en atrazine et en métolachlore. Pour l'application en surface totale et en bandes, ces hausses de concentrations se produisent aux jours 5 et 10 respectivement. Ce comportement des concentrations peut refléter la limite de la technique d'échantillonnage à récupérer les composés appliqués au jour 0 pour ce site et pour ce type de pulvérisation.



a) Atrazine



b) Métolachlore

Figure 4.2 Concentrations en composés-parents dans le sol de Varennes 1994 (0-10 cm)

Toutefois, la proportion d'atrazine et de métolachlore retrouvée immédiatement après la pulvérisation confirme que le mélange atrazine-métolachlore (Primextra léger) a été appliqué correctement. En effet, les concentrations retrouvées dans le sol au jour 0 correspondent à la composition relative en herbicides constituée d'un mélange atrazine:métolachlore en rapport 1:2. La figure 4.3 montre que le rapport atrazine/métolachlore au jour 0 est d'environ 0,5 (soit un rapport 1:2 de atrazine:métolachlore), et ceci quel que soit le mode d'épandage des herbicides.

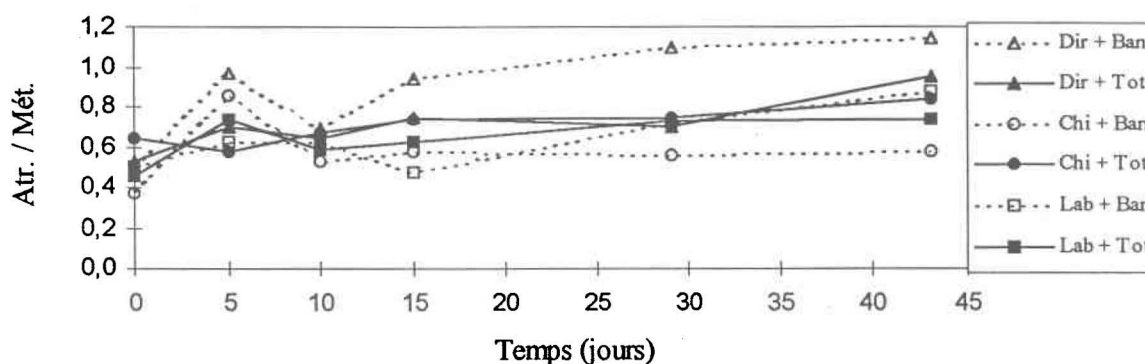


Figure 4.3 Évolution temporelle du rapport des concentrations moyennes atrazine/métolachlore dans le sol de Varennes (0-10 cm)

Suite à l'augmentation des concentrations en composés-parents aux jours 5 et/ou 10, les concentrations retrouvées dans le sol diminuent légèrement au cours du temps. La persistance importante des composés s'explique par les conditions hydrodynamiques particulières de ce sol argileux. La fréquence et la quantité des précipitations (Figure 4.1a) au cours de la période d'échantillonnage ont occasionné une remontée de la nappe d'eau souterraine et possiblement un ruissellement hypodermique (infiltration limitée). De ce fait, l'épaisseur de la zone non saturée durant la période d'échantillonnage est faible, provoquant vraisemblablement des conditions anaérobies défavorables à la biodégradation des composés. L'infiltration limitée (affleurement occasionnel de la nappe phréatique) associée à la faible biodégradation expliquerait la persistance élevée de l'atrazine et du métolachlore en surface du sol. Les très faibles concentrations en DEA et en DIA (sous la limite de détection) seraient aussi attribuables à la stabilité des concentrations en atrazine dans le

temps (conditions anaérobies possiblement fréquentes entraînant une faible biodégradation en sous-produits désalkylés).

Des tendances générales ou qualitatives quant à l'impact des travaux du sol ressortent des figures 4.2a et 4.2b. Cependant, à ce stade, aucune interprétation n'est élaborée. Les analyses statistiques permettront de discerner les effets significatifs engendrés par la combinaison des différentes pratiques.

Finalement, l'évolution du rapport des concentrations en composés-parents à 0-10 cm diffère dans le temps (Figure 4.3). Initialement, la quantité d'atrazine dans le sol est deux fois moindre que celle de métolachlore (rapport 0,5). Par la suite, le rapport atrazine/métolachlore augmente pour atteindre une valeur de l'ordre de 0,8 au jour 43. La dissipation (résultante de la dégradation et du transport) du métolachlore est donc plus rapide que celle de l'atrazine. Cette observation a aussi été notée par Wietersen et al. (1993).

La solubilité dans l'eau du métolachlore (530 mg L^{-1}) [Chesters et al. 1989], supérieure à celle de l'atrazine (33 mg L^{-1}) [Environnement Canada 1990], suggère *a priori* un plus grand potentiel de transport comparativement à l'atrazine. Toutefois, le transport par infiltration semble peu important en regard des faibles concentrations retrouvées à la profondeur 10-20 cm. Par ailleurs, la quasi-absence du transport par ruissellement de surface (observable sur le site) ne peut expliquer la dissipation du métolachlore. De plus, le coefficient de partition carbone organique/eau (K_{oc}), qui favorise l'adsorption au sol, est plus élevé pour le métolachlore que pour l'atrazine (250 mL g^{-1} versus 160 mL g^{-1}) [Masse et al. 1992]. Les caractéristiques des composés-parents (solubilité et K_{oc}) amènent une certaine contradiction en regard de l'évolution des concentrations observée au champ. La disparition plus rapide du métolachlore par rapport à l'atrazine s'expliquerait donc par la dégradation. En effet, cette constatation s'appuie sur le temps de demi-vie ($t_{1/2}$) relativement court du métolachlore (20 jours) par rapport à celui de l'atrazine (60 jours) [Barret et Williams 1989]. La dégradation microbienne est la principale voie, et aussi la plus rapide, de dissipation du métolachlore dans le sol [Peter et Weber 1985].

Les concentrations en composés-parents à 10-20 cm diffèrent grandement de celles à 0-10 cm. Les données brutes indiquées aux tableaux B.1 et B.2 de l'annexe B montrent que les concentrations moyennes d'atrazine et de métolachlore sont, dans la plupart des cas, sous le seuil de détection. Lorsque détectées, l'ordre des concentrations est de quelques dizaines de $\mu\text{g kg}^{-1}$ de sol. Ces concentrations ne dépassent pas, dans la plupart des cas, celles observées au jour 43 à la profondeur 0-10 cm. Ces résultats sont plausibles, car qu'importe le travail primaire du sol, il a été observé que 70% de l'atrazine présente dans le profil de sol est retenu dans l'intervalle 0-10 cm, ceci même après 48 jours suivant la pulvérisation [Weed et al. 1995].

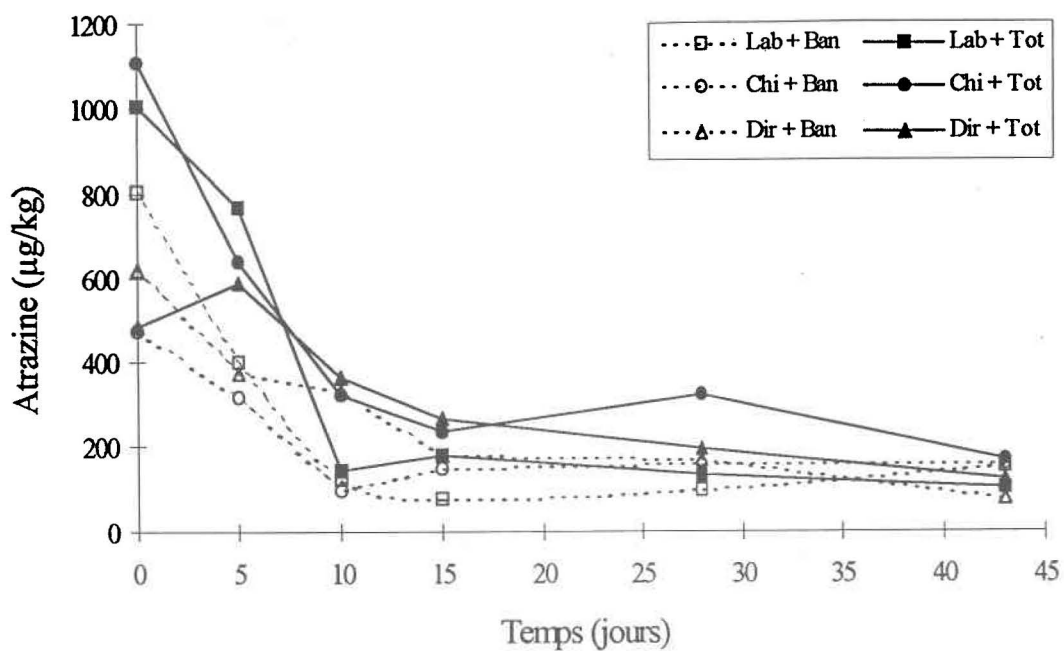
4.2.2.2 Frelighsburg 1994

Les concentrations observées dans le sol de Frelighsburg (0-10 cm) diffèrent sensiblement de celles obtenues à Varennes (Figure 4.4a et 4.4b). L'évolution des concentrations à partir du jour 0, suit une tendance différente. Les concentrations dans le sol, au jour de la pulvérisation, indiquent que le mélange atrazine-métolachlore (Primextra léger) a été appliqué correctement. En effet, le rapport 1:2 atrazine:métolachlore est respecté quelle que soit la combinaison de pratiques. La figure 4.5 confirme que le rapport atrazine/métolachlore au jour 0 est d'environ 0,5 (soit un rapport 1:2 d'atrazine:métolachlore). Les concentrations en composés-parents à 0-10 cm sont de l'ordre de: 1) 1000-1100 $\mu\text{g kg}^{-1}$ pour l'atrazine et de 2000-2200 $\mu\text{g kg}^{-1}$ pour le métolachlore dans le cas de l'application en surface totale, et de: 2) 500-800 $\mu\text{g kg}^{-1}$ pour l'atrazine et de 1000-1700 $\mu\text{g kg}^{-1}$ pour le métolachlore dans le cas de l'application en bandes.

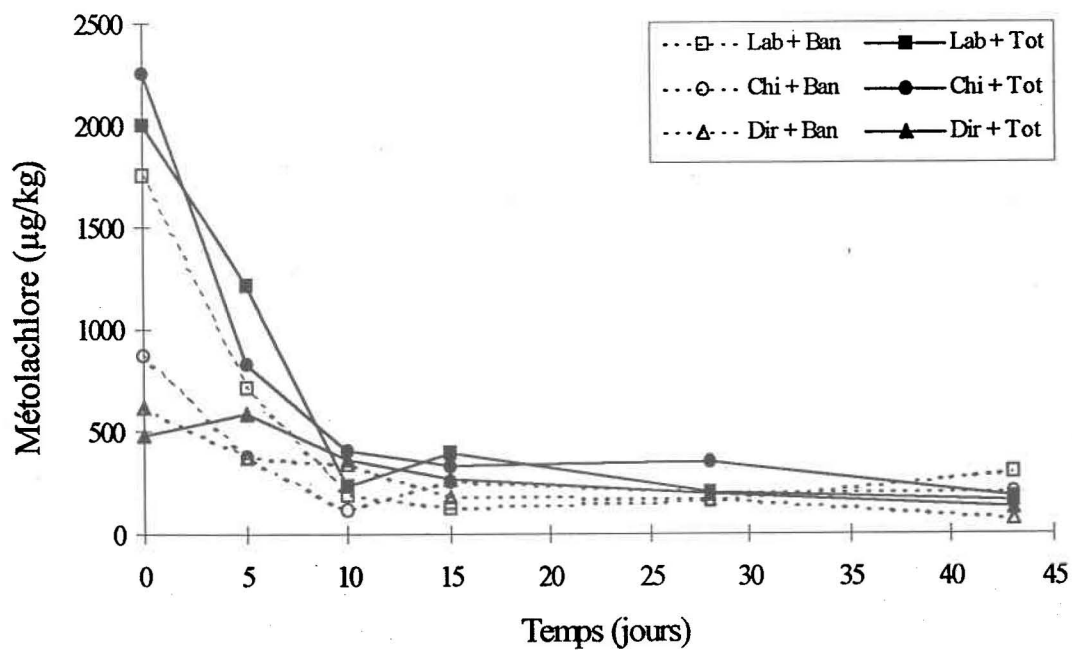
Contrairement au site de Varennes, l'importance des concentrations en composés-parents retrouvées immédiatement après l'application indique un échantillonnage adéquat pour la récupération des quantités appliquées. Les concentrations obtenues au jour 0 correspondent à celles attendues (annexe B, section B.2.1). Toutefois, les résidus de culture ainsi que la végétation sur des parcelles de semis direct peuvent intercepter 60 à 70% de l'atrazine appliquée: après une à deux semaines, 3 à 16% de l'atrazine peut rester adsorbé aux débris

végétaux [Isensee et Sadeghi 1994]. Puisque la tarière ne prélève pas les résidus de culture, leur non prise en compte au jour 0 conduit à sous-estimer la quantité totale d'herbicide appliquée, jusqu'à ce qu'une précipitation lessive les composés sur le sol. Cette hypothèse s'appuie sur la remontée des concentrations du jour 5, toujours observée pour la combinaison semis direct/surface totale. Les concentrations, pour le jour 5 d'échantillonnage, sont alors du même ordre de grandeur que celles des autres cas de pulvérisation en surface totale. L'événement pluvial survenu le jour 4 (Figure 4.1b) a possiblement entraîné les herbicides des résidus de culture (principalement en semis direct) vers la surface du sol. En général, pour le jour 0, les concentrations dans le sol sont moindres pour l'application en bandes comparativement à l'application en surface totale. En effet, en 1994, les échantillons des parcelles traitées en bandes devraient théoriquement contenir environ 33% de la concentration en herbicides des échantillons des parcelles traitées en surface totale, puisqu'un seul sous-échantillon de l'échantillon composite (trois sous-échantillons par rang) contient des herbicides. Cependant, cette tendance s'estompe dans le temps.

Après le jour 0, la décroissance des concentrations suit une allure exponentielle. Cette rapide diminution des concentrations, après les premiers échantillonnages, reflète la somme des processus de dégradation dans le sol ainsi que d'exportation par infiltration et par ruissellement de surface. En effet, une autre étude [Lafrance et al. 1995a] a montré que les concentrations en herbicides retrouvées dans l'eau ruisselée, après la première précipitation, sont élevées. Les concentrations moyennes pondérées en atrazine et en métolachlore exportées par cet événement pluvial pour l'ensemble des parcelles sont respectivement de $1109 \mu\text{g L}^{-1}$ et $416 \mu\text{g L}^{-1}$ [Lafrance et al. 1995a]. Par ailleurs, les concentrations dans le sol à 10-20 cm se situent près de la limite de détection (Tableaux B.5 et B.6, annexe B), le transport par infiltration peut paraître moins important que celui par ruissellement. Toutefois, même si l'herbicide migre à une faible profondeur, la masse ayant migré au niveau d'un champ peut être importante comparativement à la masse retrouvée dans l'eau ruisselée. Les courbes de la figure 4.4a et 4.4b révèlent certains effets des pratiques culturales: cependant, seule l'analyse statistique ultérieure permettra de discerner les effets significatifs.



a) Atrazine



b) Métolachlore

Figure 4.4 Concentrations en composés-parents dans le sol de Frelighsburg 1994 (0-10 cm)

Finale­ment et comme pour le site de Varennes, la figure 4.5 montre une augmen­ta­tion gra­duelle du rap­port atrazine/méto­lachlore dans le temps. Cette augmen­ta­tion rela­tive de l'atrazine au cours du temps s'observe pour l'ensem­ble des combi­nai­sons de pra­tiques. Tou­te­fois, on remarque que la combi­nai­son labour-ban­des pré­sen­te un rap­port atrazine/méto­lachlore à peu près con­stant, alors que la combi­nai­son semis direct-tota­le pré­sen­te la plus gra­nde varia­tion du rap­port atrazine/méto­lachlore. Les rai­sons de la dis­si­pa­tion du méto­lachlore, gé­né­ra­le­ment plus rapide que celle de l'atrazine, se­raient les mêmes que celles avan­cées pour Varennes.

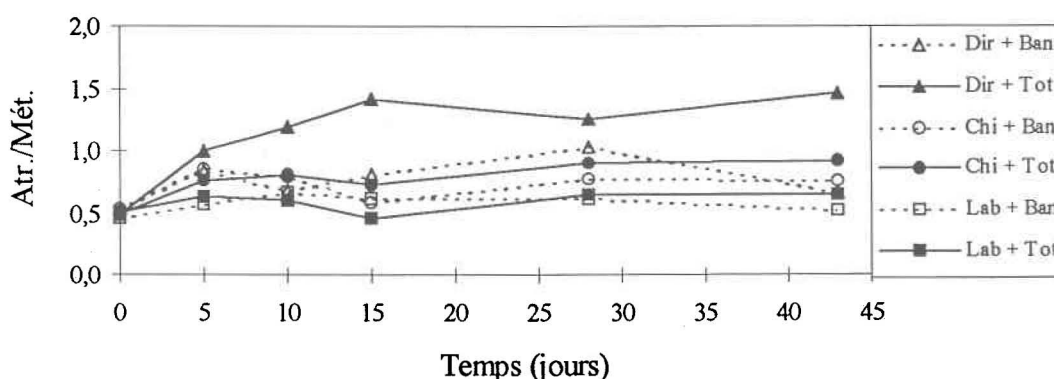


Figure 4.5 Évolution temporelle du rapport des concentrations moyennes atrazine/méto­lachlore dans le sol de Frelighsburg 1994 (0-10 cm)

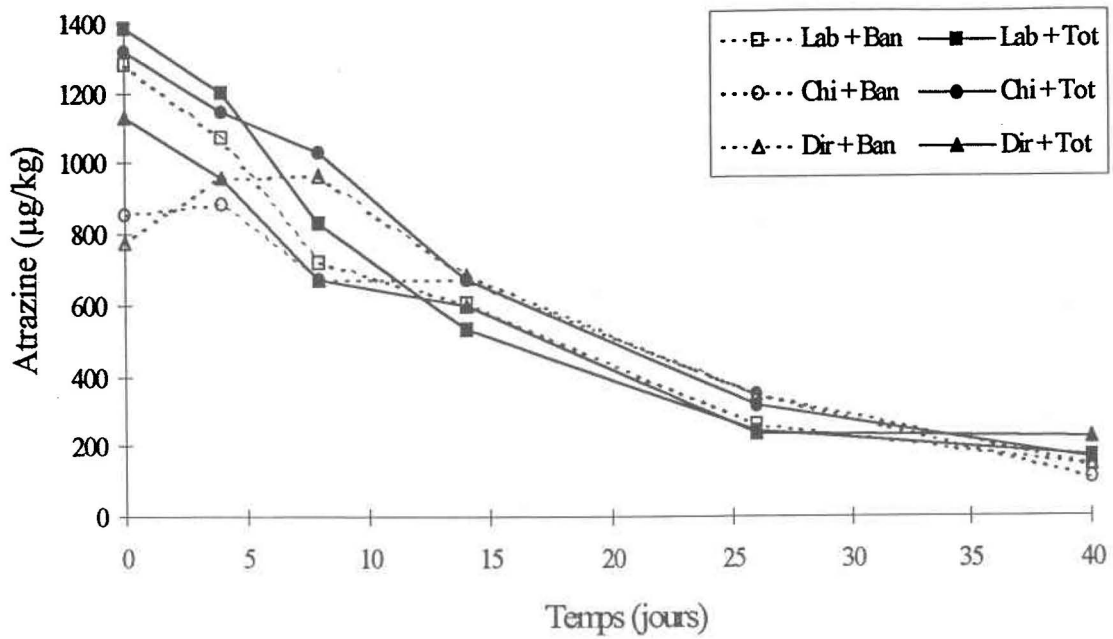
Dans le cas du DEA et du DIA, sous-produits de l'atrazine, les faibles concentrations détectées durant la période d'échantillonnage (souvent inférieures à leur limite de détection respective) indiquent que ces sous-produits sont peu susceptibles d'être retrouvés dans ce sol loameux. De même, les concentrations en composés-parents retrouvées à la profondeur 10-20 cm sont près de leur limite de détection respective et, dans la plupart des cas, inférieures à la moyenne ($130 \mu\text{g kg}^{-1}$) de celles retrouvées en surface du sol au jour 43. Toujours à 10-20 cm, des concentrations non négligeables en composés-parents sont détectées aux jours 0 et 5. Celles-ci proviennent sans doute d'une contamination du sol lors de l'échantillonnage, puisqu'à cette profondeur et pour ces jours d'échantillonnage, la concentration en composés-parents devrait être voisine de la concentration résiduelle (10-20 cm) du jour -2. Les concentrations près de la limite de détection observées au jour 10 semblent confirmer la validité de cette hypothèse de contamination du sol aux jours 0 et 5.

4.2.2.3 Frelighsburg 1995

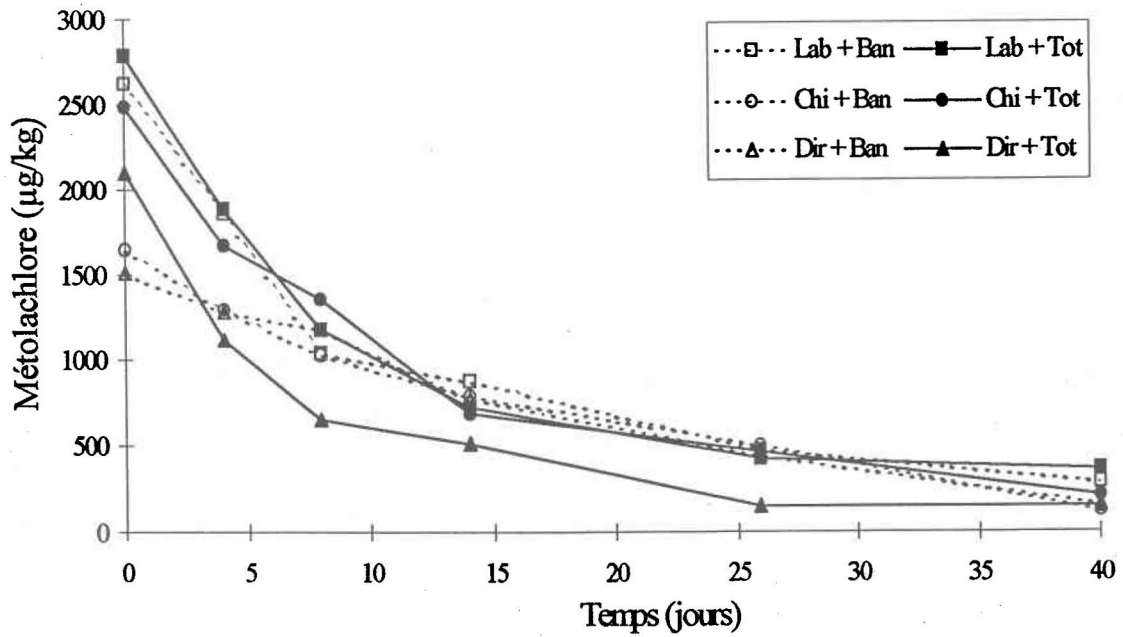
Les résultats obtenus sont présentés à la figure 4.6. Semblables à celles de 1994, les concentrations en composés-parents dans le sol (0-10 cm) retrouvées au jour de la pulvérisation indiquent que le mélange atrazine-métolachlore (Primextra léger) a été appliqué correctement. En effet, le rapport 1:2 atrazine:métolachlore est respecté, quelle que soit la combinaison de pratiques. Les concentrations en composés-parents pour les deux modes de pulvérisation sont de l'ordre de: 800-1500 $\mu\text{g kg}^{-1}$ pour l'atrazine et de 1500-3000 $\mu\text{g kg}^{-1}$ pour le métolachlore. De plus, la figure 4.7 montre que le rapport atrazine/métolachlore au jour 0 est d'environ 0,5 (soit un rapport 1:2 d'atrazine:métolachlore).

En général, les concentrations (0-10 cm) au jour 0 sont moindres en bandes qu'en surface totale (Figure 4.6). En 1995, les parcelles pulvérisées en bandes contiennent la moitié moins d'herbicides que celles pulvérisées en surface totale puisque la pulvérisation se fait sur une bande de 37,5 cm. Cependant, les échantillons des parcelles pulvérisées en bandes devraient contenir théoriquement le tiers de la quantité en herbicides des parcelles pulvérisées en surface totale puisque seulement un sous-échantillon de l'échantillon composite (trois sous-échantillons par rang) contient des herbicides. Cette tendance s'atténue au cours de la période d'échantillonnage.

Comparativement à l'année précédente, la quantité d'herbicide retrouvée dans les échantillons des parcelles pulvérisées en bandes est, dans tous les cas, supérieure à celle attendue (annexe B, section B.2.1). L'espace limité entre la surface pulvérisée et non pulvérisée aurait occasionné possiblement le prélèvement de plus d'un sous-échantillon de sol traité. Par ailleurs, contrairement à 1994, les concentrations en composés-parents au jour 0 sur les parcelles de semis direct-totale ne sont pas sous-estimées tel que celles vraisemblablement survenue en 1994. L'échantillonnage de sol au jour 0 s'est généralement fait aux endroits exempts de résidus de culture, de manière à prélever un échantillon contenant une quantité d'herbicide représentative de la formulation parvenue au sol le jour de la pulvérisation.



a) Atrazine



b) Métolachlore

Figure 4.6 Concentrations en composés-parents dans le sol de Frelighsburg 1995 (0-10 cm)

Un changement dans la technique de prélèvement de sol, entre le bloc de répétition 3 et les blocs 1 et 2, a aussi amené une modification des concentrations obtenues (section 3.2.1, chapitre 3). On remarque aux tableaux B.9 et B.10 que les concentrations au jour 0, retrouvées dans les parcelles du bloc de répétition 3, sont inférieures à celles des deux autres blocs. Le changement dans la technique d'échantillonnage prend mieux en compte la variabilité spatiale dans la répartition des gouttelettes et évite la perte possible d'une mince pellicule de surface contenant les herbicides. En effet, lors de la rotation de la tarière dans le sol, des particules de sol se détachent de la surface pour tomber sur le sol, à proximité du trou d'échantillonnage, ou dans le trou. D'ailleurs, cette dernière alternative peut expliquer en partie la contamination des échantillons de sol (10-20 cm) observée à Varennes et à Frelighsburg 1994 aux jours 0 et 5.

Après le jour 0, la décroissance des concentrations en métolachlore suit une allure exponentielle alors que les concentrations d'atrazine diminuent plutôt de manière linéaire. Cette diminution des concentrations après les premiers échantillonnages, quoique moins rapide que celle de l'année 1994, reflète la somme des processus de dégradation dans le sol et de transport par infiltration et ruissellement de surface. Les précipitations moins abondantes que celles de 1994, n'ont pas favorisé les pertes d'herbicides par ruissellement et par infiltration. Les variations annuelles de l'évolution des concentrations en herbicides dans le sol sont fonction du délai et de la quantité d'eau tombée lors du premier et des subséquents événements pluviaux suivant la pulvérisation des herbicides [Isensee et Sadeghi 1994]. Par ailleurs et d'après l'allure des courbes de la figure 4.6a et 4.6b, on note certaines tendances quant à l'effet des travaux de sol, effet qui diffère selon l'herbicide considéré. Les analyses statistiques de la section 4.3 traiteront de l'influence des travaux primaires du sol et du mode de pulvérisation des herbicides sur la persistance de l'atrazine et du métolachlore.

La relation entre les concentrations en atrazine et en métolachlore, présentée à figure 4.7 montre une plus grande persistance de l'atrazine comparativement à celle du métolachlore. La dissipation relative du métolachlore, par rapport à l'atrazine, s'accroît (pour l'ensemble des travaux) davantage après les quinze premiers jours suivant l'application des herbicides. La dégradation du métolachlore est donc plus rapide (voir raisons évoquées pour le site de

Varenes 1994). Au dernier jour d'échantillonnage, et même si la formulation appliquée présente un rapport 1:2 atrazine:métolachlore, les concentrations en atrazine retrouvées dans le sol tendent à être égales à celles en métolachlore. Comme en 1994, la combinaison semis direct-totale affiche un rapport atrazine/métolachlore supérieur aux autres combinaisons de pratiques (1,5 versus \cong 1,0).

