

**PERSISTANCE ET MIGRATION D'HERBICIDES
DANS UN SOL SOUS CULTURE DE MAÏS:**

**EFFETS DU TRAVAIL PRIMAIRE DU SOL
ET DE LA PÉRIODE D'ÉPANDAGE DU LISIER**

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

par
Pierre Gagné

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

Décembre 1995

REMERCIEMENTS

Comme je peux maintenant en témoigner, un projet de recherche de maîtrise est un ouvrage de longue haleine, parsemé d'embûches, mais aussi un apprentissage gratifiant, qui ne peut être réalisé sans l'aide attentionnée de nombreuses personnes. Aussi est-ce avec chaleur et gratitude que je désire remercier ici:

- M. Pierre Lafrance, mon directeur de recherche, pour avoir suscité et alimenté maintes réflexions constructives sur mon projet de recherche;
- M. Claude Bernard, du Service des sols du Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec, pour m'avoir permis l'accès au site expérimental et fourni plusieurs renseignements sur ce dernier;
- le personnel du laboratoire de l'INRS-Eau, et plus particulièrement M. Paul Boisvert et Mme Pauline Fournier, pour leur précieuse collaboration;
- l'équipe de recherche de l'INRS-Eau du projet FRDTE-Herbicides (MEF), pour l'utilisation de résultats obtenus parallèlement à la présente étude;
- Marie-Claude Guimond, ma consœur, pour moult discussions sérieuses et moins sérieuses sur nos projets de recherche respectifs;
- Myrto, ma compagne de tous les jours, pour ses conseils judicieux et son support indéfectible, ainsi que ma famille pour ses encouragements répétés.

RÉSUMÉ

Au Québec, les herbicides métolachlore et atrazine sont fréquemment utilisés dans la culture du maïs. Il existe quelques cas de contamination de l'eau souterraine, ce qui est préoccupant étant donné que 65% des municipalités québécoises dépendent de cette ressource pour leur approvisionnement en eau potable. La présente étude vise à évaluer l'efficacité de pratiques culturales sur maïs quant au risque de contamination des nappes phréatiques par le métolachlore et l'atrazine, ainsi que par le dé-éthyle-atrazine (DEA) et le dé-isopropyle-atrazine (DIA), deux sous-produits de dégradation de l'atrazine. Les pratiques culturales comparées sont les suivantes: labour à la charrue à versoirs (la pratique conventionnelle) *versus* labour au chisel (une des pratiques de conservation recommandées), et l'épandage de lisier de porc à l'automne (la pratique courante) *versus* épandage de lisier de porc au printemps en postlevée (la pratique recommandée).

Pour atteindre ces objectifs, deux champs adjacents sous culture de maïs, respectivement de 4% et 7% de pente, ont été étudiés. Deux blocs contigus de quatre parcelles expérimentales (10 m x 3 m) ont été mis en place sur chaque champ et les modalités des facteurs T (travail du sol) et P (période d'épandage) ont été attribuées aux parcelles de chaque bloc selon un plan factoriel. L'étude a été réalisée à Saint-Lambert-de-Lévis, sur un loam limoneux. Le 23 juin 1993 (jour 0), 2.2 kg/ha de métolachlore et 1.4 kg/ha d'atrazine ont été appliqués. L'épandage automnal de lisier (250 kg N-NH₄/ha) a été réalisé en octobre 1992 et l'épandage printanier (157 kg N-NH₄/ha), au jour 16. Des échantillons de sol ont été prélevés dans la strate 0-10 cm aux jours -1, 1, 3, 6, 14, 27, 47 et 73, dans la strate 10-20 cm aux jours -1, 14, 27, 47 et 73, et dans la strate 20-30 cm aux jours -1, 47 et 73. Les composés xénobiotiques ont été extraits au méthanol chaud, concentrés, puis dosés par chromatographie capillaire en phase gazeuse, ces étapes étant soumises à un contrôle de la qualité. L'ensemble des concentrations, d'une part, et les seules concentrations du jour 73, d'autre part, ont fait l'objet d'analyses de la variance.

Les demi-vies moyennes du métolachlore et de l'atrazine dans la strate 0-10 cm ont été respectivement de 26 et 29 jours. La concentration maximale de DEA mesurée dans la strate 0-10 cm du sol a été de ~80 µg/kg. Le DIA était incorrectement dosé par la méthode analytique utilisée. Des profils de concentration en fonction de la profondeur suggèrent que, dans le champ de 4% de pente, trois fois plus de métolachlore et d'atrazine pourraient avoir migré dans le cas du chisel. Toutefois, les tests statistiques ne corroborent que faiblement cette hypothèse puisque les deux travaux de sol ne sont significativement ($p < 0.05$) différents que pour l'atrazine dans la strate 10-20 cm du champ de 4% de pente. Des profils de concentration ainsi que les analyses de la variance ne démontrent ni ne suggèrent une infiltration accrue des herbicides et du DEA suite à l'épandage printanier de lisier au jour 16. Quoique les caractéristiques du dispositif expérimental aient empêché la comparaison statistique des concentrations des deux champs, l'«effet du champ» sur les concentrations de métolachlore et d'atrazine est très prononcé dans le cas du chisel et ce, quelle que soit la strate. Au jour 73, les concentrations en composés xénobiotiques dans le sol ne sont pas significativement différentes ($p \leq 0.05$) ni pour les deux travaux de sol ni pour les deux périodes d'épandage de lisier. En conclusion, l'étude ne permet pas d'établir qu'un des travaux de sol ou qu'une des périodes d'épandage du lisier favorise plus que l'autre la migration des composés xénobiotiques vers la nappe phréatique. Quant à l'«effet du champ», les résultats obtenus ne permettent pas d'en déterminer la nature mais ils indiquent qu'il peut affecter fortement les concentrations d'herbicides dans le sol.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ	v
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES FIGURES	xi
1 INTRODUCTION	1
1.1 Les herbicides agricoles au Québec	1
1.2 Le travail primaire du sol au Québec	5
1.3 La fertilisation organique au Québec	7
1.4 Présentation de l'étude	9
2 REVUE DE LITTÉRATURE	12
2.1 Transformation des composés étudiés	12
2.2 Mobilité des composés étudiés	16
2.2.1 Rétention	17
2.2.2 Infiltration	20
2.2.3 Ruissellement de surface	22
2.2.4 Volatilisation	23
2.3 Persistance des composés étudiés	24
2.4 Effet du travail primaire du sol	26
2.4.1 Propriétés du sol	27
2.4.2 Comportement des composés étudiés	29
2.5 Effet de la période d'épandage du lisier	34