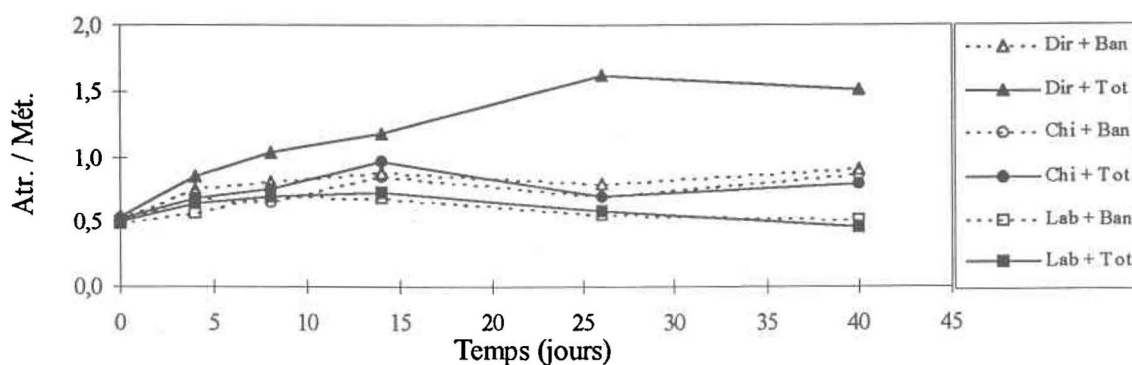


Figure 4.7 Évolution temporelle du rapport des concentrations moyennes atrazine/métolachlore dans le sol de Frelighsburg 1995 (0-10 cm)

Le comportement des sous-produits de l'atrazine, le DEA et le DIA, ainsi que celui des composés-parents à 10-20 cm, pour l'année 1995, est très similaire à celui observé en 1994. Les explications relatives à ces résultats de 1995 s'avèrent donc être identiques à celles déjà évoquées pour 1994.

En général, les résultats sont, *a priori*, cohérents avec ceux obtenus en 1994 sur le même site. Toutefois, le type de sol et les conditions climatiques influencent sensiblement le comportement (dégradation et transport) des herbicides dans le sol. Pour des conditions climatiques semblables, l'évolution des concentrations dans le sol argileux de Varenes 1994 diffère grandement de celle observée dans le loam de Frelighsburg 1994.

4.2.3 Temps de demi-vie des composés-parents

Cette section présente les temps de demi-vie des composés-parents à la surface du sol (0-10 cm). Le tableau 4.3 indique les valeurs des temps de demi-vie (0-10 cm) et les coefficients de détermination (R^2) de chaque combinaison de pratiques pour l'ensemble des sites à l'étude. Le temps de demi-vie apparent du composé prend en compte l'ensemble des processus de dissipation (dégradation et transport).

La description de la diminution des concentrations d'atrazine et de métolachlore est réalisée en utilisant le modèle de cinétique de réaction d'ordre 1 (Chapitre 2, section 2.1.2.4). Les droites des régressions linéaires servant à déterminer la valeur k (constante de dégradation) sont présentées à l'annexe B (section B.2.4).

Tableau 4.3 Valeurs de la demi-vie apparente pour les composés-parents à 0-10 cm ainsi que les R^2 respectifs pour les différentes combinaisons de pratiques culturales des sites à l'étude

Composé	Travail du sol	Mode de pulvérisation	Varenes 1994		Frelighsburg 1994		Frelighsburg 1995	
			$t_{1/2}$	R^2	$t_{1/2}$	R^2	$t_{1/2}$	R^2
Atrazine	Semis direct	Bandes	256	0,01	17	0,93	15	0,91
		Totale	210	0,02	20	0,93	16	0,92
	Chisel	Bandes	- ^a	-	39	0,25	14	0,94
		Totale	48	0,30	20	0,68	13	0,99
	Labour	Bandes	210	0,01	22	0,33	13	0,99
		Totale	-	-	14	0,64	12	0,97
Métolachlore	Semis direct	Bandes	43	0,28	14	0,84	12	0,99
		Totale	47	0,33	13	0,88	10	0,88
	Chisel	Bandes	-	-	32	0,28	12	0,96
		Totale	31	0,49	15	0,70	12	0,97
	Labour	Bandes	50	0,30	21	0,27	13	0,95
		Totale	105	0,41	13	0,68	14	0,88

a Valeur non estimée à l'aide du modèle de disparition par suite d'une augmentation de la concentration du composé au cours du temps

La variation temporelle des concentrations en composés-parents à Varenes 1994 (Figure 4.2) est différente d'une décroissance exponentielle. Les concentrations à la surface du sol restent relativement stables et vont même jusqu'à augmenter dans certains cas (chisel-bandes). Il devient dans ce cas difficile d'estimer la demi-vie d'un composé. En effet, le

modèle d'ordre 1 utilisé ne décrit pas adéquatement ces observations expérimentales (R^2 très faibles). Les temps de demi-vie apparents, estimés à partir du modèle d'ordre 1, sont très élevés comparativement à ceux cités dans la littérature. Barret et Williams (1989) observent pour l'atrazine et pour le métolachlore, des temps de demi-vie de 60 et 20 jours respectivement. Les causes de la persistance élevée des composés-parents sur ce site ont été expliquées à la section précédente.

À Frelighsburg (Figures 4.4 et 4.6), les concentrations en composés-parents à la surface du sol décroissent de manière exponentielle (surtout en 1994). Le modèle de cinétique d'ordre 1 serait alors mieux approprié pour estimer la demi-vie apparente des composés. En effet, les valeurs de R^2 obtenues en 1994 sont généralement comprises entre 0,6 et 0,9. En 1995, les valeurs de R^2 se situent toujours au delà de 0,88. Les demi-vies apparentes du métolachlore estimées par le modèle sont peu différentes de celle rapportée dans la littérature (environ 20 jours) [Barret et Williams 1989]. Par contre, les demi-vies apparentes de l'atrazine estimées dans l'actuelle étude sont inférieures à celle de la littérature (environ 60 jours) [Barret et Williams 1989]. En général, on observe que la demi-vie de l'atrazine est plus élevée que celle du métolachlore. Toutefois, les temps de demi-vie de l'atrazine et du métolachlore demeurent peu différents pour le chisel et le labour. Sous semis direct, l'atrazine se dissipe plus lentement que le métolachlore. Les différences sont de l'ordre de quelques jours seulement.

À la figure 4.8 est présentée, toutes combinaisons de pratiques confondues, l'évolution des concentrations moyennes en composés-parents (deux profondeurs) pour le site de Frelighsburg 1994 et 1995. Il est également indiqué la demi-vie apparente globale associée aux composés-parents. Puisque le modèle d'ordre 1 est peu adéquat pour décrire les résultats de Varennes 1994, aucune représentation n'a été réalisée dans ce cas. Pour Frelighsburg, la décroissance relativement rapide des concentrations en composés-parents à la surface du sol s'explique par les conditions favorables à la dégradation par voie aérobie et à la migration verticale.

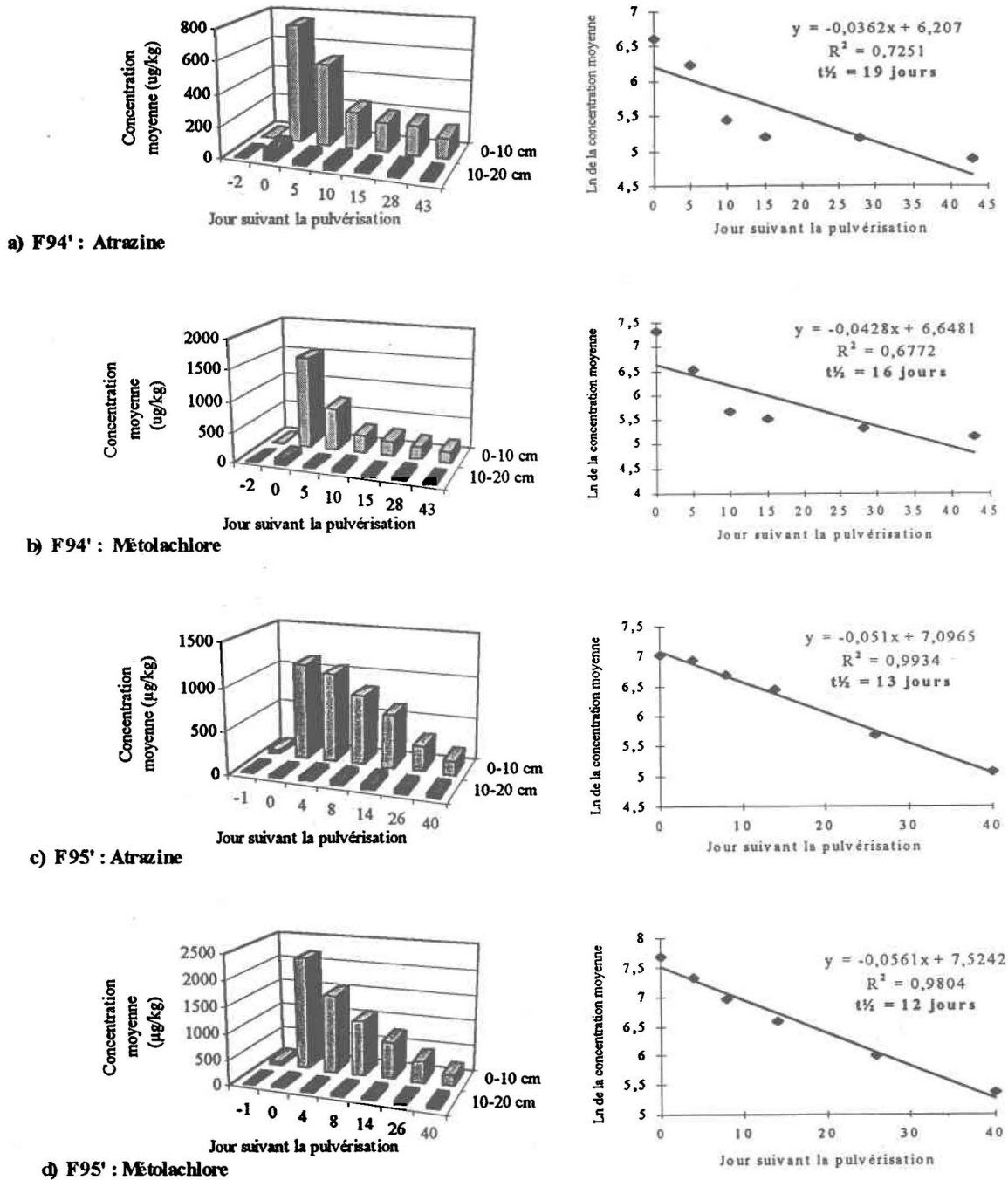


Figure 4.8 Concentrations moyennes en composés-parents sur le site de Frelighsburg (1994 et 1995) pour l'ensemble des 18 parcelles et logarithme népérien de la concentration en fonction du temps. La demi-vie du composé à 0-10 cm ($t_{1/2}$) est estimée par la pente de la droite de régression

La figure 4.8 montre que les temps de demi-vie pour l'atrazine et le métolachlore, toutes combinaisons de pratiques confondues, sont équivalents à quelques jours près (celui du métolachlore étant légèrement plus élevé que celui de l'atrazine). L'année 1994 montre une décroissance des concentrations (0-10 cm) en composés-parents différente de celle de 1995. Cette différence de comportement des composés entre les années entraîne des temps de demi-vie inférieurs en 1995 par rapport à 1994. On observe pour l'atrazine, et ce pour les deux années d'étude, des concentrations légèrement supérieures à 10-20 cm que celles observées pour le métolachlore. L'atrazine serait donc plus mobile dans ce type de sol (loam). Des résultats semblables ont été observés dans deux sols sableux par Wietersen et al. (1993). De plus, l'atrazine, qui est détectée plus fréquemment dans les nappes d'eau souterraine que le métolachlore, suggère une plus grande mobilité de ce composé [Berryman et Giroux 1994; Masse et al. 1992].

Du fait de leurs faibles concentrations dans le sol à 10-20 cm, la demi-vie apparente des composés parents n'a pas été déterminée. Par ailleurs, les concentrations en composés-parents à 10-20 cm sur le site de Varennes 1994 sont, pour quelques jours d'échantillonnage, relativement importantes (Tableaux B.1 et B.2). Toutefois ces observations sont occasionnelles et aucune tendance ne semble se démarquer pour une combinaison de pratiques donnée. À Frelighsburg 1994 (Tableaux B.5 et B.6), la faible mobilité des composés-parents paraît équivalente pour l'ensembles des combianisons de pratiques culturales. Toutefois, en 1995 (Tableaux B.9 et B.10), les concentrations d'atrazine (10-20 cm) aux jours 8 et 14 sont plus élevées sous semis direct. Ceci suggère un transport (mobilité) accrue de l'atrazine avec le non travail du sol. Par ailleurs, certains auteurs [Gish et al. 1991a; Weed et al. 1995] ont démontré que, dans certaines conditions, la mobilité des herbicides est accrue sous semis direct.

4.3 Analyse statistique de l'impact des traitements

L'effet des différents traitements sur les concentrations en composés-parents dans le sol est vérifié statistiquement à l'aide de la procédure GLM du logiciel SAS. Seuls les résultats des concentrations en atrazine et en métolachlore à 0-10 cm ont été analysés. Les analyses de

variance sur les mesures répétées s'effectuent sans tenir compte du jour précédant la pulvérisation des herbicides. Considérant le nombre élevé de concentrations inférieures au seuil de détection, aucune analyse n'est faite pour les composés-parents à 10-20 cm, ni pour les sous-produits de l'atrazine, le DEA et le DIA (0-10 cm et 10-20 cm). Les données utilisées pour les analyses de variance sont présentées à la section B.2.3 de l'annexe B. Une valeur nulle est attribuée aux quelques résultats inférieurs au seuil de détection.

Deux types d'analyses de variance sont effectués: 1) à chaque événement (pour un seul jour d'échantillonnage donné), et: 2) sur les mesures répétées (pour l'ensemble des jours d'échantillonnage). Le premier type d'analyse est traité à l'annexe B (section B.3) du fait que l'analyse de variance pour chaque prélèvement caractérise l'effet ponctuel des facteurs. Les effets globaux observés durant la totalité de la période d'échantillonnage (analyse sur les mesures répétées) sont présentés ci-après.

Afin de déterminer l'influence globale des traitements sur les concentrations en composés-parents (0-10 cm), l'analyse de variance s'effectue sur l'ensemble des jours d'échantillonnage postérieurs à la pulvérisation (six au total). Les tableaux 4.4, 4.5 et 4.6 montrent les résultats de cette analyse de variance (effectuée de façon univariée) respectivement pour les sites de Varennes 1994, de Frelighsburg 1994 et de Frelighsburg 1995. Il est à noter que pour le site de Frelighsburg 1994, une transformation logarithmique des concentrations s'avère nécessaire afin de respecter les hypothèses de l'analyse de variance.

Un effet est considéré comme significatif lorsque la probabilité est inférieure ou égale à 0,05; le niveau de confiance s'établit alors à 95%. Dans les tableaux, ces effets significatifs sont indiqués par les cellules grises. Les tableaux se divisent en deux parties. La première, qui comprend les quatre premières lignes, présente l'analyse de variance sur les variables dépendantes cumulées. Cette analyse se fait sur la moyenne des concentrations en composés-parents pour les blocs de répétition (REP), pour les types de travaux de sol (TRAV), pour les modes de pulvérisation (HERB) et pour les combinaisons de pratiques (TRAV*HERB). La seconde partie, incluant le temps (T), présente l'évolution temporelle des variables dépendantes.

Tableau 4.4 Analyse de variance des mesures répétées des concentrations en composés-parents (0-10 cm) à Varennes 1994

Variable dépendante	Atrazine	Métolachlore
REP	0.7519	0.8170
TRAV	0.4290	0.2949
HERB	0.0527	0.0511
TRAV*HERB	0.2354	0.3573
T	0.0006	0.0013
TRAV*T	0.8546	0.8056
HERB*T	0.4629	0.1321
TRAV*HERB*T	0.1257	0.0193

Tableau 4.5 Analyse de variance des mesures répétées du logarithme des concentrations en composés-parents (0-10 cm) à Frelighsburg 1994

Variable dépendante	Atrazine	Métolachlore
REP	0.3341	0.8059
TRAV	0.2102	0.0770
HERB	0.0004	0.0108
TRAV*HERB	0.0993	0.0052
T	0.0001	0.0001
TRAV*T	0.0014	0.0056
HERB*T	0.5842	0.0365
TRAV*HERB*T	0.1701	0.2553

Tableau 4.6 Analyse de variance des mesures répétées des concentrations en composés-parents (0-10 cm) à Frelighsburg 1995

Variable dépendante	Atrazine	Métolachlore
REP	0.0559	0.0066
TRAV	0.5575	0.0033
HERB	0.1470	0.4126
TRAV*HERB	0.2654	0.1356
T	0.0001	0.0001
TRAV*T	0.7580	0.4244
HERB*T	0.4355	0.2016
TRAV*HERB*T	0.9500	0.9555

Lorsque les résultats de l'analyse de variance indiquent qu'il y a une interaction entre les variables (par exemple, TRAV*HERB) il n'est pas pertinent de considérer les effets isolés de ces variables. Aux fins de l'interprétation, une telle interaction signifie que l'effet du travail du sol n'est pas le même pour les deux modes de pulvérisation des herbicides ou que l'effet du mode de pulvérisation des herbicides n'est pas le même pour les trois travaux du sol.

À chacun des tests déclarés significatifs, le test de Tukey est appliqué pour la comparaison des moyennes par paire. Les résultats sont présentés aux tableaux 4.7, 4.8 et 4.9, respectivement pour le site de Varennes 1994, Frelighsburg 1994 et Frelighsburg 1995. Sur les tableaux, la moyenne des valeurs des concentrations (ou du logarithme des concentrations dans le cas de Frelighsburg 1994) est indiquée sous la pratique ou la combinaison de pratiques, suivie des lettres indiquant les différences significatives entre les moyennes. Une même lettre pour différentes concentrations implique que celles-ci ne sont pas significativement différentes. Pour les transformations logarithmiques (Frelighsburg 1994), l'équivalent des concentrations dans le sol en $\mu\text{g kg}^{-1}$ est indiqué entre parenthèses. Les travaux du sol sont indiqués par les lettres S, C et L qui signifient respectivement le semis direct, le chisel et le labour. Les modes de pulvérisation des herbicides sont définis par la lettre B et T qui signifient respectivement la pulvérisation en bandes et en surface totale. Les chiffres 1, 2 et 3 représentent les blocs de répétition. Lorsqu'une interaction implique la variable temps (T), le jour de l'effet significatif est indiqué entre parenthèse. Parfois, le test de Tukey, plus conservateur que l'analyse de variance, ne décèle aucun effet significatif. Dans ce cas, les lettres sont identiques et, par le fait même, aucun jour n'est indiqué entre parenthèse lorsque l'interaction inclut le temps.

Tableau 4.7 Comparaison des moyennes sur les concentrations en composés-parents (0-10 cm) à Varennes 1994

Métolachlore						
Interaction	Moyenne					
TRAV * HERB * T (Jour 5)	C/B 72 $\mu\text{g/kg}$ a	S/B 121 $\mu\text{g/kg}$ a	L/T 215 $\mu\text{g/kg}$ ab	L/B 247 $\mu\text{g/kg}$ ab	S/T 335 $\mu\text{g/kg}$ ab	C/T 775 $\mu\text{g/kg}$ b

Tableau 4.8 Comparaison des moyennes sur le logarithme des concentrations en composés-parents (0-10 cm) à Frelighsburg 1994

a) Atrazine

Interaction	Moyenne		
TRAV * T (Jour 10)	L 4.79 (120 $\mu\text{g kg}^{-1}$) a	C 5.1 (164 $\mu\text{g kg}^{-1}$) a	S 5.85 (347 $\mu\text{g kg}^{-1}$) b
HERB	B 5.26 (192 $\mu\text{g kg}^{-1}$) a		T 5.67 (290 $\mu\text{g kg}^{-1}$) b

b) Métolachlore

Interaction	Moyenne					
HERB * T	B a			T a		
TRAV * T	S a		C a		L a	
TRAV * HERB	C/B 5.51 (247 $\mu\text{g kg}^{-1}$) a	S/T 5.26 (260 $\mu\text{g kg}^{-1}$) ab	S/B 5.75 (314 $\mu\text{g kg}^{-1}$) ac	L/B 5.76 (317 $\mu\text{g kg}^{-1}$) ac	L/T 6.04 (420 $\mu\text{g kg}^{-1}$) bc	C/T 6.13 (459 $\mu\text{g kg}^{-1}$) c
HERB	B 5.67 (290 $\mu\text{g kg}^{-1}$) a			T 5.92 (372 $\mu\text{g kg}^{-1}$) b		

Tableau 4.9 Comparaison des moyennes sur les concentrations en composés-parents (0-10 cm) à Frelighsburg 1995

Métolachlore

Interaction	Moyenne		
TRAV	S 834 $\mu\text{g kg}^{-1}$ a	C 1022 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ab	L 1212 $\mu\text{g kg}^{-1}$ b
REP	3 869 $\mu\text{g kg}^{-1}$ a	2 994 $\mu\text{g kg}^{-1}$ a	1 1205 $\mu\text{g kg}^{-1}$ b

Dans tous les cas, l'analyse de variance sur les mesures répétées indique un impact hautement significatif du temps sur les concentrations en composés-parents à 0-10 cm. Ceci traduit, tous traitements confondus, l'influence du temps sur l'évolution des concentrations en atrazine et en métolachlore dans le sol. Les autres effets significatifs concernant les

variables TRAV, HERB, REP et T sont décrits ci-bas. L'hydrodynamique de surface et de l'infiltration [Lafrance et al. 1995b], étudiés sur ces sites par d'autres équipes de recherche, servira à compléter l'interprétation de l'ensemble de ces résultats.

Varenes 1994

Le seul effet significatif observé concerne l'interaction TRAV*HERB*T pour le métolachlore. Ceci signifie que l'effet de l'interaction TRAV * HERB n'est pas le même pour tous les jours testés. Le test de Tukey (Tableau 4.7) montre qu'au jour 5, la combinaison chisel-totale présente des concentrations en métolachlore significativement plus élevées que celles pour chisel-bandes et celles du semis direct-bandes.

Ereighsburg 1994

- Selon l'analyse de variance et pour toutes dates d'échantillonnage confondues, le mode de pulvérisation des herbicides (HERB) a une influence sur les concentrations en atrazine et en métolachlore dans le sol (Tableau 4.5). Les concentrations en composés-parents sont significativement plus faibles sous pulvérisation en bandes (Tableau 4.8a et 4.8b).
- Selon l'analyse de variance et pour toutes dates d'échantillonnage confondues, la combinaison TRAV*HERB conduit à un impact significatif au niveau des concentrations en métolachlore dans le sol (Tableau 4.5). D'après le test de Tukey, les combinaisons chisel-totale et labour-totale présentent des concentrations plus élevées que celles de chisel-bandes. La plus haute et la plus faible concentration sont donc observées pour le même travail de sol (chisel). La concentration en métolachlore, sous la combinaison semis direct-totale, est aussi significativement plus faible que celle sous la combinaison chisel-totale. On remarque qu'un travail intensif du sol (labour) entraîne des concentrations en métolachlore dans le sol plus élevées (bien que non significatif) que celles observées avec le semis direct (Tableau 4.8b).
- L'analyse de variance montre un effet significatif des interactions TRAV*T et HERB*T sur les concentrations en métolachlore (Tableau 4.5). Toutefois, les tests de Tukey indiquent que, pour une même date, le travail de sol et le mode de pulvérisation

n'influencent pas de manière significative les concentrations de métolachlore dans le sol (Tableau 4.8b).

- L'analyse de variance montre aussi un effet significatif de l'interaction TRAV*T sur les concentrations en atrazine (Tableau 4.5). Le test de Tuckey indique des concentrations en atrazine plus élevées au jour 10 sous semis direct comparativement aux deux autres travaux de sol (Tableau 4.8).

Frelighsburg 1995

- Selon l'analyse de variance, le travail du sol (TRAV) a un impact significatif sur les concentrations en métolachlore (Tableau 4.6). Le test de Tukey (Tableau 4.9) indique que les concentrations en métolachlore augmentent avec l'intensification du travail du sol. Le labour présente des concentrations significativement plus élevées que celles observées sous semis direct.
- Selon l'analyse de variance, on détecte l'effet de réplicat (REP) pour le métolachlore (Tableau 4.6). Les concentrations mesurées aux blocs de répétition 2 et 3 diffèrent significativement de celles observées au bloc 1 (Tableau 4.12).

La diversité des effets détectés, suite aux traitements sur les deux sites, implique des interprétations distinctes présentées ci-après.

Varenes 1994

L'absence générale d'impact des traitements sur le site de Varenes 1994 s'explique par la pluviométrie et les caractéristiques hydrodynamiques de ce sol argileux. L'événement pluvial survenu deux jours après la pulvérisation a entraîné une remontée de la nappe phréatique à la surface du sol observable par une inondation d'une partie du site. Cette nappe affleurante a très probablement homogénéisé les herbicides appliqués sur certaines parcelles. Ce phénomène d'homogénéisation atténue alors les différences de concentrations attendues, plus particulièrement dans le cas du mode de pulvérisation des herbicides (en surface totale et en bandes). Pour toute la durée de l'échantillonnage, aucune différence

significative n'est observée entre ces deux modes de pulvérisation: toutefois, dans la majorité des cas, les concentrations en composés-parents sont inférieures suite à l'application en bandes comparativement à l'application en surface totale (Figure 4.2). D'ailleurs, l'analyse de variance, quoique non significative, est très près du seuil de 0,05.

D'autres études ont montré que pour ce site, l'exportation d'herbicides par ruissellement de surface serait très limitée durant l'entière période d'échantillonnage [Lafrance et al. 1995b]. Associé aux possibles conditions anaérobies fréquentes (nappe affleurante), ce phénomène contribue à la faible diminution des concentrations en composés-parents à la surface du sol (0-10 cm). Cette observation, valable pour toutes les combinaisons de pratiques, peut aussi contribuer à l'absence d'effet des traitements. On pourrait s'attendre à obtenir de plus faibles concentrations en composés-parents à la surface du sol sous semis direct puisque ce travail favorise, d'après une autre étude, l'infiltration d'un traceur bromure avec l'eau dans la matrice de sol (10-20 cm et 20-40 cm) [Lafrance et al. 1995b]. Toutefois, les concentrations observées à 0-10 cm s'équivalent pour tous les travaux de sol. De plus et à 10-20 cm, les concentrations en composés-parents pour tous les travaux de sol demeurent, durant l'entière période d'échantillonnage, voisines de leurs limites de détection. On observe cependant, au jour 10, sous semis direct, une migration à 10-20 cm des composés-parents, principalement avec l'application d'herbicide en surface totale (Tableaux B.1 et B.2). La très faible infiltration de l'eau dans ce sol argileux mal drainé et les conditions pluviométriques de la saison 1994 rendent difficile la détermination de l'impact des traitements sur la persistance de l'atrazine et du métolachlore.

Frelighsburg 1994 et 1995

Les résultats obtenus sur le site de Frelighsburg 1994 et 1995 ressemblent davantage à ceux observés dans différentes études qui montrent une décroissance plus ou moins rapide des concentrations en herbicides au cours du temps. Contrairement à Varennes, le type de sol (loam) ainsi que la pente du terrain ont permis l'évacuation, via l'infiltration et le ruissellement, des pluies abondantes de 1994.

En 1995, les trois répétitions apparaissent d'autant plus importants vu l'effet significatif de REP observé pour le métolachlore. L'atrazine se comporte de manière semblable avec une valeur de p de 0,056. Le changement de méthode de prélèvement entre d'une part le bloc de répétition 3 et les blocs 1 et 2 au jour 0 n'est pas en cause puisque les différences s'observent entre la première et la seconde répétitions.

Effet du travail primaire du sol sur les concentrations en atrazine

Plusieurs études montrent que sous semis direct, comparativement au labour, les composés herbicides pénètrent en plus grande quantité dans le sol pour éventuellement atteindre la nappe phréatique [Patni et al. 1993; Wagenet 1987]. Le chisel (et le semis direct) conserve l'intégrité des horizons de sol et, par le fait même, tend à favoriser la formation de macropores et de canaux préférentiels dans lesquels l'eau peut s'infiltrer librement [Masse et al. 1992; Sigua et al. 1995]. Selon certains auteurs, l'atrazine est sujette à s'infiltrer par cette voie préférentielle [Sadeghi et Isensee 1992]. Dans certains cas, six jours après la pulvérisation, 9% de l'atrazine appliquée sous semis direct est lessivée jusqu'à 1 mètre de profondeur alors que dans les mêmes conditions, sous labour, le lessivage est négligeable [Weed et al. 1995]. Dans l'actuelle étude et sur la seule base de l'infiltration, les concentrations d'atrazine à 0-10 devraient donc être inférieures sous semis direct. D'autant que, selon une autre étude portant sur l'hydrodynamique de l'infiltration, on note des concentrations en bromure (traceur de l'écoulement), à la surface du sol, plus faible pour le semis direct: ceci indiquerait une plus grande infiltration pour ce travail de sol [Lafrance et al. 1995b]. Cependant, l'analyse de variance sur les mesures répétées montre que le travail primaire du sol n'influence pas les concentrations moyennes en atrazine. De plus, les concentrations observées à 10-20 cm, sous semis direct, sous chisel et sous labour sont voisines. Elles se situent près de la limite de détection (Tableaux B.5 et B.6). Dans notre étude, le semis direct ne semble donc pas influencer, comparativement aux autres travaux de sol, l'infiltration de l'atrazine. Certaines hypothèses autres que celles s'appuyant sur le transport préférentiel seraient donc à considérer puisque les pratiques culturales modifient les propriétés chimiques, physiques et biologiques du sol [Rhoton et al. 1993].

Non seulement le transport dans le sol peut être favorisé sous semis direct, mais une dégradation plus élevée des composés xénobiotiques peut aussi se produire et ainsi contribuer à augmenter la dissipation de certains herbicides [Glotfelty 1987]. Le semis direct laisse en surface du sol des résidus de culture qui augmentent la quantité de matière organique à la surface du sol. Cependant, une autre étude menée à Frelighsburg a montré que le pourcentage de matière organique mesuré à 0-10 cm ne montre pas de différence majeure entre les travaux de sol [Lafrance et al. 1995a; Lafrance et al. 1995b]. Ceci est probablement dû à l'exemption des résidus de culture, lors de l'échantillonnage et du tamisage sur 2 mm, puisque l'observation visuelle des parcelles montre que la quantité de débris végétaux augmente avec la diminution de travail du sol.

L'augmentation de matière organique favorise l'activité microbienne et l'adsorption des pesticides au sol. Dans le premier cas, la dégradation microbienne des composés peut être accélérée alors que dans le second, elle est diminuée vu la faible disponibilité des composés xénobiotiques à la biomasse microbienne du sol [Glotfelty 1987]. Cependant, l'adsorption sur la matière organique catalyse l'hydrolyse chimique de l'atrazine [Levanon et al. 1993]. En général, le semis direct favorise la dégradation chimique et biologique de l'atrazine dans le sol [Foy et Hiranpradit 1989]. Ce phénomène observé dans les sols moins frais que ceux du Québec (climat plus clément) semble ne pas s'appliquer dans cette étude puisqu'aucune différence significative pour l'atrazine n'a été détectée pour le travail primaire du sol. De plus, aucune tendance générale ne ressort des concentrations observées en atrazine pour les travaux primaires du sol.

L'hydrodynamique de surface peut permettre de poser une hypothèse qui pourrait expliquer en partie la dissipation de l'atrazine équivalente pour tous les travaux primaires. Les résultats d'une autre étude menée à Frelighsburg [Lafrance et al. 1995b] ont montré que les pertes d'herbicides par ruissellement de surface, lors du premier événement pluvial, varient considérablement selon le travail primaire du sol (annexe B, section B.2.2). Les pratiques de conservation présentent des pertes par ruissellement moindres que celles obtenues sous labour. Cette différence prévaut particulièrement pour l'atrazine. On pourrait donc s'attendre à des concentrations en atrazine plus élevées à 0-10 cm sous semis direct.

Toutefois, la dégradation plus active pour cette pratique culturale [Shelton et al. 1995], pourrait diminuer la concentration de cette fraction d'herbicide restée dans le sol. Ceci rendrait alors comparable les concentrations observées entre les différents travaux de sol.

Selon plusieurs études, l'atrazine se dissipe plus rapidement sous semis direct [Weed et al., 1995]. Toutefois, les résultats obtenus à Frelighsburg ne confirment pas cette observation. Pour ce type de sol et pour les conditions climatiques de 1994 et 1995, le travail primaire du sol n'a pas eu d'impact sur les concentrations en atrazine. Gish et al. (1991a) obtiennent, sous des conditions différentes, des résultats semblables. Ils concluent que les travaux primaires du sol n'influencent pas la dissipation de l'atrazine vers les horizons inférieurs du sol. Selon Sadeghi et Isensee (1992) l'infiltration de l'atrazine dans le sol est davantage fonction de la topographie que des travaux primaires du sol.

Effet du travail primaire du sol sur les concentrations en métolachlore

Le comportement du métolachlore sous les différents travaux de sol diffère de celui de l'atrazine. Les caractéristiques des composés expliquent cette différence de comportement. Le métolachlore est fortement adsorbé à la matière organique bien qu'il soit beaucoup plus soluble que l'atrazine. À deux reprises, en 1994, le travail du sol, en interaction avec une autre variable, est significatif (Tableau 4.5). On note pour l'interaction TRAV*HERB que seules les combinaisons direct-totale et chisel-totale présentent des concentrations significativement différentes (Tableau 4.8b). Toutefois, on remarque que les concentrations impliquant le semis direct sont inférieures à celles impliquant le labour (Tableau 4.8b). Cette tendance se maintient pour tous les jours subséquents à la pulvérisation, car, dans tous les cas, les concentrations moyennes en métolachlore sous semis direct sont inférieures à celles observées sous labour. L'analyse de variance pour 1994 (Frelighsburg) a effectivement montré l'effet du temps sur le travail du sol (Tableau 4.5). Le test de Tukey, plus conservateur, n'a trouvé aucune différence significative entre les travaux pour chaque jour d'échantillonnage (Tableau 4.8b). En 1995, les différences de concentrations s'amplifient puisque l'analyse de variance décèle cette influence de travail du sol sur les concentrations cumulées en métolachlore dans le sol (Tableau 4.6). Le chisel, pratique intermédiaire entre

le semis direct et le labour, ne présente pas de concentrations en métolachlore significativement différentes de ces deux derniers travaux. Les concentrations sous semis direct sont significativement plus faibles que celles sous labour (Tableau 4.9). Une tendance générale se démarque pour le métolachlore: en 1994, on retrouve cinq fois sur six des concentrations en métolachlore inférieures sous semis direct alors qu'en 1995, les concentrations sont toujours inférieures à celles des autres travaux du sol.

Le semis direct entraîne des changements sur les caractéristiques du sol. Le métolachlore, herbicide soluble, peut être lessivé en profondeur via les macropores et les canaux préférentiels particulièrement présents sous semis direct. Cependant, l'infiltration ainsi que l'adsorption sont affectés par le contenu en matière organique du sol. Il existe un coefficient de corrélation de 0,98 entre l'adsorption (K_{oc}) du métolachlore et le contenu en matière organique [Chesters et al. 1989]. Le métolachlore tend à demeurer près de la surface du sol, associé à la matière organique (K_{oc} : 250 mL g⁻¹), même si la solubilité du composé est relativement élevée (550 mg L⁻¹). Les faibles concentrations retrouvées à 10-20 cm confirment cette hypothèse (Tableaux B.9 et B.10). D'après une autre étude sur les pertes par ruissellement [Lafrance et al. 1995b] lors du premier événement pluvial suivant la pulvérisation (annexe B, section B.2.2), on indique que l'adsorption importante du métolachlore limiterait son transport avec l'eau, comparativement à celui de l'atrazine. Les autres processus de dissipation des herbicides, telles la photolyse et la volatilisation (non quantifiés dans la présente étude), sont considérés sans effet quant à l'action des travaux primaires de sol sur la dissipation des herbicides étudiés. Indépendamment des pratiques culturales, les pertes par de tels processus s'équivalent puisque la pulvérisation se fait de la même manière sur toutes les parcelles [Glotfelty 1987].

Sous semis direct, la matière organique fraîche, plus abondante que sous labour, offre aux micro-organismes des conditions propices à leur développement et à leur activité [Blevins et al. 1983]. La dissipation du métolachlore, plus rapide sous semis direct, s'expliquerait peut-être par la dégradation microbienne. En effet pour le métolachlore, cette voie de dissipation est la plus importante et la plus rapide [Masse et al. 1992]. Pour le type de sol du site de Frelighsburg et selon les conditions climatiques qui ont prévalu en 1994 et 1995,

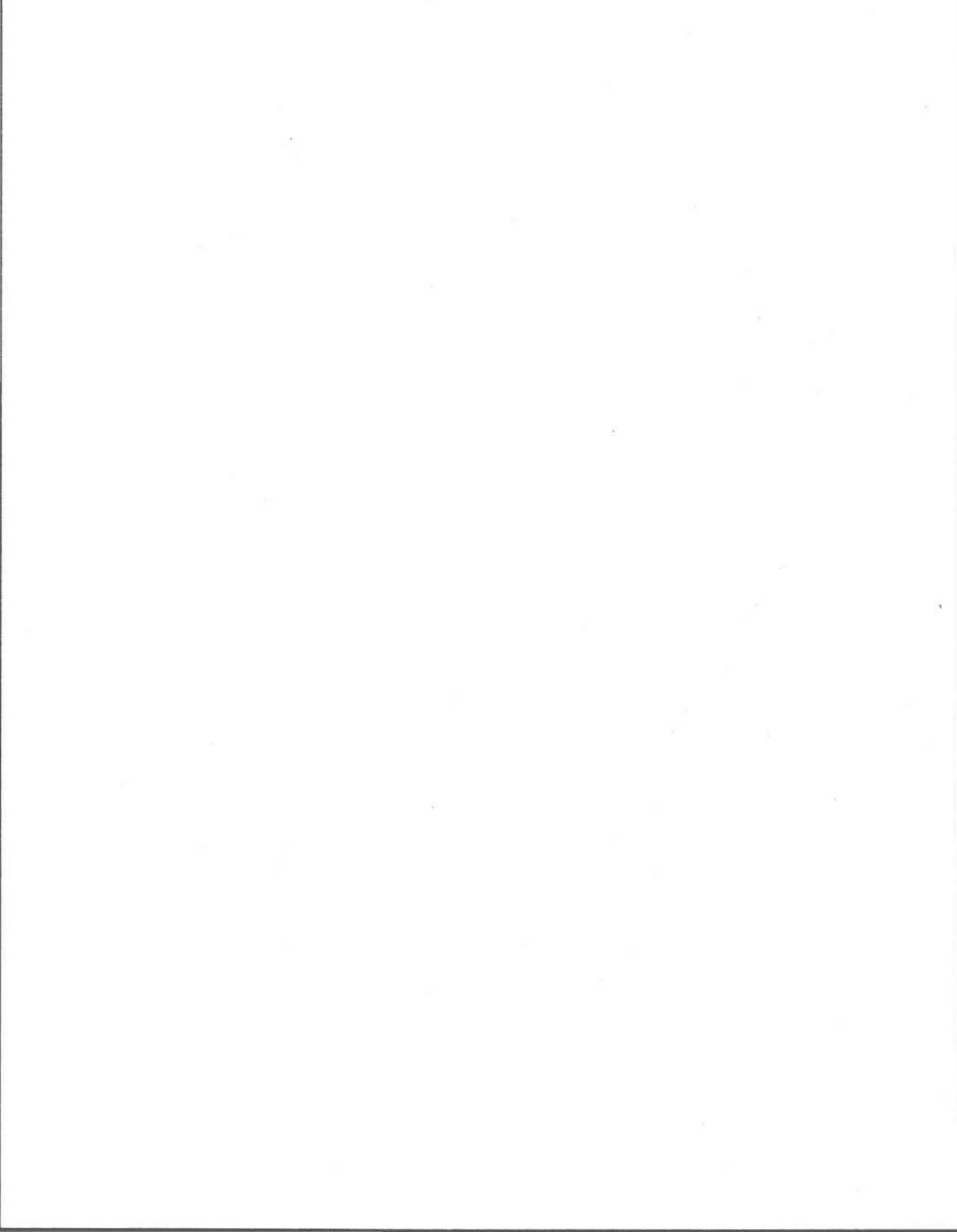
les travaux du sol influencent la persistance du métolachlore. La mobilité, par contre, semble peu affectée par les travaux primaires.

Effet du mode de pulvérisation des herbicides

D'après les taux de pulvérisation théoriquement appliqués (annexe B, section B.2.1), on devrait s'attendre à des concentrations inférieures en bandes par rapport à celles en surface totale. En 1994, la pulvérisation a eu un effet significatif sur les concentrations en composés-parents à 0-10 cm (Tableau 4.5). Les concentrations étaient significativement plus faibles sous la pulvérisation en bandes. L'interaction TRAV*HERB (1994) signifie que l'impact du mode de pulvérisation n'est pas le même selon le travail du sol. Pour 1995, on observe aucune influence significative entre la pulvérisation en bandes et celle en surface totale (Tableau 4.6). Selon la figure 4.6 (a et b), les concentrations en bandes sont inférieures à celles en surface totale lors des premiers jours d'échantillonnage. Par la suite, les différences de concentrations s'atténuent de telle sorte qu'aucune tendance générale ne se démarque. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette observation.

La première concerne un effet possible de l'échantillonnage qui surestimerait les quantités appliquées en bandes. La seconde concerne le mode d'application qui aurait conduit à des quantités appliquées plus grandes que prévues dans le cas du traitement en bandes. Selon les concentrations observées au jour 0 (Figure 4.6), on note en effet des concentrations en bandes supérieures à celles attendues (annexe B, section B.2.1). Toutefois, l'analyse de variance événement par événement (annexe B, section B.3), présente en 1995 un effet significatif de HERB au jour 0 pour les deux composés. Les concentrations en bandes étant inférieures à celles en surface totale (non démontré par Tukey car le seuil de signification se situe entre 0,01 et 0,05). De plus, un mauvais échantillonnage pour les six jours semble peu probable. À supposer que la première hypothèse soit fautive, le producteur aurait pu, sur les parcelles en bandes, avoir pulvérisé à un taux supérieur à celui prévu initialement, ce qui peut atténuer les effets du mode d'épandage. Mais, généralement, la pulvérisation en bandes au jour 0 conduit à des concentrations qui sont approximativement de moitié inférieure à celles retrouvées en surface totale (pour une même pratique culturale) (Figure

4.6). Ces deux hypothèses sont donc peu probables. Une troisième hypothèse pour l'année 1995 fait référence aux conditions particulièrement sèches et à la persistance des composés dans ces conditions. Les conditions climatiques peuvent avoir, pour des raisons non élucidées, contribué à masquer la différence attendue entre les deux modes d'application. Sur le sol de Frelighsburg, l'impact du mode d'application, sur la dégradation de l'atrazine et du métolachlore, aurait pu varier en fonction des conditions climatiques.



5 CONCLUSION

L'intensification de la productivité agricole au Québec a entraîné un accroissement de l'utilisation de pesticides. Cela a contribué à la dégradation des sols et des cas de contamination de nappe d'eau souterraine sont apparus. Or, puisque la nappe phréatique représente une source importante d'eau potable, il devient capital d'en conserver la qualité en respectant les systèmes sol-eau. Parmi les nombreuses sources de pollution diffuse, les pratiques agricoles sont les plus souvent évoquées.

Puisque les herbicides représentent la catégorie de pesticides la plus employée, il est donc nécessaire de comprendre leurs processus d'atténuation dans le sol, surtout en ce qui concerne leur dégradation et leur mobilité. Le comportement des herbicides dépend de leurs caractéristiques physiques et chimiques mais aussi des conditions climatiques, du type de sol et de son activité biologique. Les pratiques culturales qui modifient les conditions du sol agissent sur le devenir des herbicides. En ce sens, caractériser le comportement des herbicides, selon les pratiques culturales et le type de sol, permet de connaître les façons culturales qui minimisent les risques de pollution diffuse.

Dans cette optique, la présente étude avait pour but d'évaluer quelques travaux primaires du sol (labour, chisel et semis direct) et deux modes de pulvérisation des herbicides (en surface totale et en bandes) sur la persistance et la mobilité d'herbicides dans la partie supérieure du sol, ceci avec deux sols cultivés en maïs-grain. Les herbicides étudiés, grandement utilisés dans cette culture, sont le métolachlore, l'atrazine et deux de ses sous-produits de dégradation, le dééthylatrazine et le déisopropylatrazine. Ces composés ont été dosés pour deux profondeurs (0-10 cm et 10-20 cm) sur une argile de la série St-Urbain (Varenes) et un loam de la série de Blandford (Frelighsburg).

Les résultats obtenus à la profondeur 0-10 cm permettent d'établir les conclusions suivantes: le type de sol influence de manière importante la persistance de l'atrazine et du métolachlore. Pour des conditions climatiques semblables, le loam permet une meilleure dissipation des composés que le sol argileux. Sur ce dernier sol, les précipitations abondantes survenues au cours de la période d'échantillonnage de 1994 ont entraîné une remontée de la nappe d'eau souterraine (affleurance), et possiblement des conditions

anaérobies limitant la dégradation des herbicides. Cette raison expliquerait en partie l'absence d'impact des travaux de sol sur la persistance des deux herbicides étudiés. La remontée de la nappe phréatique à la surface du sol par suite d'un important événement pluvial survenu deux jours après la pulvérisation, aurait occasionné une homogénéisation des herbicides appliqués sur certaines parcelles adjacentes. De ce fait, aucun impact significatif du mode de pulvérisation des herbicides sur leurs concentrations dans le sol n'est détecté, quoique les concentrations en composés-parents sont, presque dans tous les cas, inférieures en bandes qu'en surface totale.

Sur le loam (Frelighsburg 1994 et 1995) les concentrations en atrazine et en métolachlore décroissent de manière exponentielle. On remarque, pour les deux composés, davantage d'effets significatifs des combinaisons de pratiques en 1994. Les précipitations abondantes en 1994 ont possiblement contribué à la mise en évidence de l'effet des traitements.

Les travaux de sol n'influencent pas de manière significative la dissipation de l'atrazine dans le sol au cours du temps (1994 et 1995). Toutefois, au jour 10 (1994), le labour montre des concentrations significativement inférieures à celles sous semis direct. Cependant, pour l'ensemble des jours d'échantillonnage, aucune tendance générale des travaux ne se dégage. Sans observer d'impact significatif, les concentrations sous semis direct en 1995 sont, pour plus de la moitié des jours d'échantillonnage, supérieures à celles du labour et inférieures à celles du chisel. La dissipation de l'atrazine, qui semble plus rapide sous labour, comparativement au semis direct, est possiblement attribuable en partie aux plus grandes pertes de l'herbicide par ruissellement de surface sous ce travail intensif du sol.

Le mode de pulvérisation des herbicides a un impact significatif sur la concentration en atrazine en 1995 seulement. Les concentrations sur les parcelles pulvérisées en bandes sont inférieures à celles obtenues en surface totale. Quoique les concentrations en atrazine soient généralement inférieures en bandes qu'en surface totale, aucune différence significative n'est détectée en 1994.

Les travaux de sol influencent la dissipation du métolachlore. Pour les deux années, les concentrations sous semis direct demeurent inférieures à celles sous labour. Cette tendance est notamment visible en 1995 puisque l'analyse de variance et le test de Tukey dénotent l'impact du travail. Pour cet herbicide, les concentrations sous semis direct sont inférieures à celles observées sous labour. Le chisel, travail intermédiaire entre le semis direct et le labour, présente des concentrations en métolachlore se situant entre ces deux travaux.

Un effet significatif impliquant le travail du sol est aussi observé pour le métolachlore en 1994. Celui-ci concerne l'interaction entre le travail primaire et le mode de pulvérisation. Des concentrations inférieures sous chisel-bandes par rapport à celles sous chisel-totale et labour-totale sont observées. Pour les autres combinaisons de pratiques, aucun effet significatif n'est détecté: cependant, les combinaisons incluant le semis direct présentent, comme pour l'atrazine, des concentrations inférieures à celles impliquant le labour. Les résultats montrent que les caractéristiques du métolachlore le rendrait possiblement plus sensible aux travaux primaires du sol que l'atrazine. Comme pour l'atrazine, la pulvérisation en bandes du métolachlore entraîne des concentrations moindres dans le sol que la pulvérisation en surface totale. L'effet significatif du mode de pulvérisation est observé qu'en 1994.

Tout au cours de l'étude, les concentrations à la profondeur 10-20 cm sont demeurées près du seuil de détection pour les deux composés-parents. Les sous-produits de l'atrazine ont, eux aussi, été détectés en très faibles concentrations tout au cours de la période d'échantillonnage pour les deux profondeurs.

À la lumière des résultats obtenus, la pulvérisation d'herbicides en bandes est une méthode alternative qui diminue les quantités d'herbicides appliquées de même que celles se retrouvant dans le sol au cours de la saison culturale. L'adoption de cette méthode diminue les quantités d'atrazine et de métolachlore susceptibles de se retrouver dans les eaux souterraines. Cette pratique doit cependant être accompagnée d'un ou deux sarclages entre les rangs afin d'obtenir des rendements comparables à ceux obtenus avec la pulvérisation en surface totale. Le semis direct serait aussi à privilégier puisque l'un des herbicides étudiés

(métolachlore) présente des concentrations inférieures (0-10 cm) ou équivalentes (10-20 cm) à celles observées pour le labour. Pour l'ensemble des travaux de sol, les concentrations semblables pour les composés à 10-20 cm indiquent une possibilité analogue de lessivage. Le travail minimal favorise, probablement via la dégradation microbienne, une dissipation plus rapide du métolachlore. La combinaison semis direct et pulvérisation en bandes est donc celle qui, sur le sol de Frelighsburg et selon les conditions climatiques, pourrait minimiser le lessivage des herbicides étudiés. Ce choix implique, de la part du producteur, un suivi plus attentif des champs afin de ne pas augmenter l'emploi de produits phytosanitaires. Les adventices, insectes et maladies s'installent plus facilement dans les conditions qui prévalent sous cette combinaison de pratiques. Ces conclusions ne sont valables que pour le site de Frelighsburg. À Varennes, l'absence d'effet de traitement, occasionné par les conditions climatiques particulières ainsi que par le comportement hydrodynamique de ce sol argileux, ne permet pas de tirer de conclusion définitive.

Une seule étude ne peut mener à des conclusions applicables pour l'ensemble des sols québécois et pour des conditions climatiques variables d'une année à l'autre. Les résultats de Varennes et de Frelighsburg, obtenus en 1994, montrent bien la divergence des comportements des herbicides selon le type de sol. Du reste, pour un même site et sous des conditions climatiques différentes (Frelighsburg 1994 et 1995), l'effet des traitements peut différer. D'autres études sont donc nécessaires afin de pouvoir adopter une stratégie de pratiques culturales minimisant les pertes d'herbicides dans l'environnement, tout en préservant la qualité des systèmes sol-eau. Il semble bien, par ailleurs, que le comportement d'un sol ne peut se stabiliser en deux ans de pratique culturale (propriétés physiques, chimiques et biologiques). Une étude effectuée sur un plus grand nombre d'années aurait permis de vérifier avec davantage d'assurance les effets des différentes combinaisons de pratiques culturales.

6 BIBLIOGRAPHIE

Agriculture Canada (1987). *Le système canadien de classification des sols*. Seconde édition. Agriculture Canada., Publ. 1646, 170 p.

Angers, D.A., A. N'dayegamiye et D. Côté (1993). Tillage-induced differences in organic matter of particle-size fractions and microbial biomass. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57: 512-516.

Ashton, F.M. et A.S. Crafts (1981). *Mode of Action of Herbicides*. New York, John Wiley & Sons, 524 p.

Association des Fabricants d'Engrais du Québec-AFEQ (1990). Guide de fertilisation, 139 p.

Banks, P.A. et E.L. Robinson (1982). The influence of straw mulch on the soil reception and persistence of metribuzin. *Weed Sci.*, 30 (1): 164-168.

Barret, M.R. et W.M. Williams (1989). The occurrence of atrazine in groundwater as a result of agricultural use. *Proceedings of a national research conference, Virginia Water Resources Research Center, Virginia Polytechnic Institute and State University*. pp. 39-61.

Bernard, C. (1991). La conservation du sol et de l'eau à l'échelle du bassin versant. *Agrosol, Service des sols, MAPAQ*. Août, 1: 39-44.

Berryman, D. et I. Giroux, (1994). *La contamination des cours d'eau par les pesticides dans les régions de culture intensive de maïs au Québec*. Campagne d'échantillonnage de 1992 et 1993, ministère de l'Environnement et de la Faune, Direction des écosystèmes aquatiques, Envirodoq EN940594, rapport n°PES-4, 134 p.

Blevins, R.L., M.S. Smith, G.W. Thomas et W.W. Frye (1983). Influence of conservation tillage on soil properties. *J. Soil Water Conserv.*, 38 (3): 301-305.

Bouchard, D.C., T.L. Lavy et D.B. Marx (1982). Fate of metribuzin, metolachlor and fluometuron in soil. *Weed Sci.*, 30 (6): 629-632.

Buhler, D.D., J.D. Doll, R.T. Proost et M.R. Visocky (1995). Integrating mechanical weeding with reduced herbicide use in conservation tillage corn production systems. *Agronomy J.*, 87: 507-512.

Calderbank, A. (1989). The occurrence and significance of bound pesticide residues in soil. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 108: 71-103.

Calvet, R. (1989). Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Persp.*, 83: 145-147.

Chesters, G., G.V. Simsiman, J. Levy, B.J. Alhajjar, R.N. Fathulla et J.M. Harkin (1989). Environmental fate of alachlor and metolachlor. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* (G.W. Ware, ed.), pp.1-74, Vol. 110. New York, Springer-Verlag, 190 p.

Crosby, D.G. et M.Y. Li (1969). Herbicide Decomposition. *Dans: Degradation of herbicides*, (Kearney, P.C. et D.D. Kaufman, eds.), pp.321-364, Marcel Dekker, New York.

Donigian Jr., S.A. et R.F. Carsel (1987). Modeling the impact of conservation tillage practices on pesticide concentrations in ground and surface waters. *Environ. Toxicol. Chem.*, 6: 241-250.

Doran, J.W. (1980). Soil microbial and biochemical changes associated with reduced tillage. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44: 765-771.

Doucet, R., (1992). *La Science agricole climat, sols et productions végétales du Québec*. Eastman, (Éditions Berger), 699 p.

Eadie, A.G., C.J. Swanton, J.E. Shaw et G.W. Anderson (1992). Banded herbicide application and cultivation in a modified no-till corn (*Zea mays*) system. *Weed Technol.*, 6: 535-542.

Edwards, W.M., P.F. Germann et L.B. Owens (1984). Profiles of bromide and increased soil moisture after infiltration into soils with macropores. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48 (2): 237-244.

Environnement Canada (1987). *Recommandations pour la qualité des eaux au Canada*. Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement, chapitre 6.

Environnement Canada (1990). *Recommandations pour la qualité de l'eau pour l'atrazine au Canada. Étude No 168, Série scientifique*. Direction générale des eaux intérieures, Direction de la qualité des eaux, Ottawa, Ontario, 101 p.

Environnement Canada (1991). *L'état de l'environnement au Canada*. Groupe Communication Canada, Ottawa, chapitres 5 et 9.

Erickson, L.E. et K.H. Lee (1989). Degradation of atrazine and related s-triazines. *Crit. Rev. Environ. Contr.*, 19: 1-14.

Fawcett, R.S. (1987). The Effects of Conservation Tillage Practices on Pesticide Volatilization and Degradation. *Dans: Effects of Conservation Tillage on Groundwater Quality: Nitrates and Pesticides*. (Logan T.J., J.M. Davidson, J.L. Baker et M.R. Overcash, eds). pp. 19-30. Chelsea, Michigan, Lewis Publishers. 292 p.

Fawcett, R.S., B.R. Christensen et D.P. Thierney (1994). The impact of conservation tillage on pesticide runoff into surface water: A review and analys. *J. Soil Water conserv.*, 49 (2):126-135.

- Foy, C.L. et H. Hiranpradit (1989). Movement of Atrazine by Water from Application Sites in Conventional and No-Tillage Corn Production. *Dans: Pesticides in Terrestrial and Aquatic Environments*. (D.L., Weigmann, ed.), pp.355-377, Virginia, 11-12 may.
- Giroux, I. (1993). *Impact de l'agriculture sur la qualité de l'eau: Contamination de l'eau souterraine et des eaux de surface par les pesticides*. Ministère de l'Environnement du Québec, Direction du milieu agricole et du contrôle des pesticides, 6 p.
- Gish, T.J., A.R. Isensee, C.S. Helling et M. Mojasevic (1991a). Preferential movement of atrazine and cyanazine under field conditions. *Trans. ASAE*, 34: 1699-1705.
- Gish, T.J., A.R. Isensee, R.G. Nash et C.S. Helling (1991b). Impact of pesticides on shallow groundwater quality. *Trans. ASAE*, 34: 1745-1753.
- Glenn, S. et J.S. Angle (1987). Atrazine and simazine in runoff from conventional and no-till corn watersheds. *Agr. Ecosyst. Environ.*, 18: 273-280.
- Glotfelty D.E. (1987). The Effects of Conservation Tillage Practices on Pesticide Volatilization and Degradation. *Dans: Effects of Conservation Tillage on Groundwater Quality: Nitrates and Pesticides*. (Logan T.J., J.M. Davidson, J.L. Baker et M.R. Overcash, éd). pp. 169-177. Chelsea, Michigan, Lewis Publishers. 292 p.
- Goodman, B.A., M.J. Allison, K.J. Oparka et J.R. Hillman (1992). Xenobiotics: their activity and mobility in plants and soils. *J. Sci. Food Agric.*, 59 (1): 1-20.
- Green, R.E. et S.W. Karickhoff (1990). Sorption Estimates for Modeling. *Dans: Pesticides in the soil environment: Processes, impacts and modeling*. (Cheng, H.H., G.W. Bailey, R.E. Green et W.F. Spencer, eds.), pp 79-102, Madison, Wisconsin, Soil Sci. Soc. Amer., 530 p.
- Hall, J.K., M. Pawlus et E.R. Higgins (1972). Losses of atrazine in runoff water and soil sediment. *J. Environ. Qual.*, 1: 172-176.
- Hart, H et J.M.Conia (1987). *Introduction à la chimie organique*. Paris, InterEditions, 566 p.
- Helling, C.S. (1987). Effect of Conservation Tillage on Pesticide. *Dans: Effects of Conservation Tillage on Groundwater Quality: Nitrates and Pesticides*. (Logan T.J., J.M. Davidson, J.L. Baker et M.R. Overcash, eds). pp. 179-187. Chelsea, Michigan, Lewis Publishers. 292 p.
- Hinkle, K.M. (1983). Problems with conservation tillage. *J. Soil Water Conser.*, 38 (3): 201-206.
- Isensee, A.R., R.G. Nash et C.S. Helling (1990). Effect of conventional vs. no-tillage on pesticide leaching to shallow groundwater. *J. Environ. Qual.*, 19: 434-440.

Isensee, A.R. et A.M. Sadeghi (1993). Impact of tillage practice on runoff and pesticide transport. *J. Soil Water Conserv.*, 48 (6): 523-527.

Isensee, A.R. et A. Sadeghi (1994). Effects of tillage and rainfall on atrazine residue levels in soil. *Weed Sci.*, 42 (3): 462-467.

Kenimer, A.L., S. Mostaghimi, R.W. Young, T.A. Dillaha et V.O. Shanholtz (1987). Effects of residue cover on pesticide losses from conventional and no-tillage systems. *Trans ASAE*, 30 (4): 953-959.

Kozak, J., J.B. Webber et T.J. Sheets (1983). Adsorption of Prometryn and Metolachlor by Selected Soil Organic Matter Fractions. *Soil Science*, 136 (2): 94-100.

Lafrance, P., O. Banton et F. Bernard Inc. (1995a). *Évaluation environnementale des pratiques culturales sur le maïs pour la production des pertes d'herbicides*, INRS-Eau, Rapport d'étape FRDTE No. 5 présenté à la Direction de la recherche et des technologies environnementales, ministère de l'Environnement du Québec, 117 p.

Lafrance, P., O. Banton et F. Bernard Inc. (1995b). *Évaluation environnementale des pratiques culturales sur le maïs pour la production des pertes d'herbicides*, INRS-Eau, Rapport d'étape FRDTE No. 6 présenté à la Direction de la recherche et des technologies environnementales, ministère de l'Environnement du Québec, 190 p.

Lafrance, P., O. Banton et F. Bernard Inc. (1996). *Évaluation environnementale des pratiques culturales sur le maïs pour la production des pertes d'herbicides*, INRS-Eau, Rapport Final FRDTE No. 7 présenté à la Direction de la recherche et des technologies environnementales, ministère de l'Environnement du Québec. (À paraître).

Lazowski, E.J. et J.K. Hall (1991). Triazine herbicide residues in corn production systems: effects of tillage, application rate and liming on persistence. *Soil Tillage Res.*, 21: 133-145.

LeBaron, H.M. (1970). Ways and means to influence the activity and the persistence of triazine herbicides in soils. *Residue Rev.*, 32: 311.

LeBaron, H.M., J.E. McFarland et B.J. Simoneaux (1988). Metolachlor. *Dans: Herbicides: Chemistry, Degradation and Mode of Action*. (P.C. Kearny et D.D. Kaufman, eds.), pp.335-382, Vol. 3. Marcel Dekker Inc., N.Y. 403 p.

Leroux, G.D. et A. Vanasse (1995). Le devenir des herbicides dans l'environnement. *Dans: Colloque sur le maïs-grain*, Conseil des productions végétales du Québec inc. pp.135-150. Saint-Hyacinthe, 29 et 30 novembre.

Levanon, D., E.E. Codling, J.J. Meisinger et J.L. Starr (1993). Mobility of agrochemicals through soil from two tillage systems. *J. Environ. Qual.*, 22: 155-161.

- Linn, D.M. et J.W. Doran (1984). Aerobic and anaerobic microbial populations in no-till and plowed soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48: 794-799.
- Mannering, J.V. et C.R. Fenster (1983). What is conservation tillage? *J. Soil Water conserv.*, 38: 140-143.
- Mannering, J.V., D.L. Schertz et B.A. Julian (1987). Overview of Conservation Tillage. Dans: *Effects of Conservation Tillage on Groundwater Quality: Nitrates and Pesticides*. (Logan T.J., J.M. Davidson, J.L. Baker et M.R. Overcash, eds). pp. 3-18. Chelsea, Michigan, Lewis Publishers. 292 p.
- Masse, L., N.K. Patni, S. Clegg et P. Jui (1992). Tillage Effect on Groundwater Quality. Dans: *1992 International winter meeting sponsored by The American Society of Agricultural Engineers*. Nashville, Tennessee, 15-18 décembre. Michigan: American Society of Agricultural Engineers.
- Masse, L., S.O. Prasher, S.U. Khan, D.S. Arjoon et S. Barrington (1994). Leaching of metolachlor, atrazine, and atrazine metabolites into groundwater. *Trans. ASAE*, 37 (3): 801-806.
- Ministère de l'Agriculture, de l'Alimentation et des Affaires Rurales de l'Ontario-MAAARO (1996). *Guide de lutte contre les mauvaises herbes*. Agdex 641, 264 p.
- Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec-MAPAQ (1991). *Mauvaises herbes répression*. Conseil des Productions Végétales du Québec, Agdex 640, 188 p.
- Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec-MAPAQ (1986). *La dégradation des sols au Québec: Causes, effets, prévention et correction*. Bulletin technique 13, Conseil des Productions Végétales du Québec, Agdex 570, 148 p.
- Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec-MAPAQ (1994). *Grilles de référence en fertilisation*. Conseil des Productions Végétales du Québec, Agdex 540. 1994. 91 p.
- Ministère de l'Environnement du Québec (1989). *L'eau potable au Québec, Un premier bilan de sa qualité*. Direction des communications et de l'éducation, 96 p.
- Ministère de l'Environnement du Québec (1993). *État de l'environnement au Québec, 1992*. Montréal, Guérin, 560 p.
- Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec, Direction des laboratoires (1993). Procédures d'assurance et de contrôle de la qualité pour les travaux analytiques contractuels en chimie, Envirodoq EN930242, 10 p.

Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec (1995). Qualité de l'eau en milieu agricole: La culture du maïs et les pesticides, 95-3083-10, 8 p.

Montgomery, J.H. (1993). Agrochemicals Desk Reference: Environmental Data. Chelsea, Michigan, Lewis publishers. 625 p.

Mulder, T.A. et J.D. Doll (1993). Integrating reduced herbicide use with mechanical weeding in corn (*Zea mays*). *Weed Technol.*, 7: 382-388.

Musy, A. et M. Soutter (1991). *Physique du sol*. Lausanne, Presses polytechniques et universitaires romandes, (Collection gérer l'environnement), 335 p.

Pantone, D.J., K.N. Potter, H.A. Torbert et J.E. Morrison (1996). Atrazine loss in runoff from no-tillage and chisel-tillage systems on a Houston black clay soil. *J. Environ. Qual.*, 25: 572-577.

Patni, N.K., L. Masse, B.S. Clegg et P.Y. Jui (1993). Herbicide and Nitrate Loading of Tile Effluents under Conventional and No Tillage. Dans: *Conférence conjointe de la SCGC-ASCE sur le Génie Environnemental*. Montréal, Québec, 12-14 juillet.

Pennington, K.L., S.S. Harper et W.C. Koskinen (1991). Interactions of herbicides with water-soluble soil organic matter. *Weed Sci.*, 39 (4): 667-672.

Peter, C.J. et J.B. Weber (1985). Adsorption, mobility, and efficacy of alachlor and metolachlor as influenced by soil properties. *Weed Sci.*, 33 (6): 874-881.

Pikul Jr., J.L., J.F. Zuzel et R.E. Ramig (1990). Effect of tillage-induced soil macroporosity on water infiltration. *Soil Tillage Res.*, 17: 153-165.

Pionke, B.H. et G. Chesters (1973). Pesticide-sediment-water interactions. *J. Environ. Qual.*, 2 (1): 29-45.

Rhoton, F.E., R.R. Bruce, N.W. Buehring, G.B. Elkins, C.W. Langdale et D.D. Tyler (1993). Chemical and physical characteristics of four soil types under conventional and no-tillage systems. *Soil Tillage Res.*, 28: 51-61.

Sadeghi, A.M. et A.R. Isensee (1992). Effect of tillage systems and rainfall patterns on atrazine distribution in soil. *J. Environ. Qual.*, 21: 464-469.

Scow, K.M. et J. Hutson (1992). Effect of diffusion and sorption on the kinetics of biodegradation: theoretical considerations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56:119-127.

Shelton, D.R., A. Sadeghi, J.S. Karns et C.J. Hapeman (1995). Effect of wetting and drying of soil on sorption and biodegradation of atrazine. *Weed Sci.*, 43 (2): 298-305.

- Sigua, G.C., A.R. Isensee et A.M. Sadeghi (1995). Influence of tillage, antecedent moisture, and rainfall timing on atrazine transport. *Weed Sci.*, 43 (1): 134-139.
- Skipper, H.D., C.M. Gilmour et W.R. Furtick (1967). Microbial versus chemical degradation of atrazine in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 31: 653-656.
- Sorenson B.A., D.L. Wyse, W.C. Koskinen, D.D. Buhler, W.E. Lueschen et M.D. Jorgenson (1993). Formation and movement of ^{14}C -atrazine degradation products in a sandy loam soil under field conditions. *Weed Sci.*, 41 (2): 239-245.
- Sorenson B.A., W.C. Koskinen, D.D. Buhler, D.L. Wyse, W.E. Lueschen et M.D. Jorgenson (1994). Formation and movement of ^{14}C -atrazine degradation products in a clay loam soil in the field. *Weed Sci.*, 46 (4): 618-624.
- Thurman, E.M., M.T. Meyer, M.S. Mills, L.R. Zimmerman et C.A. Perry (1994). Formation and transport of deethylatrazine and deisopropylatrazine in surface water. *Environ. Sci. Technol.*, 28 (13): 2267-2277.
- Vézina, L. et M. Trudelle (1994). Les sarclages entre les rangs de maïs, avantages et inconvénients. *Le Producteur Plus*, mars 1994: 11-12.
- Waddell, J.T. et R.R. Weil (1996). Water distribution in soil under ridge-till and no-till corn. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60: 230-237.
- Wagenet, R.J. (1987). Processes Influencing Pesticide Loss with Water under Conservation Tillage. *Dans: Effects of Conservation Tillage on Groundwater Quality: Nitrates and Pesticides.* (Logan T.J., J.M. Davidson, J.L. Baker et M.R. Overcash, eds). pp. 189-202. Chelsea, Michigan, Lewis Publishers. 292 p.
- Wander, M.M., S.J. Traina, B.R. Stinner et S.E. Peters (1994). Organic and conventional management effects on biologically active soil organic matter pools. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58: 1130-1139.
- Wauchope, R.D. (1987). Effects of Conservation Tillage on Pesticide Loss with Water. *Dans: Effects of Conservation Tillage on Groundwater Quality: Nitrates and Pesticides.* (Logan T.J., J.M. Davidson, J.L. Baker et M.R. Overcash, eds). pp. 205-216. Chelsea, Michigan, Lewis Publishers. 292 p.
- Weed, D.A.J., R.S. Kanwar, D.E. Stoltenberg et R.L. Pfeiffer (1995). Dissipation and distribution of herbicides in the soil profile. *J. Environ. Qual.*, 24: 68-79
- Wendt, R.C. et R.E. Burwell (1985). Runoff and soil losses for conventional, reduced, and no-till corn. *J. Soil Water Conserv.*, 40 (5): 450-454.
- Wienhold, B.J. et T.J. Gish (1994). Effect of formulation and tillage practice on volatilization of atrazine and alachlor. *J. Environ. Qual.*, 23: 292-298.

Wietersen, R.C., T.C. Daniel, K.J. Fermanich, B.D. Girard, K. McSweeney et B. Lowery (1993). Atrazine, alachlor, and metolachlor mobility through two sandy Wisconsin soils. *J. Environ. Qual.*, 22: 811-818.

Yaron, B., Z. Gerstl et W.F. Spencer (1985). Behavior of Herbicides in Irrigated Soils. Dans: *Advances in Soil Science*. (B.A. Stewart, ed.), pp 121-195, Vol. 3, Springer-Verlag New York Inc., New York., 217 p.

ANNEXE A

Méthodologie détaillée

A.1 Sites expérimentaux

Des analyses de sol ont été réalisées avant l'installation des sites, ceci selon les techniques standard reconnues au laboratoire de Rock Forest du MAPAQ. Les analyses démontrent que ces sols sont, selon la grille de référence en fertilisation du CPVQ (1994) pour la culture du maïs-grain, moyens à bons en phosphore (P) et riches à excessivement riches en potassium (K). Le site de Varennes se rapproche du pH optimal pour le maïs-grain (6,5), alors que le site de Frelighsburg a tendance à être trop acide pour cette culture. Le tableau A.1 montre les caractéristiques physico-chimiques de la couche de surface des deux sites.

Tableau A.1 Caractéristiques physico-chimiques des échantillons de sol sur les deux sites expérimentaux (cinq points de prélèvement, nos 1 à 5)

Paramètres	Varennes					Frelighsburg				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
pH-eau	6,7	6,8	6,6	7,5	7,1	5,2	5,6	5,3	5,4	5,8
pH-tampon	--	--	--	--	--	5,9	6,2	6,0	6,0	6,2
M.O. % ¹	5,4	8,0	3,9	3,2	4,0	6,6	6,5	5,7	6,5	5,3
P (kg ha ⁻¹)	117	152	126	94	102	143	140	92	103	94
K (kg ha ⁻¹)	710	734	742	1031	776	377	254	250	212	157
Ca (kg ha ⁻¹)	6628	7916	5223	12269	8455	1370	2388	1431	1814	2192
Mg (kg ha ⁻¹)	1176	1315	972	1288	1274	65	51	37	58	64
CEC ²	25,4	28,8	21,5	38,8	29,9	18,1	17,5	17,1	18,0	17,0
Al (mg kg ⁻¹)	1093	1066	1045	882	989	1636	1515	1636	1437	1596
Granulométrie										
Sable %	4	8	7	9	10	ND ³	ND	27	29	35
Limon %	21	26	27	27	28	ND	ND	47	47	45
Argile %	75	66	66	64	62	ND	ND	26	24	20

1 M.O. : Matière organique

2 CEC : Capacité d'échange cationique (meq/100 g de sol)

3 ND : Données non disponibles

À Varennes (1994), la semence de maïs-grain est un hybride NK (0565) de la compagnie Northrup King alors qu'à Frelighsburg (1994 et 1995), les hybrides de maïs-grain utilisés sont respectivement le K1111 et le 299 de la compagnie Pride. Dans tous les cas, au moment du semis, un engrais de démarrage a été appliqué en bandes. Pour Varennes, l'engrais, 13-34-13, de type granulaire, est appliqué au taux de 336 kg ha⁻¹. À Frelighsburg (1994 et 1995), l'engrais liquide (9-8-19) est appliqué à un taux de 78 L ha⁻¹. En postlevée, un complément minéral azoté (Varennes: 27,5-0-0 et Frelighsburg: 32-0-0) a été apporté en bandes à un taux de 478 kg ha⁻¹ (type granulaire) et 278 L ha⁻¹ (forme liquide) respectivement. À Varennes, ce complément minéral a été appliqué le 24 juin alors qu'à Frelighsburg, cette fertilisation a eu lieu le 25 juin et le 7 juillet pour les années 1994 et 1995 respectivement. De plus, deux fertilisations supplémentaires ont eu lieu à Frelighsburg le 7 juillet 1995: engrais liquide (9-18-9) appliqué à un taux de 18 L ha⁻¹ et engrais organique liquide (base de poissons) appliqué en bandes à un taux de 2 L ha⁻¹.

A.2 Techniques analytiques

A.2.1 Prélèvement de sol

Les échantillons de sol sont prélevés à la tarière. L'échantillonnage de sol, aux profondeurs 0-10 cm et 10-20 cm, se fait sur deux rangs choisis aléatoirement. Pour chacun de ces rangs, un échantillon est prélevé sur le rang, un second à 25 cm à côté du rang et un dernier échantillon à 50 cm du rang. Pour la pulvérisation d'herbicides en bandes, cette manière d'échantillonner représente bien la répartition des herbicides sur toute la parcelle. Lorsque les herbicides sont pulvérisés en bandes, un sous-échantillon sur un échantillon composite de trois contient des herbicides (pour un rang), on devrait donc retrouver sur les échantillons des parcelles pulvérisées en bandes le tiers de la concentration en herbicides des échantillons des parcelles pulvérisées en surface totale. Pour une même profondeur, l'ensemble de ces sous-échantillons est homogénéisé dans un contenant d'aluminium à l'aide d'une cuillère. Ainsi, chaque échantillon est formé d'un composite de six sous-échantillons. Pour le transport, les échantillons sont conservés dans des bocaux de plastique sous glace à

l'intérieur d'une glacière. Arrivé au laboratoire, les échantillons sont mis à sécher à l'air ambiant.

A.2.2 Contenu en eau

Après le broyage et le tamisage des échantillons, le contenu en eau de l'échantillon à entreposer (congélation à -20°C pour extraction ultérieure des herbicides) doit être déterminé. Pour ce faire, une assiette (P_A) ainsi que son contenu de sol ($P_{A + \text{HUMIDE}}$) sont pesés puis déposés à l'étuve à 105°C . Après une période de 24 heures, l'assiette et son contenu sont retirés de l'étuve et pesés immédiatement ($P_{A + \text{SEC}}$). Le contenu en eau est exprimé sur la base du poids sec selon la relation:

$$\text{Contenu en eau (\%)} = \frac{[(P_{A + \text{HUMIDE}}) - (P_{A + \text{SEC}})] \times 100}{(P_{A + \text{SEC}}) - P_A}$$

A.2.3 Extraction et dosage des composés herbicides

Les échantillons à extraire sont d'abord décongelés à la température de la pièce. Si l'échantillon est un échantillon expérimental, un échantillon de contrôle, un échantillon fortifié ou un duplicata, on pèse $(1,0 + \text{Contenu en eau}) \times 7,00$ g de l'échantillon de sol, ce qui équivaut à 7,00 g de sol sec. Ce sol est déposé dans un tube à centrifugation en verre de 50 mL avec un bouchon en Teflon. Trente grammes de sulfate de sodium (Na_2SO_4) est ajouté à tous les échantillons pour permettre un bon séchage du sol. Avec une seringue GasTight, 500 μL d'une solution étalon d'extraction est transvasée dans le tube de 50 mL. Cette solution étalon d'extraction contient 30 μL de propoxure par mL d'acétate d'éthyle. L'extraction peut alors débuter par l'ajout de 30 mL d'acétate d'éthyle dans le tube de 50 mL. Durant une heure, le tube est agité à l'aide d'un agitateur translationnel (Eberbach), la vitesse de l'appareil est réglée de manière qu'il y ait un bon contact entre le sol et le solvant. Par la suite, le contenu du tube est centrifugé à 2 000 rpm puis le surnageant est transvasé minutieusement, de manière à éviter le transfert de particules de sol, dans un ballon de verre de 125 mL. L'échantillon de sol est soumis à une seconde extraction identique à la première étape d'extraction.

L'extrait contenu dans le ballon de verre est ensuite concentré jusqu'à environ 5 mL à l'aide d'un évaporateur rotatif Buchi. L'extrait concentré est ensuite transféré dans un ballon à évaporation de 25 mL. Après quelques rinçages du ballon de verre de 125 mL, le contenu du second ballon à évaporation (extrait concentré et solvant de rinçage) est évaporé jusqu'à environ 1 mL avec l'évaporateur rotatif Buchi. L'extrait concentré est déposé dans une fiole jaugée de 5 mL, la solution étalon d'injection (500 µL) est ajoutée à l'aide d'une seringue GasTight et le volume de la fiole est complété à 5 mL avec de l'acétate d'éthyle. La solution étalon d'injection contient 10 µg d'amétryne par mL d'acétate d'éthyle. Une partie du contenu de la fiole peut alors être transvasée dans un vial GC de 2 mL puis être entreposée à -20 °C en attente du dosage. Il est à noter que cette procédure de concentration de l'extrait a été utilisée pour toutes les séries d'échantillons sauf pour les jours 1 et 5 suivant l'épandage d'herbicides à Varennes et à Frelighsburg (1994). Le changement de protocole a été requis par suite de la concentration trop faible de l'extrait final. À ce moment, une seule évaporation avait lieu et le volume de l'extrait final était concentré dans un tube de centrifugation conique en verre de 15 mL et complété avec de l'acétate d'éthyle jusqu'à 14 mL. La solution étalon d'injection a aussi été changée. En 1994, la solution injectée contenait 60 µL de méthyle paraoxon par mL d'acétate d'éthyle.

Le dosage des extraits de sol a été effectué à l'aide d'un chromatographe Varian 3 400 équipé d'un échantillonneur automatique. La séparation des composés se fait à l'aide d'une colonne DB5 de 30 m x 0,25 mm D.I. avec un film de 0,25 µm d'épaisseur (J & W Scientific). Une seconde colonne, DB1701, de 30 m x 0,25 mm D.I. avec un film de 0,25 µm (J & W Scientific) d'épaisseur sert à la confirmation de l'identité des composés. Le gaz vecteur est l'hélium.

Pour la séparation des composés, la programmation de température de l'injecteur est la suivante: 150°C, 0,03 min.; jusqu'à 280°C, à 150°C min⁻¹; 280°C pendant 15 min. La programmation de température des colonnes se décrit comme suit: 80°C pendant 2 min.; jusqu'à 150°C, à 50°C min⁻¹; jusqu'à 160°C, à 1°C min⁻¹; jusqu'à 220°C, à 6°C min⁻¹; jusqu'à 280°C, à 50°C min⁻¹; 280°C pendant 5 min. La température de détecteur pour la détection des composés est de 300°C.

Lorsque les détecteurs sont bien ajustés, les limites de détection instrumentales pour le métolachlore, l'atrazine, le DEA et le DIA sont respectivement de 0,03; 0,01; 0,02 et 0,01 $\mu\text{g mL}^{-1}$. La limite instrumentale de détection est la plus basse concentration d'un composé analysé dans le solvant (sans la matrice) que le chromatographe puisse détecter avec une fiabilité définie et qui est différente de la réponse du bruit de fond obtenu par l'instrument analytique. Les limites inférieures de la courbe de calibration pour chaque composé ont donc été établies à partir de ces données. La courbe de calibration est composée de cinq solutions étalons couvrant le domaine de calibration. La plus faible concentration de la solution étalon, 0,01 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (limite de détection instrumentale), la plus élevée, 2 $\mu\text{g mL}^{-1}$, et trois solutions de concentrations intermédiaires servent à établir la courbe de calibration. Pour le dosage, l'aire des pics des composés herbicides est mesurée. Un modèle quadratique du type $Y=ax^2 + bx + c$ est utilisé pour la courbe de calibration.

A.2.4 Contrôle de la qualité du dosage des herbicides

Tableau A.2 Concentrations en herbicides ($\mu\text{g/mL}$) des solutions étalons servant à l'établissement des courbes de calibration pour les années 1994 et 1995. Pour l'année 1994, la première ligne de chaque niveau réfère aux premières injections (étalon d'injection: méthyle paraoxon) alors que la seconde réfère à celles effectuées avec l'étalon d'injection amétryne

Année	Niveau ^a	Composés			
		Métolachlore	Atrazine	DEA	DIA
1994	1	0,127	0,047	0,054	0,051
		0,127	0,014	0,016	0,015
	2	0,255	0,187	0,214	0,206
		0,255	0,047	0,054	0,051
	3	0,510	0,466	0,536	0,514
		0,510	0,140	0,161	0,154
	4	1,019	0,933	1,072	1,029
		1,019	0,466	0,536	0,514
	5	2,548	2,332	2,679	2,572
		2,548	0,232	2,679	2,572
1995	1	0,124	0,024	0,025	0,026
	2	0,249	0,049	0,051	0,051
	3	0,498	0,146	0,079	0,085
	4	0,996	0,487	0,158	0,170
	5	1,99	0,976	0,316	0,341
	6	3,980	1,950	0,633	0,681

a Point de la courbe de calibration allant de la plus faible à la plus forte concentration

Pour le dosage, deux méthodes de contrôle de qualité sont effectuées, les échantillons de vérification et les blancs chromatographiques. L'échantillon de vérification contient des concentrations connues (ajoutées aux échantillons de sol) en métolachlore, atrazine, DEA, DIA et propoxure. Ces échantillons sont insérés parmi les autres échantillons afin de contrôler la performance du chromatographe. Un échantillon analysé sur 11 (expérimentaux et contrôles de qualité) est un échantillon de vérification. Les blancs chromatographiques, quant à eux, ne contiennent que de l'acétate d'éthyle. Contrairement aux blancs de méthode, les blancs chromatographiques n'ont pas suivi de manipulations d'extraction. Ces échantillons, insérés à tous les 24 échantillons analysés (expérimentaux et contrôles de qualité), permettent de déceler une contamination causée par le système chromatographique.

De plus, à chaque groupe de 18 échantillons de sol (soit 18 parcelles) ayant été échantillonné à la même date, à la même profondeur et sur le même site, quatre échantillons de contrôle de qualité sont ajoutés: un blanc de méthode, un échantillon de contrôle, un duplicata et un échantillon fortifié.

A.2.4.1 Blancs de méthode

Les blancs de méthode, composés d'acétate d'éthyle (solvant d'extraction), suivent les mêmes procédures d'extraction que les échantillons de sol. Ils permettent de détecter d'éventuelles contaminations inhérentes aux manipulations d'extraction et de dosage. Au site de Varennes, aucune contamination n'a été décelée (Tableau A.3a). Pour Frelighsburg 1994 et 1995, deux contaminations potentielles sont détectées (Tableau A.3b, A.3c). Toutefois, les concentrations dosées se situent sous la limite de détection et sont donc considérées comme erronées. Les concentrations en atrazine, métolachlore, DEA et DIA des blancs de méthode sont alors toutes inférieures aux seuils de détection respectifs de ces composés. Ces résultats montrent l'absence de contamination lors des expériences.

Tableau A.3 Concentrations ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec^a) de métolachlore, d'atrazine, de DEA et de DIA pour chacun des 14 blancs de méthode (BM). Pour les deux sites, un BM était analysé pour chaque groupe de 18 échantillons de sol provenant du même jour et de la même profondeur

a) Varennes 1994

Jour	Prof.	Métolachlore	Atrazine	DEA	DIA
-18	0-10	<44	<9	<9	<9
	10-20	<44	<9	<9	<9
0	0-10	<136	<50	<54	<15
	10-20	<136	<50	<54	<51
5	0-10	<136	<50	<161	<154
	10-20	<136	<50	<54	<51
10	0-10	<45	<17	<76	<36
	10-20	<45	<17	<76	<36
15	0-10	<45	<17	<19	<18
	10-20	<45	<17	<19	<18
29	0-10	<45	<17	<19	<18
	10-20	<45	<17	<19	<74
43	0-10	<45	<17	<19	<74
	10-20	<45	<17	<19	<74

b) Frelighsburg 1994

Jour	Prof.	Métolachlore	Atrazine	DEA	DIA
-2	0-10	<44	<9	<9	<9
	10-20	14,3 ^b	<9	<9	<9
0	0-10	<136	<50	<54	<51
	10-20	<136	<50	<161	<514
5	0-10	<136	<50	<161	<154
	10-20	<136	<50	<161	<206
10	0-10	<45	<17	<76	<74
	10-20	<45	<17	<76	<74
15	0-10	<45	<17	<19	<74
	10-20	<45	<17	<19	<74
28	0-10	<45	<17	<19	<36
	10-20	<45	<17	<19	<74
43	0-10	<45	<17	<19	<74
	10-20	<45	<17	<19	<74

c) Frelighsburg 1995

Jour	Prof.	Métolachlore	Atrazine	DEA	DIA
-1	0-10	<44	<9	<9	<9
	10-20	<44	<9	<9	<9
0	0-10	<44	6,4 ^c	<9	<9
	10-20	<44	<9	<9	<9
4	0-10	<44	<9	<9	<9
	10-20	<44	<9	<9	<9
8	0-10	<44	<9	<9	<9
	10-20	<44	<9	<9	<9
14	0-10	<44	<9	<9	<9
	10-20	<44	<9	<9	<9
26	0-10	<44	<9	<18	<60
	10-20	<44	<9	<18	<60
40	0-10	<44	<9	<28	<60
	10-20	<44	<9	<28	<60

- a Les quantités dosées pour chaque composé sont exprimées en terme de concentration équivalente dans le sol afin de faciliter la comparaison avec les autres contrôles de qualité
- b Concentration erronée car inférieure à la limite de détection du métolachlore qui est, pour cette série d'échantillons, inférieure à 44 $\mu\text{g}/\text{kg}$
- c Concentration erronée car inférieure à la limite de détection de l'atrazine qui est, pour cette série d'échantillons, inférieure à 9 $\mu\text{g}/\text{kg}$

A.2.4.2 Échantillons de contrôle

Les échantillons de contrôle servent à estimer la justesse et la répétabilité de la méthode. Ils sont tous fabriqués avec le même sol correspondant au groupe des 18 échantillons mais prélevé avant l'épandage des herbicides (ex.: jours -18, Varennes 1994). Environ 6 mL de la solution de contrôle est ajoutée au sol. En 1994, la solution de contrôle contenait: 957 ng mL⁻¹ de métolachlore, 951 ng mL⁻¹ d'atrazine, 551 ng mL⁻¹ de DEA et 495 ng mL⁻¹ de DIA. En 1995, les ajouts, toujours de 6 ml, étaient de: 991 ng mL⁻¹ de métolachlore, 954 ng mL⁻¹ d'atrazine, 551 ng mL⁻¹ de DEA et 495 ng mL⁻¹ de DIA. Ces ajouts sont présentés en µg kg⁻¹ au tableau A.4. Les résultats obtenus, pour chacun des 41 échantillons de contrôle (7 échantillons par site x 2 profondeurs x 3 sites) - 1: valeur manquante, sont présentés au tableau A.5 sous forme d'écarts relatifs à la valeur réelle (écart relatif = ((D-R) / R) x 100) où D est la concentration obtenue et R la concentration réelle ajoutée). La Direction des laboratoires du MEFQ (1993) considère que l'analyse d'un composé organique est un échec si l'écart relatif à la valeur réelle excède +30% ou -30%. En tenant compte de ce critère, on conclue que:

Varennes 1994

- Les écarts relatifs sont acceptables pour les composés-parents de tous les échantillons de contrôle sauf pour celui du métolachlore au jour 0 (10-20 cm). Toutefois, l'écart relatif pour cet échantillon (-32%) est voisin du critère d'acceptabilité (-30%). Pour cette série d'échantillons (jour 0, profondeur 10-20 cm), ce résultat est sans conséquence particulière puisque les concentrations obtenues en métolachlore sont les concentrations résiduelles provenant de l'application de l'année précédente.
- Les écarts relatifs pour le DEA (50%) et le DIA (81%) au jour 0 (10-20 cm) sont inacceptables. Les résultats de concentrations pour cette série d'échantillons sont alors surévalués. Puisque les concentrations dans le sol en DEA et en DIA des parcelles expérimentales sont sous la limite de détection, les concentrations n'ont pas été ajustées en fonction de ces rendements.

Frelighsburg 1994

- Pour l'ensemble des composés, les écarts relatifs à la valeur réelle sont en-deçà des critères d'acceptabilité. L'analyse est donc acceptable. Les écarts relatifs du DIA des échantillons de contrôle des séries 10-20 cm (jour 5 et 43) sont respectivement de -57 et -37%. La concentration du DIA pour ces séries d'échantillons tend à être sous-estimée. Puisque les concentrations dans le sol en DIA des parcelles expérimentales sont sous la limite de détection, les concentrations n'ont pas été ajustées en fonction de ces rendements.

Frelighsburg 1995

- Les écarts relatifs à la valeur réelle des composés se situent tous dans le critère d'acceptabilité. Les concentrations des composés dans le sol pour cette année sont donc toutes quantifiées avec justesse.

Tableau A.4 Concentrations ajoutées ($\mu\text{g}/\text{kg}$) d'atrazine, de métolachlore, de DEA et de DIA pour chacun des 14 échantillons de contrôle (EC). Pour chacun des deux sites, un EC était analysé pour chaque groupe de 18 échantillons de sol provenant du même jour et de la même profondeur

a) Varennes 1994

Jour	Prof.	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			
		A ^a	M ^b	DEA	DIA
-18	0-10	814	850	471	421
	10-20	818	849	472	424
0	0-10	760	760	440	420
	10-20	820	820	480	420
5	0-10	820	820	480	420
	10-20	820	820	420	420
10	0-10	814	814	471	421
	10-20	814	814	471	421
15	0-10	814	814	471	421
	10-20	814	814	471	421
29	0-10	814	814	471	421
	10-20	814	814	471	421
43	0-10	814	814	471	421
	10-20 ^c				

b) Frelighsburg 1994 et 1995

Frelighsburg 1994						Frelighsburg 1995					
Jour	Prof.	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{kg}$)				Jour	Prof.	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			
		A ^a	M ^b	DEA	DIA			A ^a	M ^b	DEA	DIA
-2	0-10	821	850	421	471	-1	0-10	818	849	472	424
	10-20	818	850	421	471		10-20	818	849	472	424
0	0-10	820	820	480	420	0	0-10	818	849	472	424
	10-20	820	820	480	420		10-20	818	849	472	424
5	0-10	820	820	480	420	4	0-10	818	849	472	424
	10-20	820	820	480	420		10-20	818	849	472	424
10	0-10	814	814	471	421	8	0-10	818	849	472	424
	10-20	814	814	471	421		10-20	818	849	472	424
15	0-10	814	814	471	421	14	0-10	818	849	472	424
	10-20	814	814	471	421		10-20	545	566	315	283
28	0-10	814	814	392	351	26	0-10	545	566	315	283
	10-20	814	814	421	421		10-20	545	566	315	283
43	0-10	814	814	471	421	40	0-10	136	141	79	71
	10-20	271	271	157	136		10-20	136	141	79	71

a Atrazine

b Métolachlore

c Aucun échantillon de contrôle effectué pour cette série d'échantillons

Tableau A.5 Écarts relatifs (%) à la valeur réelle pour les composés herbicides de chacun des 14 échantillons de contrôle (EC). Pour chacun des deux sites, un EC était analysé pour chaque groupe de 18 échantillons de sol provenant du même jour et de la même profondeur

a) Varennes 1994

Jour	Prof.	Composés (Écarts relatifs à la valeur réelle, %)			
		A ^a	M ^b	DEA	DIA
-18	0-10	-11	1	-12	-7
	10-20	-10	-22	-26	1
0	0-10	-8	-3	-9	-20
	10-20	-17	-32	50	81
5	0-10	2	5	-4	-5
	10-20	-12	-5	-10	-29
10	0-10	-3	-5	-18	10
	10-20	-12	-17	-26	-15
15	0-10	-10	-18	-17	-10
	10-20	-16	-15	2	-15
29	0-10	-19	-8	-6	-14
	10-20	-12	0	-17	-3
43	0-10	-17	-8	-29	-14
	10-20 ^c				

b) Frelighsburg 1994 et 1995

Frelighsburg 1994						Frelighsburg 1995					
Jour	Prof.	Composés (Écarts relatifs à la valeur réelle, %)				Jour	Prof.	Composés (Écarts relatifs à la valeur réelle, %)			
		A ^a	M ^b	DEA	DIA			A ^a	M ^b	DEA	DIA
-2	0-10	-12	23	-8	-18	-1	0-10	-14	-3	-29	-22
	10-20	-14	1	-12	-29		10-20	-2	10	-21	-12
0	0-10	2	2	-25	-24	0	0-10	-9	4	-27	-21
	10-20	0	5	-17	0		10-20	-1	11	-19	-8
5	0-10	-7	-2	-13	-14	4	0-10	-1	13	-20	-8
	10-20	-12	-7	-8	-57		10-20	-6	11	-21	-12
10	0-10	0	-6	-18	5	8	0-10	1	14	-18	-10
	10-20	-16	-20	-24	-22		10-20	-14	-5	-29	-16
15	0-10	-11	-15	-24	-19	14	0-10	-8	14	-21	-10
	10-20	4	-3	6	7		10-20	-13	-3	-26	-20
28	0-10	-10	-4	-11	4	26	0-10	-9	5	-15	-11
	10-20	-7	0	-19	-19		10-20	-4	5	-24	16
43	0-10	-18	-5	-21	-2	40	0-10	-7	20	-17	-26
	10-20	-10	-13	-27	-37		10-20	-7	22	-15	-22

a Atrazine

b Métolachlore

c Aucun échantillon de contrôle effectué pour cette série d'échantillons

Les échantillons de contrôle permettent aussi d'évaluer la précision des résultats et la répétabilité de la méthode analytique. L'écart type des concentrations est déterminé à partir du plus grand nombre d'un même ajout (concentration) pour un composé donné. Dans l'hypothèse où la population des concentrations mesurées suit une loi normale et que σ est un bon estimateur de l'écart type de cette population, il est justifiable d'affirmer la précision à $\pm 1,96\sigma$ puisque 95% des valeurs de la population sont comprises dans l'intervalle $[m - 1,96\sigma, m + 1,96\sigma]$ où m est la moyenne de la population. Par conséquent, le double de cet écart-type, divisé par la concentration ajoutée, estime la précision de la mesure. Le tableau A.6 indique la précision des mesures pour chacun des composés à chacun des sites. Tous les résultats présentés dans ce chapitre sont affectés par ces indices de précision.

Tableau A.6 Précision (%) des concentrations en composés obtenus à chaque site et pour chaque année

Sites	Composés			
	Atrazine	Métolachlore	DEA	DIA
Varenes 1994	$\pm 10^a$	± 13	± 20	± 17
Frelighsburg 1994	± 16	± 14	± 7	± 20
Frelighsburg 1995	± 11	± 14	± 9	± 11

a $(2 \times \text{écart type} / \{\text{ajout}\}) \times 100$

L'écart type des concentrations des échantillons de contrôle permet d'établir la répétabilité de la méthode. La répétabilité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels obtenus sur le même échantillon soumis à l'extraction dans le même laboratoire, et dont, comme dans ce cas-ci, la date de l'analyse est différent [MEFQ 1993]. Calculée à partir du plus grand nombre de mêmes déterminations et pour un niveau de confiance de 95%, la répétabilité de la méthode, pour les composés et à une concentration donnée, est indiquée au tableau A.7. La première ligne de chaque site représente l'écart type de la concentration; la seconde, la concentration du composé ($\mu\text{g kg}^{-1}$) et la dernière, la répétabilité ($\mu\text{g kg}^{-1}$) pour la concentration donnée.

Tableau A.7 Répétabilité de la méthode pour une concentration donnée en composé et pour chacun des sites

Sites	Composés			
	Atrazine	Métolachlore	DEA	DIA
Varenes 1994	41 ^a	53	46	36
	814 ^b	814	471	421
	[686] ^c	[695]	[370]	[362]
Frelighsburg 1994	67	58	27	82
	814	814	471	421
	[698]	[710]	[362]	[303]
Frelighsburg 1995	46	61	21	23
	818	849	472	424
	[740]	[876]	[352]	[353]

a Écart type de la concentration

b Concentration de composé ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

c Répétabilité ($\mu\text{g kg}^{-1}$) = moyenne arithmétique $\pm ((t S_{(n)}) / n)$ où t = variable de la distribution de Student au niveau de confiance de 95% pour N-1 degrés de liberté; S = écart-type, et; n = nombre de données sur lesquelles s'appuient les calculs

A.2.4.3 Échantillons analysés à deux reprises (duplicata)

L'analyse d'un échantillon en duplicata permet d'estimer la précision et la validité de la méthode analytique. Les concentrations en composés obtenues lors de la première analyse (C1) et lors de la deuxième analyse (C2) apparaissent au tableau A.8.

Tableau A.8 Concentrations ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) d'atrazine, de métolachlore, de DEA et de DIA obtenues pour chacun des 14 échantillons de sol analysés à deux reprises, lors de la première analyse (C1) et de la deuxième analyse (C2) des échantillons de sol de Varennes 1994 et de Frelighsburg 1994 et 1995

a) Varennes 1994

Jour	Prof.	Atrazine		Métolachlore		DEA		DIA	
		C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
-18	0-10	<9	<9	<44	<44	<9	<9	<9	<9
	10-20	<9	<9	<44	<44	<9	<9	<9	<9
0	0-10	220	180	420	380	<54	<54	<15	<15
	10-20	<50	<50	<136	<136	<54	<54	<51	<51
5	0-10	160	180	180	180	<161	<161	<154	<154
	10-20	80	60	80	80	<54	<54	<51	<51
10	0-10	<17	<17	86	71	<76	<76	<36	<36
	10-20	29	29	<45	<45	<76	<76	<36	<36
15	0-10	57	71	114	114	<19	<19	<18	<18
	10-20	21	29	<45	<45	<19	<19	150	157
29	0-10	50	57	100	100	<19	<19	<18	<18
	10-20	<17	<17	<45	<45	<19	<19	<74	<74
43	0-10	57	57	57	57	<19	<19	<74	<74
	10-20	36	36	<45	<45	<19	<19	<74	<74

b) Frelighsburg 1994

Jour	Prof.	Atrazine		Métolachlore		DEA		DIA	
		C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
-2	0-10	<9	<9	<44	<44	<9	<9	<9	<9
	10-20	<9	<9	<44	<44	<9	<9	<9	<9
0	0-10	643	686	1264	1521	<54	<54	<51	<51
	10-20	150	129	150	171	<161	<161	<514	<514
5	0-10	300	300	385	407	<161	<161	<154	<154
	10-20	80	80	<136	<136	<161	<161	<206	<206
10	0-10	314	321	364	371	<76	<76	<74	<74
	10-20	<17	<17	<45	<45	<76	<76	<74	<74
15	0-10	100	107	136	143	<19	<19	<74	<74
	10-20	21	<17	71	<45	<19	<19	<74	<74
28	0-10	136	179	193	214	29	29	36	36
	10-20	107	100	100	100	<19	<19	<74	<74
43	0-10	193	207	400	392	<19	<19	<74	<74
	10-20	<17	<17	<45	<45	<19	<19	<74	<74

b) Frelighsburg 1995

Jour	Prof.	Atrazine		Métolachlore		DEA		DIA	
		C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
-1	0-10	113	121	229	270	<9	9	<9	<9
	10-20	<9	<9	<44	<44	<9	<9	<9	<9
0	0-10	811	850	1784	1819	<9	9	<9	<9
	10-20	11	9	<44	<44	<9	<9	<9	<9
4	0-10	961	941	1596	1580	<9	<9	<9	13
	10-20	31	28	<44	<44	<9	<9	<9	<9
8	0-10	774	810	1071	1122	<9	<9	<9	<9
	10-20	58	61	<44	<44	<9	<9	<9	<9
14	0-10	572	619	539	613	25	47	<9	1
	10-20	21	21	<44	<44	<9	<9	<9	<9
26	0-10	455	439	828	764	33	29	<60	<60
	10-20	36	35	<44	<44	<18	<18	<60	<60
40	0-10	117	112	131	109	<28	<28	<60	<60
	10-20	36	35	61	51	<28	<28	<60	<60

Lors des analyses, la validité de la méthode analytique est assurée puisque les différences de concentration entre les deux échantillons ((max-min)/min) sont, à quelques exceptions près, toujours inférieures à 20% (Tableau A.9).

Tableau A.9 Différences relatives (%)^a pour les composés herbicides de chacun des 14 duplicata. Pour chacun des deux sites, un duplicata était analysé pour un échantillon de chaque groupe de 18 échantillons de sol provenant du même jour et de la même profondeur

a) Varennes 1994

Jour	Prof.	Composés (Différences relatives, %)			
		Atrazine	Métolachlore	DEA	DIA
-18	0-10	- ^b	-	-	-
	10-20	-	-	-	-
0	0-10	18	10	-	-
	10-20	-	-	-	-
5	0-10	14	-	-	-
	10-20	25	0	-	-
10	0-10	-	18	-	-
	10-20	9	-	-	-
15	0-10	29	1	-	-
	10-20	33	-	-	7
29	0-10	5	3	-	-
	10-20	-	-	-	-
43	0-10	4	7	-	-
	10-20 ^a	0	-	-	-

b) Frelighsburg 1994 et 1995

Frelighsburg 1994						Frelighsburg 1995					
Jour	Prof.	Composés (Différences relatives, %)				Jour	Prof.	Composés (Différences relatives, %)			
		A ^c	M ^d	DEA	DIA			A ^c	M ^d	DEA	DIA
-2	0-10	-	-	-	- ^c	-1	0-10	7	18	-	-
	10-20	-	-	-	-		10-20	-	-	-	-
0	0-10	9	22	-	-	0	0-10	5	2	-	-
	10-20	15	19	-	-		10-20	17	-	-	-
5	0-10	2	6	-	-	4	0-10	2	1	-	-
	10-20	14	-	-	-		10-20	10	-	-	-
10	0-10	2	1	-	-	8	0-10	5	5	-	-
	10-20	-	-	-	-		10-20	5	-	-	-
15	0-10	10	6	-	-	14	0-10	8	14	87	-
	10-20	-	-	-	-		10-20	0	-	-	-
28	0-10	27	13	0	0	26	0-10	4	8	11	-
	10-20	7	2	-	-		10-20	5	-	-	-
43	0-10	6	2	-	-	40	0-10	4	21	-	-
	10-20	-	-	-	-		10-20	2	20	-	-

a ((concentration max. - concentration min.) / concentration min.)

b "-" signifie aucune différence calculée car les concentrations sont sous la limite de détection

c Atrazine

d Métolachlore

La figure A.1 illustre, pour les différents sites et années d'étude, la relation entre l'écart des concentrations obtenues sur les duplicata et la concentration moyenne de ces deux déterminations. Les observations sur l'axe des ordonnées inférieures à la valeur -2 correspondent à des échantillons pour lesquels aucun écart pour un composé n'a été observé entre les concentrations des duplicata. Dans ces cas, un faible écart fictif a été assigné afin de permettre le calcul d'une valeur logarithmique puisque la valeur logarithmique d'un écart nul s'avère impossible. Le but de cette représentation graphique des observations à écart nul est de mettre en évidence le nombre de fois où les concentrations des duplicata sont égales. En théorie, on devrait retrouver 56 déterminations sur chaque graphique (7 jours x 2 profondeurs x 4 composés): toutefois, plusieurs valeurs se situent sous la limite de détection. Ces valeurs ne sont pas affichées sur les graphiques. En considérant l'allure générale des figures, on observe les tendances suivantes:

Varenes 1994 (Figure A.1a)

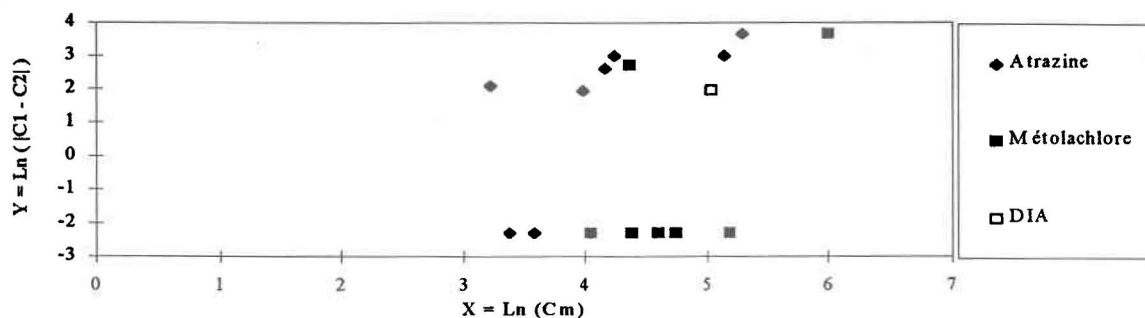
- Quelle que soit la moyenne des deux concentrations, l'écart entre les concentrations obtenues à partir des duplicata est sensiblement le même. Ce résultat indique que la précision d'extraction des composés est la même peu importe les concentrations en composés. Le DEA n'apparaît pas dans la figure car les concentrations obtenues sont toutes inférieures à la limite de détection.

Freighsburg 1994 (Figure A.1b)

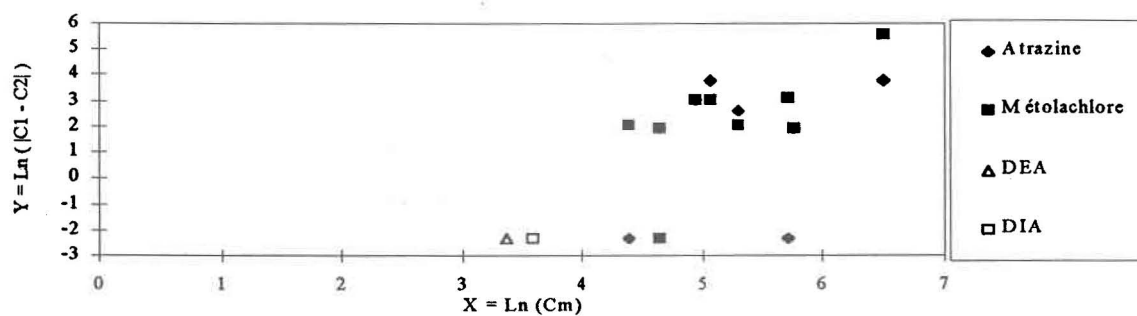
- On observe un faible accroissement de l'écart entre les concentrations en atrazine et en métolachlore obtenues lors de la première analyse (C1) et celles de la deuxième analyse (C2). Cet écart est proportionnel à la moyenne des deux concentrations (C_m). Ce résultat suppose que la précision (P), calculée à partir des échantillons de contrôle, est également proportionnelle à C_m (i.e. $P = K_1 \times C_m$, où K_1 est une constante). En d'autres mots, la précision relative (P/C_m) est constante.

Frelighsburg 1995 (Figure A.1c)

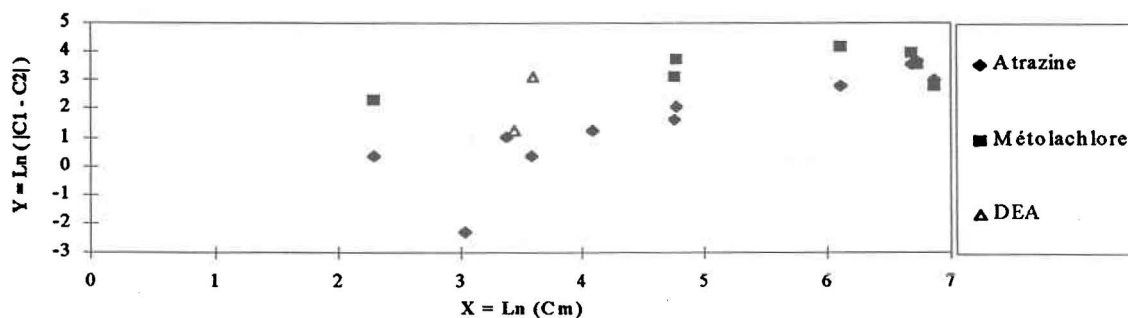
- L'écart entre les concentrations des duplicata s'accroît avec l'augmentation de la moyenne des deux concentrations (C_1 et C_2). L'explication de ce résultat est la même que pour Frelighsburg 1994. Le DIA n'apparaît pas dans la figure car les concentrations obtenues sont toutes inférieures à la limite de détection.



a) Varennes 1994



b) Frelighsburg 1994



c) Frelighsburg 1995

Figure A.1 Pour chacun des 14 échantillons analysés à deux reprises: logarithme naturel de l'écart entre les deux concentrations obtenues, $\text{Ln}(|C_1 - C_2|)$, en fonction du logarithme naturel de la moyenne des deux concentrations, $\text{Ln}(C_m)$

A.2.4.4 Échantillons fortifiés

Les échantillons fortifiés consistent en des ajouts dosés variables selon le jour d'échantillonnage et la profondeur prélevée (Tableau A.10). Ces ajouts, idéalement de même ordre de grandeur que la concentration attendue dans le sol, visent à obtenir une concentration variant de 50% à 150% de celle anticipée dans le sol.

Tableau A.10 Ajouts (exprimés en $\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol) d'atrazine, de métolachlore, de DEA et de DIA dans les échantillons fortifiés (EF). Pour chacun des deux sites, un EF était analysé pour chaque groupe de 18 échantillons de sol provenant du même jour et de la même profondeur

a) Varennes et Frelighsburg 1994

Varennes / Jour	Frelighsburg / Jour	Prof.	Ajouts ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol)			
			Atrazine	Métolachlore	DEA	DIA
-18	-2	0-10	348	757	113	122
		10-20	274	606	90	97
0	0	0-10	1035	1172	53	53
		10-20	155	351	53	54
5	5	0-10	517	659	526	534
		10-20	362	351	184	187
10	10	0-10	517	527	525	534
		10-20	362	351	184	187
15	15	0-10	414	468	447	454
		10-20	249	234	126	128
29	28	0-10	259	234	131	133
		10-20	258	293	131	133
29	28	10-20	311	351	158	161
		0-10	258	293	131	133
43	43	0-10	258	293	131	133
		10-20	207	234	107	105

b) Frelighsburg 1995

Frelighsburg / Jour	Prof.	Ajouts ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol)			
		Atrazine	Métolachlore	DEA	DIA
-1	0-10	261	600	101	101
	10-20	257	599	101	100
0	0-10	731	1199	60	60
	10-20	70	142	45	49
4	0-10	335	455	181	195
	10-20	337	343	74	80
8	0-10	337	457	183	194
	10-20	223	229	109	114
14	0-10	279	606	90	97
	10-20	280	343	109	114
26	0-10	223	229	183	194
	10-20	280	343	109	114
40	0-10	223	229	183	194
	10-20	223	229	74	80

On retrouve au tableau A.11 les concentrations en composés des échantillons de sol avant et après la fortification.

Tableau A.11 Concentrations ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) d'atrazine, de métolachlore, de DEA et de DIA obtenues pour chacun des 14 échantillons de sol fortifiés avant la fortification (C_{NF}) et après la fortification (C_F) des échantillons de sol de Varennes 1994 et de Frelighsburg 1994 et 1995

a) Varennes 1994

Jour	Prof.	Atrazine		Métolachlore		DEA		DIA	
		C_{NF}	C_F	C_{NF}	C_F	C_{NF}	C_F	C_{NF}	C_F
-18	0-10	<9	320	<44	735	<9	106	<9	109
	10-20	<9	249	<44	412	<9	67	<9	85
0	0-10	100	1073	<136	1100	<54	<54	<15	<15
	10-20	60	210	<136	480	<54	<54	<51	<51
5	0-10	80	494	<136	520	<161	442	<154	368
	10-20	<50	340	<136	348	<54	180	<51	202
10	0-10	271	695	450	919	<76	394	<36	379
	10-20	86	455	229	640	<76	173	<36	215
15	0-10	71	410	114	517	<19	380	<18	399
	10-20	<17	271	86	362	<19	125	<18	116
29	0-10	307	351	200	240	<19	50	<18	36
	10-20	36	263	79	354	<19	115	<74	138
43	0-10	129	319	229	528	43	111	<74	150
	10-20	<17	193	<45	218	<19	72	<74	<74

b) Frelighsburg 1994

Jour	Prof.	Atrazine		Métolachlore		DEA		DIA	
		C_{NF}	C_F	C_{NF}	C_F	C_{NF}	C_F	C_{NF}	C_F
-2	0-10	<9	314	114	818	<9	107	<9	95
	10-20	<9	250	<44	586	<9	93	<9	74
0	0-10	1200	2742	2500	4446	<54	<54	<51	<51
	10-20	140	301	180	626	<161	<161	<514	<514
5	0-10	340	935	440	1297	<161	542	<154	539
	10-20	80	402	<136	393	<161	313	<206	<206
10	0-10	64	545	114	646	<76	441	<74	561
	10-20	71	371	143	466	<76	167	<74	217
15	0-10	136	525	79	589	21	441	<74	422
	10-20	<14	307	<45	325	<19	121	<74	141
28	0-10	186	217	171	211	<19	<19	<36	<36
	10-20	50	293	64	355	<19	126	<74	129
43	0-10	61	329	79	372	<19	122	<74	149
	10-20	<17	164	<45	186	<19	75	<74	201

b) Frelighsburg 1995

Jour	Prof.	Atrazine		Métolachlore		DEA		DIA	
		C_{NF}	C_F	C_{NF}	C_F	C_{NF}	C_F	C_{NF}	C_F
-1	0-10	90	356	154	772	44	102	<9	122
	10-20	<9	252	<44	575	<9	86	<9	95
0	0-10	1570	2359	2739	3974	21	69	<9	63
	10-20	12	79	<44	189	9	40	<9	32
4	0-10	1043	1355	1395	1905	23	199	<9	179
	10-20	26	360	62	402	<9	68	<9	77
8	0-10	726	1080	1063	1552	<9	172	<9	190
	10-20	47	241	63	258	<9	99	<9	89
14	0-10	554	847	876	1603	<9	103	<9	69
	10-20	96	370	77	386	<9	126	<9	81
26	0-10	215	429	144	359	<18	198	<60	184
	10-20	26	355	<44	336	<18	92	<60	150
40	0-10	209	465	233	480	<28	202	<60	238
	10-20	26	245	<44	310	<28	58	<60	60

Les rendements de récupération (rendement d'extraction), qui déterminent l'efficacité de la méthode d'extraction, sont présentés au tableau A.12.

Tableau A.12 Rendement de récupération^a (%), calculés à partir des échantillons fortifiés, pour chacun des composés herbicides selon le jour d'échantillonnage et la profondeur

a) Varennes 1994

Jour	Prof.	Récupération (%)			
		Atrazine	Métolachlore	DEA	DIA
-18	0-10	92	97	94	89
	10-20	91	68	74	88
0	0-10	94	94	0 ^b	0
	10-20	97	137	0	0
5	0-10	80	79	84	69
	10-20	94	99	98	108
10	0-10	82	89	75	71
	10-20	102	117	94	115
15	0-10	82	86	85	88
	10-20	109	118	99	91
29	0-10	17	17	38	27
	10-20	88	94	88	104
43	0-10	74	102	52	113
	10-20	93	93	67	0
Moyenne ^c		91	98	70	72
Ecart type		10	18	34	43

b) Frelighsburg 1994 et 1995

Frelighsburg 1994						Frelighsburg 1995					
Jour	Prof.	Récupération (%)				Jour	Prof.	Récupération (%)			
		A ^d	M ^e	DEA	DIA			A ^d	M ^e	DEA	DIA
-2	0-10	90	93	95	78	-1	0-10	102	103	57	121
	10-20	91	97	103	76		10-20	98	96	85	95
0	0-10	149	166	0 ^b	0	0	0-10	108	103	80	105
	10-20	104	127	0	0		10-20	96	133	69	66
5	0-10	115	130	103	101	4	0-10	93	112	97	92
	10-20	89	112	170	0		10-20	99	99	92	96
10	0-10	93	101	84	105	8	0-10	105	107	94	98
	10-20	83	92	91	116		10-20	87	85	91	78
15	0-10	94	109	94	93	14	0-10	105	120	114	71
	10-20	123	139	96	110		10-20	98	90	116	71
28	0-10	12	17	0	0	26	0-10	96	94	108	95
	10-20	78	83	80	80		10-20	118	98	84	132
43	0-10	104	100	93	112	40	0-10	115	108	110	123
	10-20	79	79	70	191		10-20	98	135	79	75
Moyenne ^c		99	110	83	82	Moyenne		101	106	91	94
Ecart type		20	25	44	55	Ecart type		8	15	17	21

a Récupération (%) = $((C_f - C_{nf}) / C_a) \times 100$ où C_f = concentration de l'échantillon fortifié; C_{nf} = concentration de l'échantillon non-fortifié et C_a = concentration ajoutée. Pour le calcul, C_f et C_{nf} sont considérées égales à 0 lorsqu'elles se situent sous le seuil de détection; c'est-à-dire pour toutes les valeurs accompagnées du signe inférieur (<)

b Concentration ajoutée inférieure à la limite de détection du composé

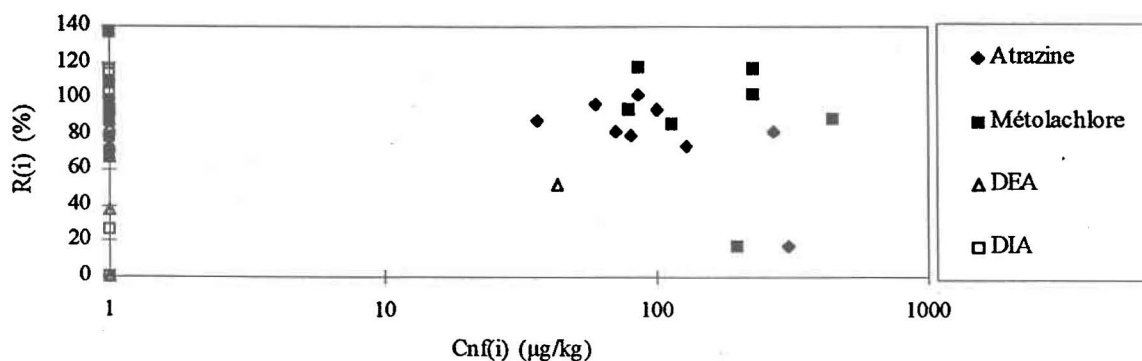
c Moyennes calculées à partir de tous les jours d'échantillonnage et de toutes les profondeurs sauf celles du jour 29 (0-10 cm) et du jour 28 (0-10 cm)

d Atrazine

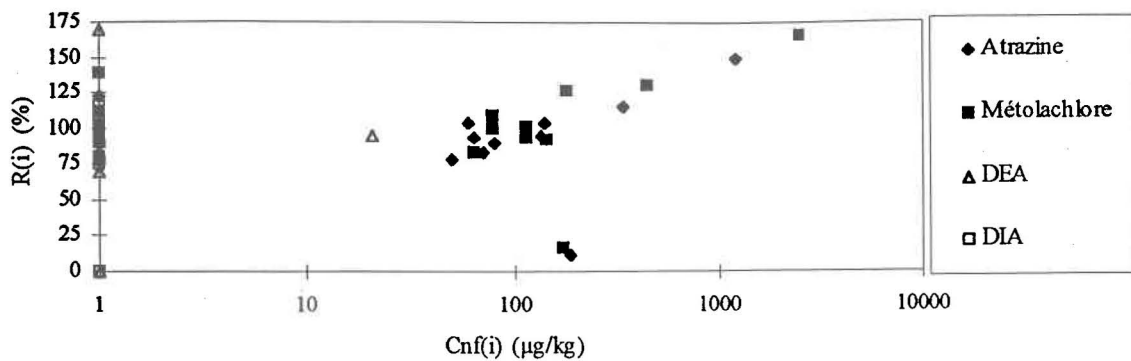
e Métolachlore

Dans la majorité des cas, les rendements d'extraction sont satisfaisants (entre 90% et 110%). D'après les récupérations (0-10 cm) pour les jours 29 et 28 de Varennes 1994 et de Frelighsburg 1994, il semble pertinent de penser qu'une erreur s'est glissée lors de la fabrication de la solution fortifiée (ajouts inférieurs à ceux prévus). Les moyennes de récupération présentées dans le tableau A.12a et A.12b excluent donc les rendements de récupération de ces deux jours d'échantillonnage.

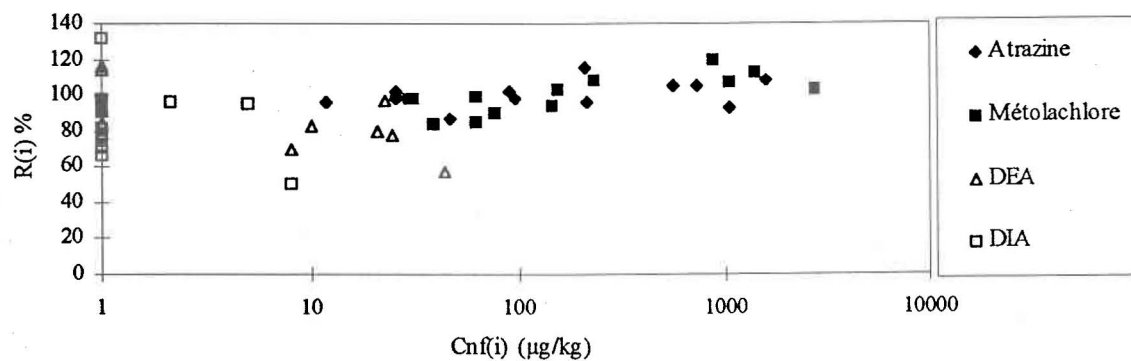
La figure A.2 présente les rendements d'extraction en fonction de la concentration de l'échantillon de sol avant sa fortification. Pour un composé i donné présent dans un échantillon (où i = atrazine, métolachlore, DEA ou DIA), on définit: 1) $C_{nf}(i)$, la concentration de l'échantillon de sol en i avant sa fortification (déterminée par dosage); 2) $C_f(i)$, la concentration de l'échantillon de sol en i après sa fortification (déterminée par dosage); 3) $F(i)$, la quantité connue de i ajouté à l'échantillon de sol par kg de sol sec, et; 4) la récupération du composé i exprimée en pourcent, $R(i) = (C_f(i) - C_{nf}(i)) / F(i)$. Puisque plusieurs valeurs de $C_{nf}(i)$ sont sous la limite de détection du composé i , la valeur 1 leur a été assignée artificiellement afin de représenter graphiquement les récupérations pour ces composés. La figure A.2 montre que quelle que soit la concentration de l'échantillon non-fortifié, les récupérations varient sensiblement et sont parfois très différentes de 100%. Pour Varennes 1994, les récupérations se situent généralement entre 75% et 110%, alors que pour Frelighsburg 1994, elles sont plutôt comprises entre 70% et 120%. On observe à Frelighsburg 1994 une variation des pourcentages de récupération lorsque les concentrations de l'échantillon non-fortifié sont plus élevées. Pour Frelighsburg 1995, les récupérations des composés i sont voisines de 100%.



a) Varennes 1994



b) Frelighsburg 1994



c) Frelighsburg 1995

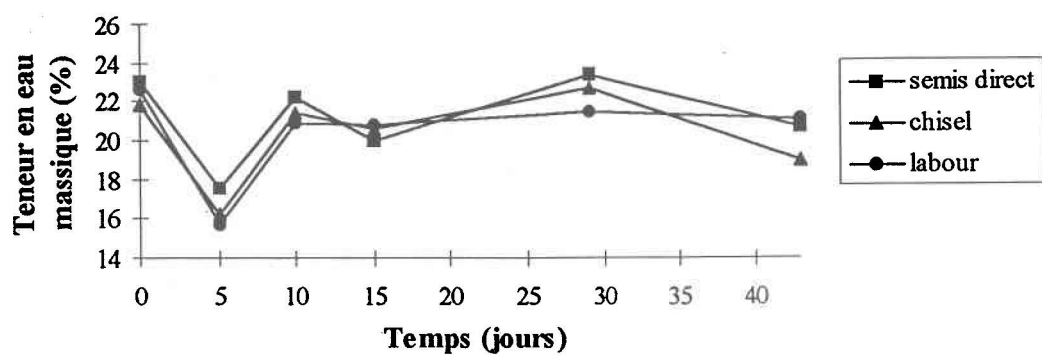
Figure A.2 Pour les composés herbicides des échantillons fortifiés: récupération du composé i ($R(i)$) en fonction de la concentration de i dans le sol avant sa fortification ($Cnf(i)$)

Le contrôle de qualité de l'extraction et du dosage des composés herbicides est essentiel pour assurer la fiabilité des résultats obtenus. Les vérifications des contaminations, des précisions et des rendements d'extraction des composés indiquent, dans l'ensemble, des résultats satisfaisants pour Varennes 1994 et Frelighsburg 1994 et 1995.

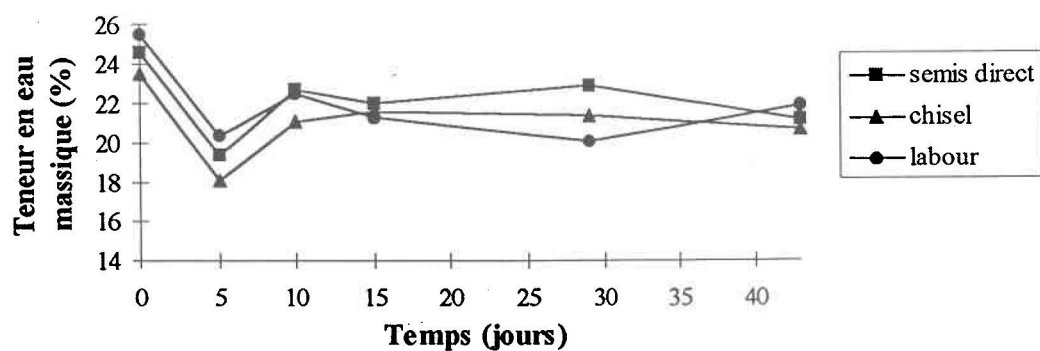
ANNEXE B

Résultats complémentaires

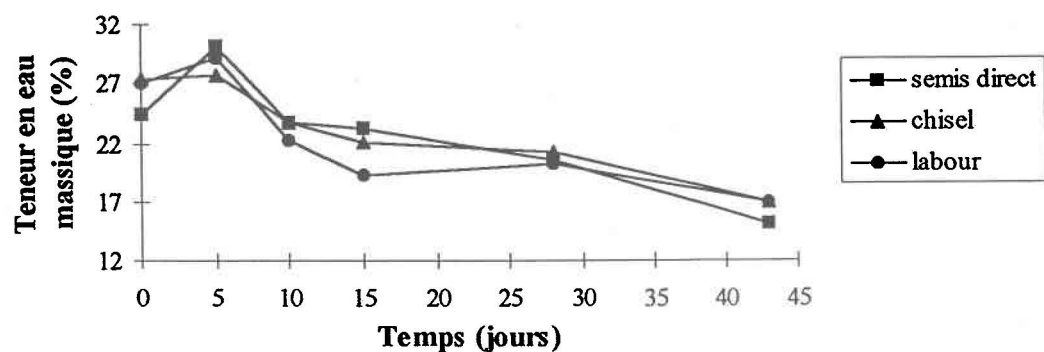
B.1 Évolution temporelle du contenu en eau du sol



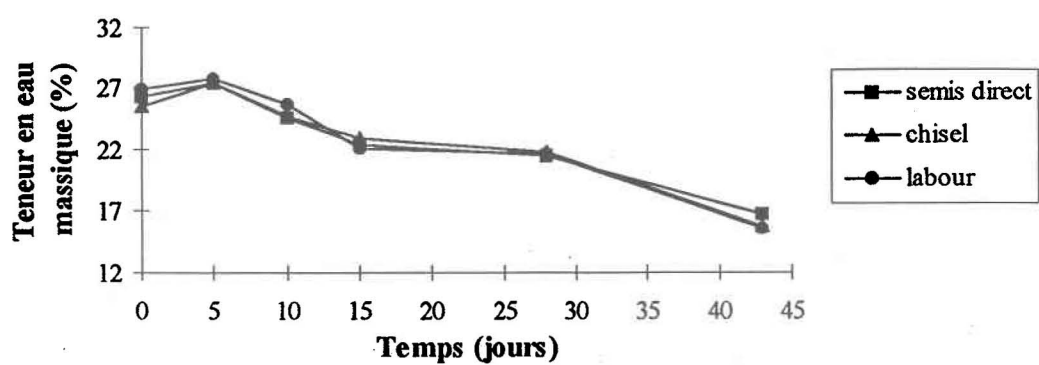
a) Varennes 1994 (0-10 cm)



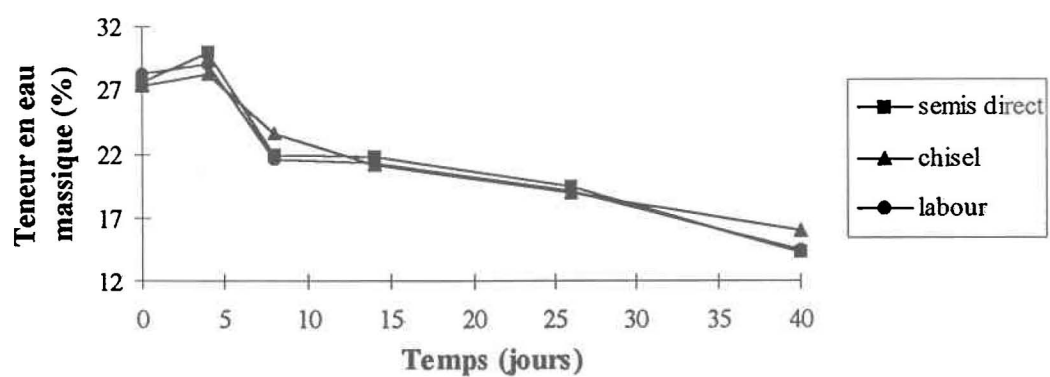
b) Varennes 1994 (10-20 cm)



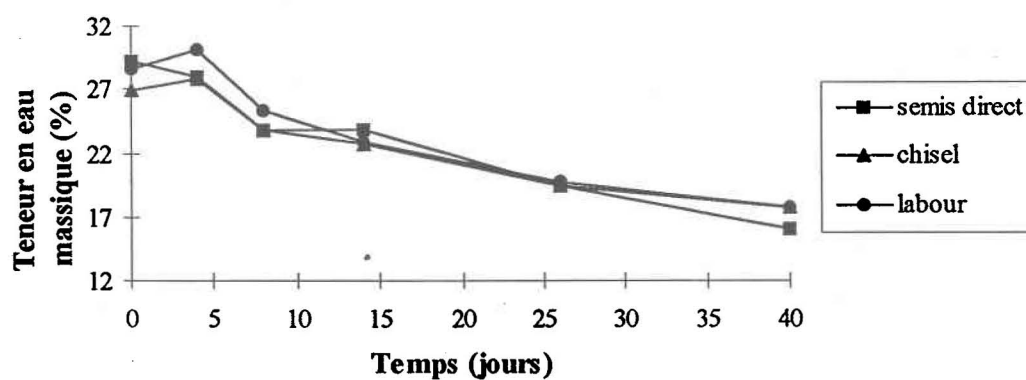
c) Frelighsburg 1994 (0-10 cm)



d) Frelighsburg 1994 (10-20 cm)



e) Frelighsburg 1995 (0-10 cm)



f) Frelighsburg 1995 (10-20 cm)

Figure B.1 Teneur en eau massique (%) en fonction du temps pour chacun des travaux de sol, aux deux profondeurs

B.2 Effet du travail du sol et du mode de pulvérisation

B.2.1 Concentrations prévues des herbicides dans le sol suite à l'application

La formulation commerciale PRIMEXTRA LÉGER est constituée d'un mélange atrazine/métolachlore en rapport 1:2 soit, 161,5 g/L d'atrazine et 330 g/L de métolachlore (exclut les triazines connexes).

Exemple de principe de calcul (métolachlore)

$$\text{Taux de pulvérisation}^1 \text{ (L/ha)} * 330 \text{ g/L} * 1 \times 10^6 \text{ } \mu\text{g/g} = x \text{ } \mu\text{g/ha} \quad (1)$$

Selon la densité du sol (g/cm^3)

$$y \text{ g/cm}^3 * 1\,000\,000 \text{ cm}^3/\text{m}^3 * 10\,000 \text{ m}^2/\text{ha} * 0.1 \text{ m (épaisseur échantillonnée)} = y \text{ g/ha} \quad (2)$$

Concentration d'herbicide appliquée ($\mu\text{g/kg}$ de sol sec)

$$(1) / (2) * (1000 \text{ g} / 1 \text{ kg}) = z \text{ } \mu\text{g de métolachlore / kg de sol sec} \quad (3)$$

Sachant que la densité du sol pour tous les travaux primaires de Varennes est de $1,2 \text{ g/cm}^3$, et que celles de Frelighsburg (1994 et 1995) sont de $1,2$, $1,1$ et $1,0 \text{ g/cm}^3$, respectivement pour le semis direct, le chisel et le labour [Lafrance et al. 1995a], on devrait retrouver, après la pluvérisation des herbicides, les concentrations approximatives suivantes sur l'ensemble de la surface de la parcelle:

	Pulvérisation	Atrazine ($\mu\text{g/kg}$)	Métolachlore ($\mu\text{g/kg}$)
Varennes 1994	Totale	1070	2190
	Bandes * 0,33 (25/75)	365	750
Frelighsburg 1994	Totale	1140	2330
	Bandes * 0,4 (30/75)	500	1030
Frelighsburg 1995	Totale	1220	2490
	Bandes * 0,5 (37,5/75)	610	1245

¹ Voir matériel et méthodes pour les taux de pulvérisation en surface totale et en bandes respectifs à chaque site.

Il est à noter que pour un échantillon prélevé sur la parcelle on retrouve les concentrations suivantes. Les concentrations des échantillons des parcelles pulvérisées en bandes diffèrent de celles observées sur l'ensemble de la surface des parcelles pulvérisées en bandes puisque qu'un seul sous-échantillon d'un échantillon composite de trois sous-échantillons contient des herbicides (pour un rang).

	Pulvérisation	Atrazine ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Métolachlore ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Varennes 1994	Totale	1070	2190
	Bandes * 0,33	365	750
Frelighsburg 1994	Totale	1140	2330
	Bandes * 0,33	421	851
Frelighsburg 1995	Totale	1220	2490
	Bandes * 0,33	407	830

B.2.2 Pertes estimées des composés-parents par ruissellement

Selon les masses d'atrazine et de métolachlore exportées par ruissellement de surface, il est possible d'établir, à partir des taux de pulvérisation appliqués (annexe B, section B.3.1), le pourcentage de perte d'herbicides (par rapport à la quantité initiale appliquée) par ruissellement. Seul le premier événement pluvial ayant entraîné un ruissellement est ici pris en compte, car les précipitations subséquentes n'ont occasionné que de faibles pertes de composés herbicides [Lafrance et al. 1995b].

Sachant que les surfaces de ruissellement échantillonnées correspondent, pour l'année 1994, à environ 16 m² (surface totale) puis 8 m² (bandes) et, pour l'année 1995, à environ 15 m² (surface totale) puis 10 m² (bandes), les pertes d'herbicides (pourcentage de la quantité appliquée qui est exportée) observées pour chaque combinaison de pratiques culturales sont approximativement les suivantes:

	Frelighsburg 1994		Frelighsburg 1995	
	Atrazine	Métolachlore	Atrazine	Métolachlore
Totale-labour	9%	1%	4%	1%
Totale-chisel	4%	1%	2%	0%
Totale-direct	2%	0%	0%	0%
Bandes-labour	12%	2%	10%	3%
Bandes-chisel	10%	2%	2%	0%
Bandes-direct	1%	0%	1%	0%

Exemple de calcul

$$\text{masse exportée (g) / superficie échantillonnée (m}^2\text{)} = x \text{ g/m}^2 \quad (1)$$

$$(1) * (10\ 000 \text{ m}^2/\text{ha}) = y \text{ g/ha} \quad (2)$$

$$(2) * (1 \text{ kg} / 1000 \text{ g}) = z \text{ kg/ha} \quad (3)$$

$$(3) / \text{Taux de pulvérisation (kg/ha)} * 100 = \text{Pourcentage de perte par ruissellement lors de la première précipitation}$$

Les masses d'atrazine et de métolachlore exportées par ruissellement lors de ce premier événement pluvial suivant la pulvérisation, et nécessaires pour les calculs, proviennent de Lafrance et al. (1995b et 1996). Les pertes pour Varennes 1994 ne sont pas présentées puisqu'il n'y a pas eu de ruissellement.

B.2.3 Données brutes

Cette section présente les données brutes ayant servi à l'élaboration des graphiques et à l'analyse statistique du chapitre 4. Pour les seuils de détection propres à chaque composé herbicide, pour un site, un jour et une profondeur donné, il faut se référer au tableau 3.4 du chapitre 3.

Varenes 1994

Tableau B.1 Concentrations d'atrazine ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Varenes

Jour	Prof.	Bloc	Labour		Chisel		Semis direct	
			Total	Bande	Total	Bande	Total	Bande
-18	0-10	1	<9 ^a	N.E. ^b	<9	N.E	<9	N.E
		2	<9	N.E	<9	N.E	<9	N.E
		3	<9	N.E	<9	N.E	<9	N.E
	10-20	1	<9	N.E	<9	N.E	<9	N.E
		2	<9	N.E	<9	N.E	<9	N.E
		3	<9	N.E	<9	N.E	<9	N.E
0	0-10	1	193	122	218	54	<50	151
		2	149	127	309	<50	86	52
		3	88	<50	98	78	117	<50
	10-20	1	<50	<50	<50	<50	<50	<50
		2	<50	<50	<50	<50	<50	<50
		3	<50	<50	96	50	<50	<50
5	0-10	1	167	198	347	<50	90	382
		2	152	279	325	108	294	<50
		3	157	<50	667	77	354	60
	10-20	1	<50	<50	<50	<50	<50	<50
		2	85	<50	<50	<50	<50	<50
		3	<50	<50	52	<50	177	<50
10	0-10	1	245	498	484	118	63	378
		2	<17	129	274	144	165	107
		3	141	<17	436	131	390	130
	10-20	1	20	78	59	<17	332	108
		2	72	<17	31	<17	48	39
		3	88	<17	28	<17	23	20
15	0-10	1	205	115	239	33	100	161
		2	168	73	170	64	274	53
		3	69	38	322	440	225	34
	10-20	1	<17	<17	18	<17	<17	<17
		2	51	<17	<17	50	<17	<17
		3	<17	<17	19	45	<17	<17
29	0-10	1	184	121	397	106	49	309
		2	167	172	205	81	174	69
		3	93	50	321	99	359	53
	10-20	1	41	80	75	<17	<17	39
		2	<17	41	31	<17	21	<17
		3	<17	97	44	<17	39	<17
43	0-10	1	137	74	128	56	54	155
		2	181	156	125	42	164	50
		3	131	78	180	179	107	41
	10-20	1	<17	<17	<17	<17	<17	<17
		2	40	<17	<17	<17	38	<17
		3	<17	<17	32	<17	23	<17

a < signifie que la concentration est inférieure au seuil de détection du composé

b N.E. signifie non échantillonné

Tableau B.2 Concentrations de métolachlore ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Varennes .

Jour	Prof.	Bloc	Labour		Chisel		Semis direct	
			Total	Bande	Total	Bande	Total	Bande
-18	0-10	1	<44 ^a	N.E. ^b	<44	N.E	<44	N.E
		2	<44	N.E	<44	N.E	<44	N.E
		3	<44	N.E	<44	N.E	56	N.E
	10-20	1	<44	N.E	<44	N.E	<44	N.E
		2	<44	N.E	<44	N.E	<44	N.E
		3	<44	N.E	<44	N.E	<44	N.E
0	0-10	1	418	234	440	<136 ^c	<136	290
		2	368	238	469	<136	164	<136
		3	160	<136	<136	277	240	<136
	10-20	1	216	<136	<136	<136	<136	<136
		2	<136	<136	<136	<136	<136	<136
		3	<136	213	304	<136	<136	<136
5	0-10	1	196	276	709	<136	<136	362
		2	182	465	548	<136	426	<136
		3	266	<136	1068	<136	578	<136
	10-20	1	<136	<136	<136	<136	<136	<136
		2	<136	<136	<136	<136	<136	<136
		3	<136	<136	<136	<136	174	<136
10	0-10	1	332	740	738	175	68	486
		2	<45	201	453	284	301	199
		3	313	84	588	282	597	211
	10-20	1	<45	168	54	<45	494	132
		2	143	<45	<45	<45	80	<45
		3	228	<45	<45	<45	<45	<45
15	0-10	1	291	169	314	47	98	122
		2	302	114	287	97	316	89
		3	121	120	395	778	388	53
	10-20	1	<45	47	<45	<45	<45	<45
		2	148	<45	<45	61	<45	<45
		3	93	224	<45	104	<45	<45
29	0-10	1	263	162	615	113	<45	200
		2	189	223	238	199	195	93
		3	163	95	389	202	618	99
	10-20	1	<45	80	75	<45	<45	39
		2	<45	<45	<45	<45	<45	<45
		3	<45	97	<45	<45	<45	<45
43	0-10	1	186	74	227	60	50	84
		2	226	153	96	56	140	83
		3	201	125	195	364	151	48
	10-20	1	<45	<45	<45	<45	<45	<45
		2	54	<45	<45	<45	<45	<45
		3	<45	<45	<45	<45	<45	<45

a < signifie que la concentration est inférieure au seuil de détection du composé

b N.E. signifie non échantillonné

Tableau B.3 Concentrations de DEA ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Varennes

Jour	Prof.	Bloc	Labour		Chisel		Semis direct	
			Total	Bande	Total	Bande	Total	Bande
-18	0-10	1	<9 ^a	N.E ^b	<9	N.E	<9	N.E
		2	<9	N.E	<9	N.E	<9	N.E
		3	<9	N.E	<9	N.E	<9	N.E
	10-20	1	<9	N.E	<9	N.E	<9	N.E
		2	<9	N.E	<9	N.E	<9	N.E
		3	<9	N.E	<9	N.E	<9	N.E
0	0-10	1	<54	<54	<54	<54	<54	<54
		2	<54	<54	<54	<54	<54	<54
		3	<54	<54	<54	<54	<54	<54
	10-20	1	<54	<54	<54	<54	<54	<54
		2	<54	<54	<54	<54	<54	<54
		3	<54	<54	<54	<54	<54	<54
5	0-10	1	<161	<161	<161	<161	<161	<161
		2	<161	<161	<161	<161	<161	<161
		3	<161	<161	<161	<161	<161	<161
	10-20	1	<54	<54	<54	<54	<54	<54
		2	<54	<54	<54	<54	<54	<54
		3	<54	<54	<54	<54	<54	<54
10	0-10	1	<76	<76	<76	<76	<76	<76
		2	<76	<76	<76	<76	<76	<76
		3	<76	<76	<76	<76	<76	<76
	10-20	1	<76	<76	46	<76	<76	<76
		2	<76	<76	<76	<76	<76	<76
		3	<76	<76	<76	<76	<76	<76
15	0-10	1	31	<19	<19	<19	<19	<19
		2	<19	<19	26	<19	25	<19
		3	<19	<19	29	<19	<19	<19
	10-20	1	<19	<19	<19	<19	<19	<19
		2	93	<19	<19	98	<19	<19
		3	<19	<19	<19	<19	<19	<19
29	0-10	1	<19	<19	20	<19	<19	19
		2	<19	<19	<19	<19	<19	<19
		3	<19	<19	<19	<19	<19	<19
	10-20	1	<19	<19	<19	<19	<19	<19
		2	<19	<19	<19	<19	<19	<19
		3	<19	<19	<19	<19	<19	<19
43	0-10	1	<19	<19	44	<19	<19	43
		2	<19	41	<19	<19	45	<19
		3	<19	<19	43	<19	<19	<19
	10-20	1	<19	<19	<19	<19	<19	<19
		2	<19	<19	<19	<19	<19	<19
		3	<19	<19	<19	<19	<19	<19

a < signifie que la concentration est inférieure au seuil de détection du composé

b N.E. signifie non échantillonné

Tableau B.4 Concentrations de DIA ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Varennes

Jour	Prof.	Bloc	Labour		Chisel		Semis direct		
			Total	Bande	Total	Bande	Total	Bande	
-18	0-10	1	<9 ^a	N.E. ^b	<9	N.E	<9	N.E	
		2	<9	N.E	<9	N.E	<9	N.E	
		3	<9	N.E	<9	N.E	<9	N.E	
	10-20	1	<9	N.E	<9	N.E	<9	N.E	
		2	<9	N.E	<9	N.E	<9	N.E	
		3	<9	N.E	<9	N.E	<9	N.E	
	0	0-10	1	<15	<15	<15	<15	<15	<15
			2	<15	<15	<15	<15	<15	<15
			3	<15	<15	<15	<15	<15	<15
10-20		1	<51	<51	<51	<51	<51	<51	
		2	<51	<51	<51	<51	<51	<51	
		3	<51	<51	<51	<51	<51	<51	
5		0-10	1	<154	<154	<154	<154	<154	<154
			2	<154	<154	<154	<154	<154	<154
			3	<154	<154	<154	<154	<154	<154
	10-20	1	<51	<51	<51	<51	<51	<51	
		2	<51	<51	<51	<51	<51	<51	
		3	<51	<51	<51	<51	<51	<51	
	10	0-10	1	<36	<36	<36	<36	<36	<36
			2	<36	<36	<36	<36	<36	<36
			3	<36	<36	<36	<36	<36	<36
10-20		1	<36	<36	<36	<36	<36	<36	
		2	<36	<36	<36	<36	<36	<36	
		3	<36	<36	<36	<36	<36	<36	
15		0-10	1	<18	<18	<18	<18	<18	<18
			2	<18	<18	<18	<18	<18	<18
			3	<18	<18	<18	<18	<18	<18
	10-20	1	<18	<18	<18	<18	<18	<18	
		2	<18	<18	<18	<18	<18	<18	
		3	<18	<18	<18	<18	<18	<18	
	29	0-10	1	<18	<18	<18	<18	<18	<18
			2	<18	<18	<18	<18	<18	<18
			3	<18	<18	<18	<18	<18	<18
10-20		1	<74	<74	<74	<74	<74	<74	
		2	<74	<74	<74	<74	<74	<74	
		3	<74	<74	<74	<74	<74	<74	
43		0-10	1	<74	<74	<74	<74	<74	<74
			2	<74	<74	<74	<74	<74	<74
			3	<74	<74	<74	<74	<74	<74
	10-20	1	<74	<74	<74	<74	<74	<74	
		2	<74	<74	<74	<74	<74	<74	
		3	<74	<74	<74	<74	<74	<74	

a < signifie que la concentration est inférieure au seuil de détection du composé

b N.E. signifie non échantillonné

Frelighsburg 1994

Tableau B.5 Concentrations d'atrazine ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Frelighsburg 1994

Jour	Prof.	Bloc	Labour		Chisel		Semis direct	
			Total	Bande	Total	Bande	Total	Bande
-2	0-10	3	<9 ^a	<9	<9	<9	<9	<9
		2	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		1	<9	<9	<9	<9	<9	<9
	10-20	3	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		2	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		1	<9	<9	<9	<9	<9	<9
0	0-10	3	1515	650	1341	477	551	643
		2	590	663	974	267	508	699
		1	905	1096	1013	674	390	519
	10-20	3	175	62	59	119	<50	<50
		2	128	51	145	69	<50	53
		1	141	78	102	74	74	<50
5	0-10	3	918	519	746	343	424	441
		2	483	428	473	277	773	342
		1	904	264	693	339	569	343
	10-20	3	<50	<50	<50	<50	66	<50
		2	<50	<50	<50	62	<50	<50
		1	<50	76	<50	76	<50	<50
10	0-10	3	152	228	314	104	352	364
		2	176	82	160	131	321	307
		1	98	61	502	56	417	340
	10-20	3	<17	26	33	<17	20	36
		2	73	21	72	58	19	21
		1	<17	38	33	<17	28	<17
15	0-10	3	167	88	220	49	430	251
		2	182	78	175	166	137	200
		1	195	80	319	134	238	97
	10-20	3	<17	21	24	40	24	19
		2	21	26	<17	76	21	<17
		1	24	<17	43	<17	20	18
28	0-10	3	98	83	123	139	276	129
		2	167	96	632	219	185	189
		1	132	121	214	114	120	196
	10-20	3	45	<17	20	24	41	28
		2	18	29	106	58	23	41
		1	46	19	20	18	25	38
43	0-10	3	164	142	160	226	134	81
		2	78	124	127	109	120	140
		1	66	196	229	144	121	<17
	10-20	3	<17	<17	<17	<17	25	39
		2	24	<17	<17	<17	<17	19
		1	<17	20	<17	<17	<17	<17

a < signifie que la concentration est inférieure au seuil de détection du composé

Tableau B.6 Concentrations de métolachlore ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Frelighsburg 1994

Jour	Prof.	Bloc	Labour		Chisel		Semis direct	
			Total	Bande	Total	Bande	Total	Bande
-2	0-10	3	<44 ^a	<44	<44	<44	<44	<44
		2	<44	<44	<44	<44	<44	<44
		1	<44	<44	<44	<44	<44	<44
	10-20	3	<44	<44	<44	<44	<44	<44
		2	<44	<44	<44	<44	<44	<44
		1	<44	<44	<44	<44	<44	<44
0	0-10	3	2885	1318	2721	830	1148	1234
		2	1364	1480	2020	543	987	1404
		1	1742	2473	2016	1248	783	900
	10-20	3	205	<136	<136	140	<136	<136
		2	240	<136	243	<136	<136	<136
		1	173	212	192	130	114	<136
5	0-10	3	1493	866	977	430	284	619
		2	724	861	406	360	850	360
		1	1428	406	1127	336	637	360
	10-20	3	<136	<136	<136	<136	<136	<136
		2	<136	<136	<136	142	<136	<136
		1	<136	<136	128	<136	<136	<136
10	0-10	3	194	330	364	95	320	511
		2	309	119	248	179	246	469
		1	206	113	602	91	355	497
	10-20	3	<45	55	61	<45	45	65
		2	109	75	145	111	<45	49
		1	<45	93	63	<45	<45	51
15	0-10	3	357	120	235	73	307	310
		2	302	101	209	298	76	229
		1	525	151	543	209	189	136
	10-20	3	144	<45	<45	<45	<45	<45
		2	<45	<45	<45	<45	<45	<45
		1	69	68	68	<45	<45	<45
28	0-10	3	150	122	123	193	211	131
		2	225	143	605	297	170	206
		1	237	218	337	112	85	164
	10-20	3	85	<45	<45	<45	<45	<45
		2	<45	70	144	102	<45	<45
		1	68	56	<45	<45	<45	<45
43	0-10	3	246	190	131	234	76	120
		2	127	295	158	168	81	139
		1	100	400	267	222	101	90
	10-20	3	<45	<45	<45	<45	<45	49
		2	<45	<45	<45	<45	<45	<45
		1	<45	<45	<45	<45	<45	<45

a < signifie que la concentration est inférieure au seuil de détection du composé

Tableau B.7 Concentrations de DEA ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Frelighsburg 1994

Jour	Prof.	Bloc	Labour		Chisel		Semis direct	
			Total	Bande	Total	Bande	Total	Bande
-2	0-10	3	<9 ^a	<9	<9	<9	<9	<9
		2	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		1	<9	<9	<9	<9	<9	<9
	10-20	3	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		2	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		1	<9	<9	<9	<9	<9	<9
0	0-10	3	<54	<54	<54	<54	<54	<54
		2	<54	<54	<54	<54	<54	<54
		1	<54	<54	<54	<54	<54	<54
	10-20	3	<161	<161	<161	<161	<161	<161
		2	<161	<161	<161	<161	<161	<161
		1	<161	<161	<161	<161	<161	<161
5	0-10	3	<161	<161	<161	<161	<161	<161
		2	<161	<161	<161	<161	<161	<161
		1	<161	<161	<161	<161	<161	<161
	10-20	3	<161	<161	<161	<161	<161	<161
		2	<161	<161	<161	<161	<161	<161
		1	<161	<161	<161	<161	<161	<161
10	0-10	3	<76	<76	<76	<76	<76	<76
		2	<76	<76	<76	<76	<76	<76
		1	<76	<76	<76	<76	<76	<76
	10-20	3	<76	<76	<76	<76	<76	<76
		2	<76	<76	<76	<76	<76	<76
		1	<76	<76	<76	<76	<76	<76
15	0-10	3	<19	<19	<19	<19	55	27
		2	<19	<19	<19	<19	24	<19
		1	<19	<19	<19	<19	22	<19
	10-20	3	<19	<19	<19	<19	<19	<19
		2	<19	<19	<19	<19	<19	<19
		1	<19	<19	<19	<19	<19	<19
28	0-10	3	<19	<19	<19	<19	<19	<19
		2	<19	<19	26	<19	<19	<19
		1	<19	<19	<19	<19	<19	<19
	10-20	3	<19	<19	<19	<19	<19	<19
		2	<19	<19	<19	<19	<19	<19
		1	<19	<19	<19	<19	<19	<19
43	0-10	3	<19	<19	<19	<19	<19	<19
		2	<19	<19	<19	<19	<19	<19
		1	<19	<19	<19	<19	<19	<19
	10-20	3	<19	<19	<19	<19	<19	<19
		2	<19	<19	<19	<19	<19	<19
		1	<19	<19	<19	<19	<19	<19

a < signifie que la concentration est inférieure au seuil de détection du composé

Tableau B.8 Concentrations de DIA ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Frelighsburg 1994

Jour	Strate	Bloc	Labour		Chisel		Semis direct	
			Total	Bande	Total	Bande	Total	Bande
-2	0-10	3	<9 ^a	<9	<9	<9	<9	<9
		2	<9	<9	<9	<9	<9	
		1	<9	<9	<9	<9	<9	
	10-20	3	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		2	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		1	<9	<9	<9	<9	<9	<9
0	0-10	3	<51	<51	<51	<51	<51	<51
		2	<51	<51	<51	<51	<51	
		1	<51	<51	<51	<51	<51	
	10-20	3	<514	<514	<514	<514	<514	<514
		2	<514	<514	<514	<514	<514	<514
		1	<514	<514	<514	<514	<514	<514
5	0-10	3	<154	<154	<154	<154	<154	<154
		2	<154	<154	<154	<154	<154	
		1	<154	<154	<154	<154	<154	
	10-20	3	<206	<206	<206	<206	<206	<206
		2	<206	<206	<206	<206	<206	<206
		1	<206	<206	<206	<206	<206	<206
10	0-10	3	<74	<74	<74	<74	89	<74
		2	<74	<74	<74	<74	<74	<74
		1	<74	<74	<74	<74	<74	<74
	10-20	3	<74	<74	<74	<74	<74	<74
		2	<74	<74	<74	<74	<74	<74
		1	<74	<74	<74	<74	<74	<74
15	0-10	3	<74	<74	<74	<74	<74	<74
		2	<74	<74	<74	<74	<74	<74
		1	<74	<74	<74	<74	<74	<74
	10-20	3	<74	<74	<74	<74	<74	<74
		2	<74	<74	<74	<74	<74	<74
		1	<74	<74	<74	<74	<74	<74
28	0-10	3	<36	<36	<36	<36	39	<36
		2	<36	<36	<36	<36	<36	<36
		1	<36	<36	<36	<36	<36	<36
	10-20	3	<74	<74	<74	<74	<74	<74
		2	<74	<74	<74	<74	<74	<74
		1	<74	<74	<74	<74	<74	<74
43	0-10	3	<74	<74	<74	<74	<74	<74
		2	<74	<74	<74	<74	<74	<74
		1	<74	<74	<74	<74	<74	<74
	10-20	3	<74	<74	<74	<74	<74	<74
		2	<74	<74	<74	<74	<74	<74
		1	<74	<74	<74	<74	<74	<74

a < signifie que la concentration est inférieure au seuil de détection du composé

Frelighsburg 1995

Tableau B.9 Concentrations d'atrazine ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Frelighsburg 1995

Jour	Prof.	Bloc	Labour		Chisel		Semis direct	
			Total	Bande	Total	Bande	Total	Bande
-1	0-10	3	41	64	37	34	39	57
		2	121	70	24	23	47	47
		1	90	43	42	21	22	33
	10-20	3	16	13	<9 ^a	<9	<9	9
		2	68	11	<9	<9	<9	<9
		1	21	11	<9	<9	<9	<9
0	0-10	3	1215	850	712	268	627	390
		2	1260	1636	1570	798	1307	681
		1	1309	1735	1686	1504	1456	1257
	10-20	3	113	11	15	10	9	12
		2	43	15	25	21	11	12
		1	19	<9	13	37	16	27
4	0-10	3	922	942	773	907	867	1106
		2	787	1249	1284	764	969	1113
		1	1434	1504	1399	990	1043	666
	10-20	3	21	32	<9	32	50	30
		2	13	92	24	21	93	26
		1	71	28	28	21	32	22
8	0-10	3	1299	810	1415	164	940	896
		2	410	784	642	911	775	1123
		1	741	726	1045	937	304	876
	10-20	3	42	19	184	15	66	31
		2	50	75	18	21	32	61
		1	78	39	27	47	55	75
14	0-10	3	456	857	940	495	830	619
		2	410	401	446	433	<9	918
		1	741	554	623	1092	965	511
	10-20	3	42	47	26	27	96	31
		2	50	16	21	31	52	36
		1	78	45	42	43	60	154
26	0-10	3	227	366	316	260	196	407
		2	237	258	202	415	215	383
		1	257	191	438	367	307	264
	10-20	3	50	35	24	31	44	43
		2	56	58	32	26	32	38
		1	68	30	19	39	25	47
40	0-10	3	253	143	154	101	186	156
		2	141	115	209	112	194	91
		1	145	154	136	124	295	195
	10-20	3	30	34	58	18	20	49
		2	27	19	81	28	65	39
		1	54	53	35	28	56	26

a . < signifie que la concentration est inférieure au seuil de détection du composé

Tableau B.10 Concentrations de métolachlore ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Frelighsburg 1995

Jour	Prof.	Bloc	Labour		Chisel		Semis direct	
			Total	Bande	Total	Bande	Total	Bande
-1	0-10	3	111	128	59	45	<44 ^a	86
		2	270	86	67	44	<44	76
		1	154	131	84	67	<44	45
	10-20	3	<44	61	<44	<44	<44	<44
		2	111	<44	<44	<44	<44	<44
		1	<44	<44	<44	<44	<44	<44
0	0-10	3	2495	1819	1351	574	1230	767
		2	2643	3252	2739	1629	2248	1491
		1	2620	3413	3354	2723	2798	2249
	10-20	3	224	53	51	<44	<44	<44
		2	94	50	53	66	<44	49
		1	<44	<44	<44	<44	<44	83
4	0-10	3	1399	1580	1011	1123	933	1305
		2	4437	2017	1783	1427	1042	1668
		1	2220	2565	2232	1319	1395	877
	10-20	3	45	<44	<44	<44	56	<44
		2	<44	141	<44	<44	<44	62
		1	52	<44	<44	<44	<44	57
8	0-10	3	1747	1122	1920	1174	817	1165
		2	922	1141	687	445	733	1474
		1	655	1063	1465	1474	390	906
	10-20	3	<44	<44	230	<44	66	47
		2	56	84	<44	<44	<44	<44
		1	107	79	<44	63	58	96
14	0-10	3	589	1120	894	532	568	613
		2	654	538	458	483	<44	1003
		1	1075	876	721	1362	969	719
	10-20	3	66	96	<44	46	77	<44
		2	101	<44	<44	<44	<44	<44
		1	84	155	50	<44	<44	258
26	0-10	3	351	479	400	401	142	320
		2	616	423	216	597	144	504
		1	499	331	764	506	157	489
	10-20	3	102	<44	<44	<44	<44	53
		2	148	105	<44	<44	<44	53
		1	102	78	<44	45	<44	128
40	0-10	3	470	252	234	111	98	181
		2	372	373	233	108	123	156
		1	263	226	163	172	227	146
	10-20	3	95	74	66	<44	<44	70
		2	47	<44	128	<44	<44	56
		1	113	89	51	<44	<44	<44

a < signifie que la concentration est inférieure au seuil de détection du composé

Tableau B.11 Concentrations de DEA ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Frelighsburg 1995

Jour	Prof.	Bloc	Labour		Chisel		Semis direct	
			Total	Bande	Total	Bande	Total	Bande
-1	0-10	3	<9 ^a	15	<9	<9	<9	<9
		2	9	12	20	<9	15	9
		1	44	<9	<9	<9	<9	12
	10-20	3	<9	<9	9	<9	<9	<9
		2	12	<9	<9	<9	<9	<9
		1	9	<9	<9	<9	35	64
0	0-10	3	<9	<9	18	<9	<9	12
		2	10	14	21	<9	24	<9
		1	10	12	15	15	16	19
	10-20	3	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		2	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		1	<9	<9	<9	<9	<9	<9
4	0-10	3	21	<9	<9	41	32	40
		2	<9	16	38	<9	<9	<9
		1	28	20	53	17	23	14
	10-20	3	<9	<9	<9	<9	10	<9
		2	<9	<9	11	9	<9	<9
		1	<9	<9	<9	<9	<9	10
8	0-10	3	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		2	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		1	<9	<9	<9	12	<9	38
	10-20	3	11	<9	10	<9	<9	<9
		2	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		1	<9	9	<9	<9	12	<9
14	0-10	3	<9	<9	<9	<9	108	47
		2	<9	<9	34	<9	<9	<9
		1	24	<9	42	31	57	<9
	10-20	3	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		2	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		1	<9	<9	<9	<9	<9	<9
26	0-10	3	39	<18	20	<18	21	28
		2	<18	<18	<18	19	<18	<18
		1	<18	<18	30	<18	37	<18
	10-20	3	<18	<18	<18	<18	<18	<18
		2	<18	<18	<18	<18	<18	<18
		1	<18	<18	<18	<18	<18	<18
40	0-10	3	<28	<28	<28	<28	<28	<28
		2	<28	<28	<28	<28	<28	<28
		1	<28	<28	<28	<28	32	54
	10-20	3	<28	<28	<28	<28	<28	<28
		2	<28	<28	<28	<28	<28	<28
		1	<28	<28	<28	<28	<28	<28

a < signifie que la concentration est inférieure au seuil de détection du composé

Tableau B.12 Concentrations de DIA ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec) pour chacune des 18 parcelles de Frelighsburg 1995

Jour	Prof.	Bloc	Labour		Chisel		Semis direct	
			Total	Bande	Total	Bande	Total	Bande
-1	0-10	3	<9 ^a	<9	<9	<9	<9	<9
		2	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		1	<9	<9	<9	<9	<9	<9
	10-20	3	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		2	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		1	<9	<9	<9	<9	<9	<9
0	0-10	3	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		2	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		1	<9	<9	<9	<9	<9	<9
	10-20	3	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		2	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		1	<9	<9	<9	<9	<9	<9
4	0-10	3	<9	13	<9	<9	<9	<9
		2	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		1	<9	<9	<9	<9	<9	<9
	10-20	3	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		2	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		1	<9	<9	<9	<9	<9	<9
8	0-10	3	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		2	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		1	534	<9	<9	374	485	132
	10-20	3	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		2	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		1	<9	<9	<9	<9	<9	<9
14	0-10	3	<9	<9	17	<9	12	19
		2	<9	9	10	<9	<9	12
		1	12	<9	<9	<9	12	<9
	10-20	3	<9	<9	<9	<9	<9	<9
		2	<9	<9	<9	<9	11	<9
		1	<9	<9	<9	<9	10	<9
26	0-10	3	<60	<60	<60	<60	<60	18
		2	<60	<60	<60	<60	<60	<60
		1	<60	<60	<60	<60	<60	<60
	10-20	3	<60	<60	<60	40	<60	<60
		2	<60	<60	<60	<60	<60	<60
		1	<60	<60	<60	<60	<60	<60
40	0-10	3	<60	<60	<60	<60	<60	<60
		2	<60	<60	<60	<60	<60	<60
		1	<60	<60	<60	<60	<60	<60
	10-20	3	<60	<60	<60	<60	<60	<60
		2	<60	<60	<60	<60	<60	<60
		1	<60	<60	<60	<60	<60	<60

a < signifie que la concentration est inférieure au seuil de détection du composé

B.2.4 Régression linéaire du logarithme népérien des concentrations

Le logarithme népérien pour un jour donné correspond à la moyenne des trois répétitions des concentrations du composé. Lors du calcul de la concentration moyenne, la concentration d'un composé inférieure au seuil de détection est estimée nulle. La pente de la droite de régression correspond à la valeur de la constante de dégradation, k (j^{-1}).

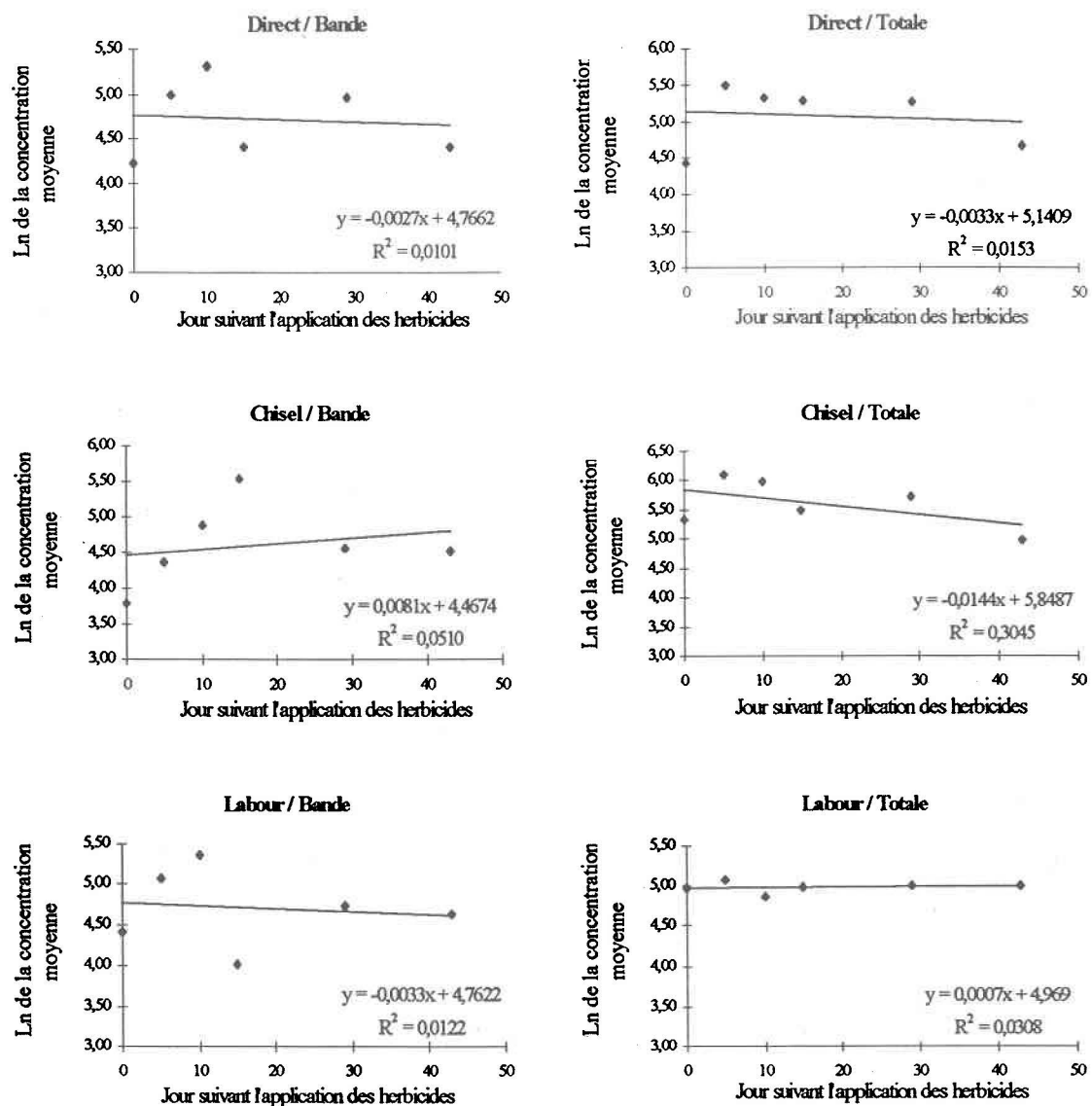


Figure B.2 Logarithme népérien de la concentration d'atrazine (0-10 cm) au site de Varennes 1994 en fonction du temps

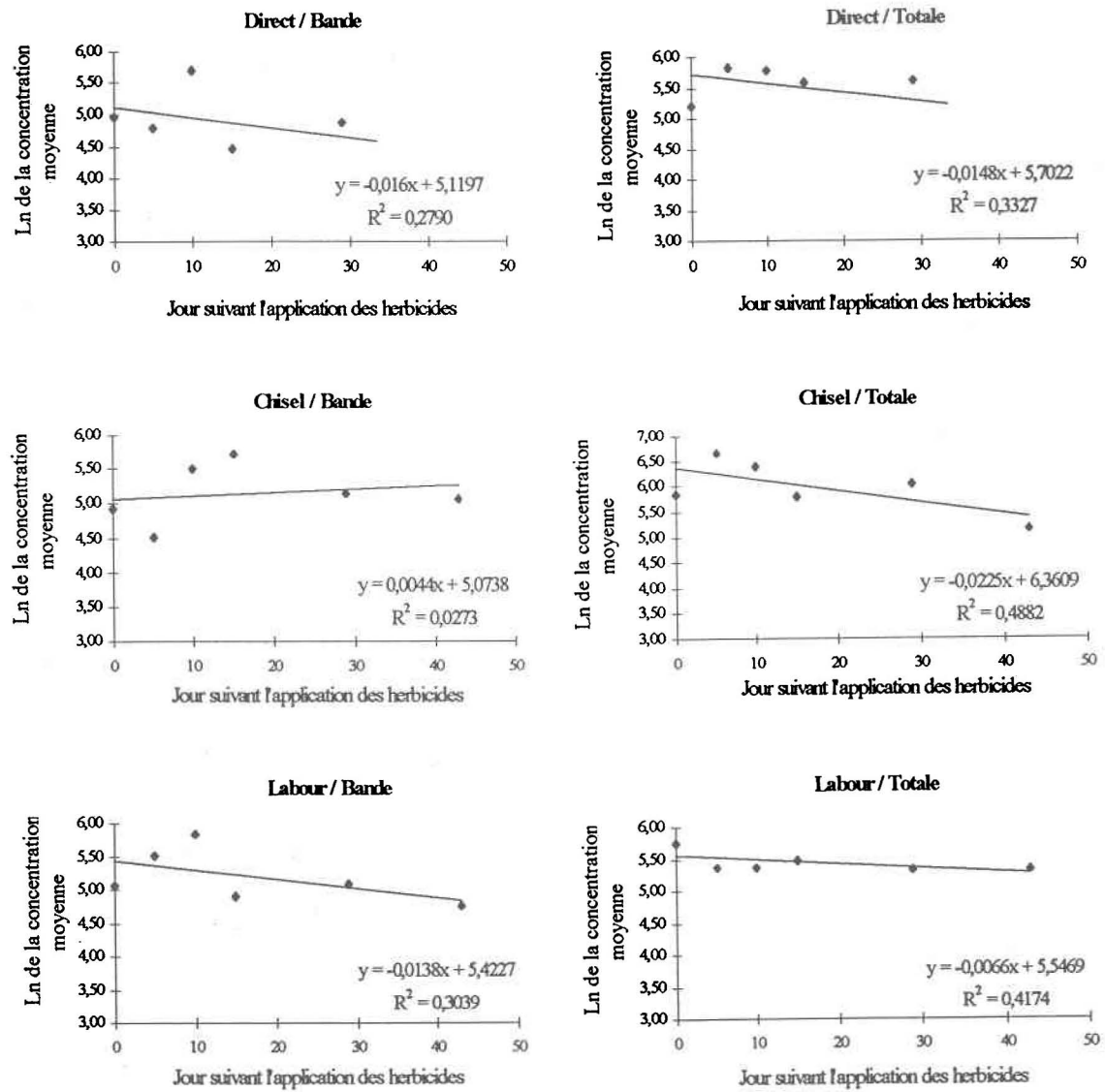


Figure B.3 Logarithme népérien de la concentration de métolachlore (0-10 cm) au site de Varennes 1994 en fonction du temps

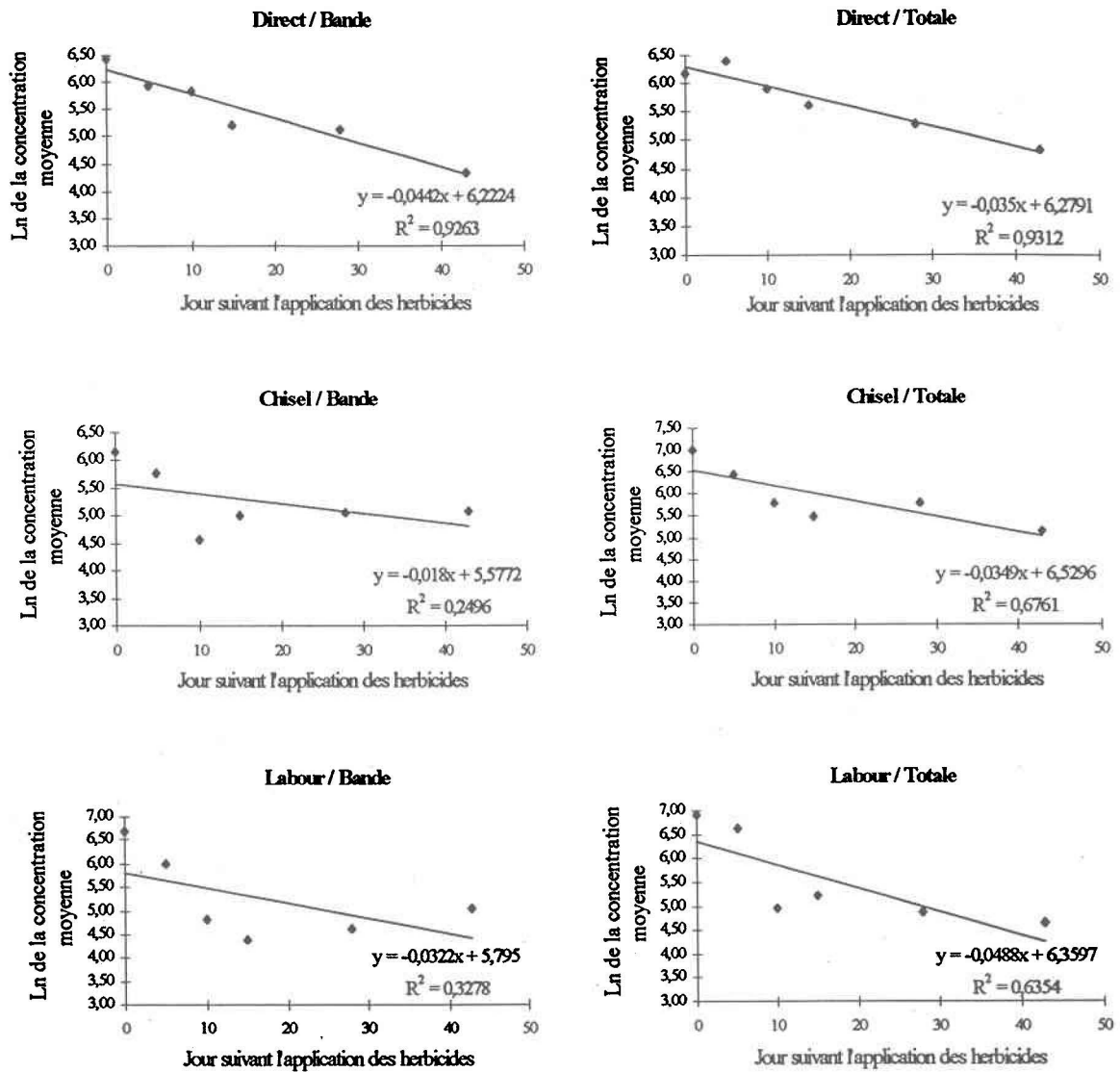


Figure B.4 Logarithme népérien de la concentration d'atrazine (0-10 cm) au site de Frelighsburg 1994 en fonction du temps

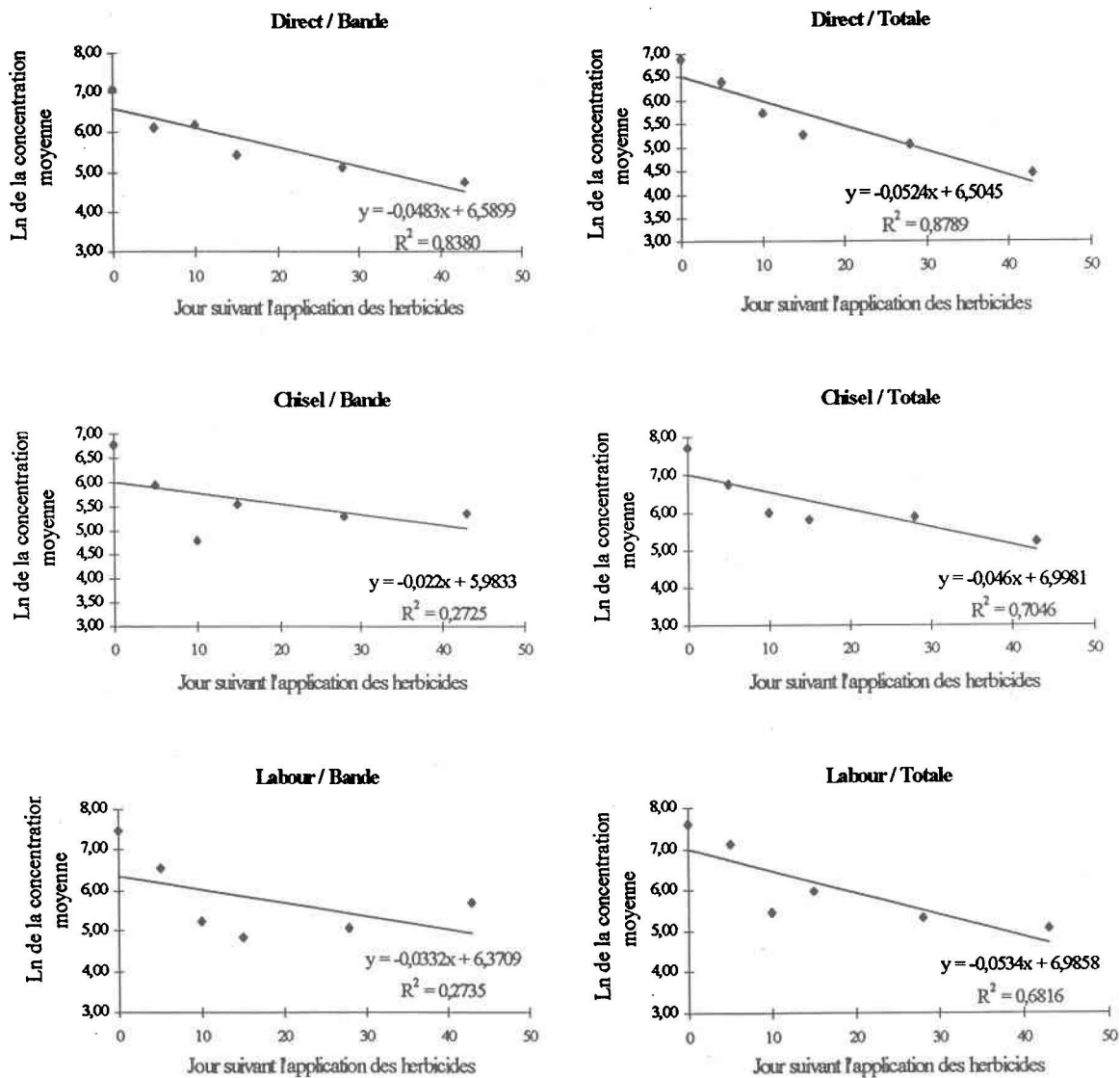


Figure B.5 Logarithme népérien de la concentration de métolachlore (0-10 cm) au site de Frelighsburg 1994 en fonction du temps

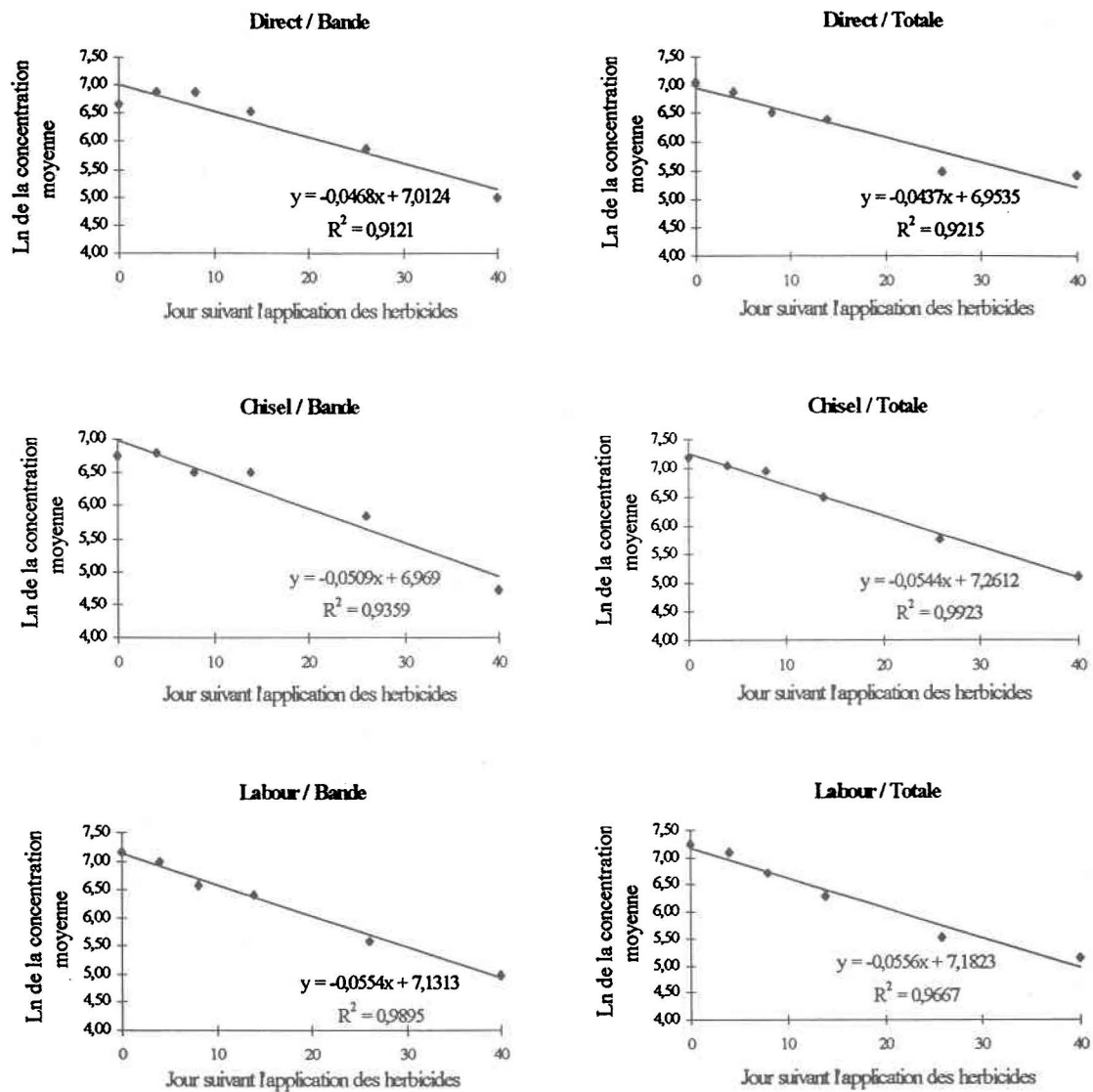


Figure B.6 Logarithme népérien de la concentration d'atrazine (0-10 cm) au site de Frelighsburg 1995 en fonction du temps

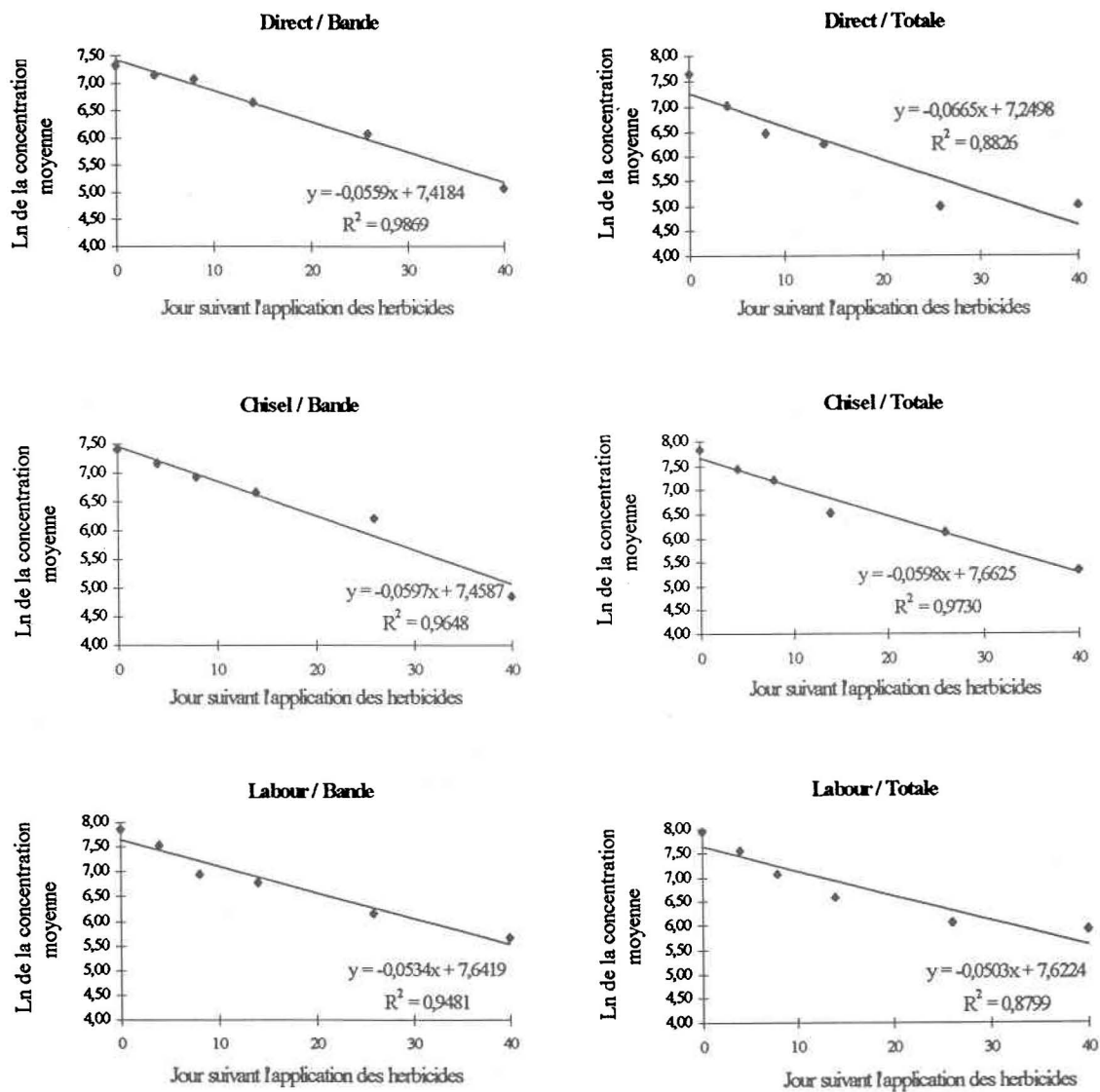


Figure B.7 Logarithme népérien de la concentration de métolachlore (0-10 cm) au site de Frelighsburg 1995 en fonction du temps

B.3 Analyse statistique

Cette section présente les analyses de variance sur les concentrations, ou sur le logarithme naturel des concentrations (Frelighsburg 1994) en composés-parents réalisées pour chaque jour d'échantillonnage suivant la pulvérisation (Tableaux B.13 à B.15). Le grand nombre de tests qu'implique ces analyses jour par jour entraîne la possibilité non négligeable de commettre une erreur de type I (considérer un traitement significatif alors qu'il ne l'est pas). Afin d'éviter ce type d'erreur, le test de Tukey a été appliqué seulement aux variables très significatives dont le seuil de signification est inférieur ou égal à 0,01 (**). (Tableau B.13 à B.15). À titre informatif, les effets significatifs ($0,01 < p \leq 0,05$) sont indiqués par un astérisque (*). Pour ces derniers effets, les tests de comparaison de moyennes ne montrent pas de différences significatives pour 8 des 14 cas identifiés dans les tableaux B.13 à B.15 (résultats non présentés).

Les figures descriptives (Figures B.11 et B.12) présentent les résultats des tests de comparaison de moyennes appliqués sur les variables et combinaison de variables (interaction) dont l'analyse de variance a démontré un effet très significatif. Sur les figures, les colonnes ayant une lettre commune ne sont pas significativement différentes, alors que celles qui n'ont aucune lettre commune le sont (seuil de 0,05). Puisqu'à Varennes l'analyse de variance ne détecte pas d'effet inférieur à 0,01, aucune figure de comparaison de moyennes n'est illustrée. Seuls quelques résultats seront discutés ici car, dans la majorité des cas, aucune raison apparente ne peut permettre d'expliquer les effets ponctuels observés.

Tableau B.13 Analyse de variance sur les concentrations en composés-parents (0-10 cm) réalisée pour chaque jour d'échantillonnage à Varennes 1994

Jour	Atrazine	Métolachlore
0	HERB (*)	X
5	X ^a	HERB (*)
10	X	X
15	X	X
29	X	X
43	X	X

a Aucune variable dont le seuil est $\leq 0,05$

Tableau B.14 Analyse de variance sur le logarithme naturel des concentrations en composés-parents (0-10 cm) réalisée pour chaque jour d'échantillonnage à Frelighsburg 1994

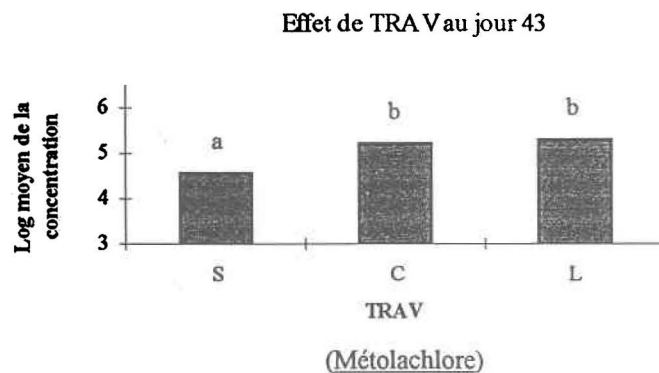
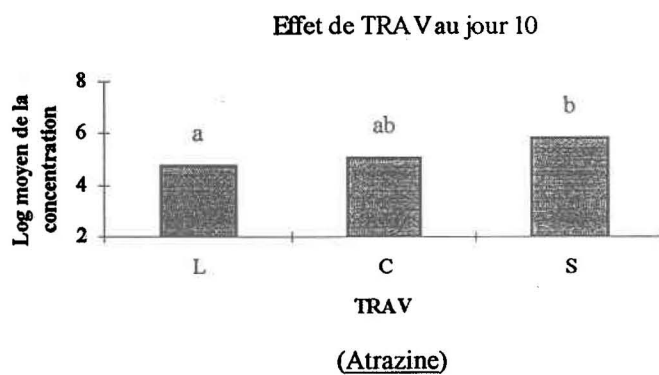
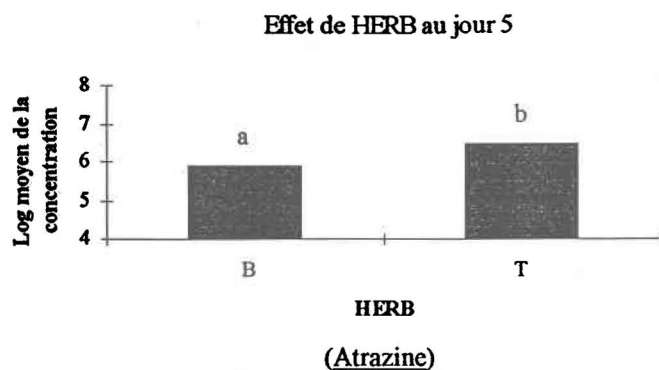
Jour	Atrazine	Métolachlore
0	TRAV * HERB (*)	TRAV (*) TRAV * HERB (*)
5	HERB (**)	HERB (*)
10	TRAV (**) HERB (*)	TRAV (*) TRAV * HERB (*)
15	HERB (*)	X
28	X ^a	X
43	X	TRAV (**) HERB (*)

a Aucune variable dont le seuil est $\leq 0,05$

Tableau B.15 Analyse de variance sur les concentrations en composés-parents (0-10 cm) réalisée pour chaque jour d'échantillonnage à Frelighsburg 1995

Jour	Atrazine	Métolachlore
0	REP (**) HERB (*)	REP (**) TRAV (**) HERB (*)
4	X ^a	TRAV (*)
8	X	X
14	X	X
26	X	X
40	HERB (*)	TRAV (**)

a Aucune variable dont le seuil est $\leq 0,05$



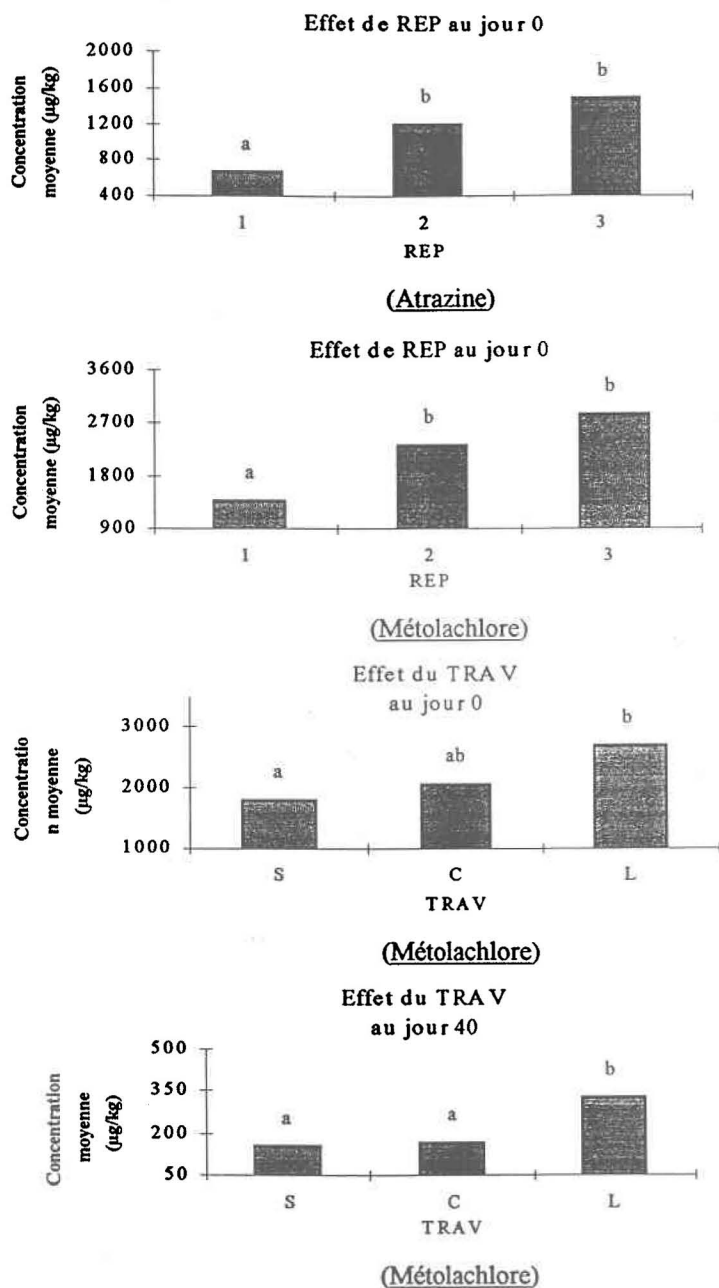
Atrazine		Atrazine		
B	T	L	C	S
5,88 ^a	6,46	4,79	5,10	5,86
358 $\mu\text{g/kg}$	639 $\mu\text{g/kg}$	119 $\mu\text{g/kg}$	164 $\mu\text{g/kg}$	351 $\mu\text{g/kg}$

Métolachlore		
S	C	L
4,59	5,25	5,31
98	191	202

a Logarithme naturel des concentrations

b Concentration ($\mu\text{g/kg}$)

Figure B.8 Impact des traitements sur le logarithme naturel des concentrations en composés-parents (0-10 cm) dans le sol de Frelighsburg 1994



Atrazine			Métochlorure		
3	2	1	3	2	1
667 ^a	1209	1491	1373	2334	2860
Métochlorure			Métochlorure		
S	C	L	S	C	L
155	170	328	1797	2062	2707

a Concentration (µg/kg)

Figure B.9 Impact du bloc de répétition et des traitements sur les concentrations en composés-parents (0-10 cm) à Frelighsburg 1995

Les analyses de variance événement par événement indiquent les principaux effets significatifs ($p \leq 0,01$) suivants:

Frelighsburg 1994

- Au jour 5, le facteur HERB a un effet significatif sur le logarithme de la concentration en atrazine dans le sol (Tableau B.14). Les concentrations en bandes sont inférieures à celles retrouvées en surface totale (Figure B.11).
- Au jour 10, le facteur TRAV a un effet significatif sur le logarithme de la concentration en atrazine dans le sol (Tableau B.14). Les concentrations sous semis direct sont plus élevées que celles observées en labour (Figure B.11).
- Le facteur TRAV a un effet significatif sur le logarithme des concentrations en métolachlore au jour 43 (Tableau B.14). En effet, le semis direct présente des concentrations inférieures par rapport aux deux autres travaux de sol (Figure B.11).

Frelighsburg 1995

- Pour l'atrazine et le métolachlore, un effet significatif est observé pour le facteur REP au jour 0 (Tableau B.15). Les concentrations retrouvées dans le troisième bloc de répétitions au sont inférieures à celles des deux autres répétitions (Figure B.12). Le changement de méthode de prélèvement de sol entre le bloc 3 et les blocs 2 et 1 explique cette observation.
- Le facteur TRAV a un effet significatif sur la concentration en métolachlore au jour 0 (Tableau B.15). Le semis direct présente des concentrations inférieures à celles du labour (Figure B.12).
- Le facteur TRAV a un effet significatif sur la concentration en métolachlore au jour 40 (Tableau B.15). Les concentrations sont plus élevées pour le labour que pour le chisel et le semis direct (Figure B.12).

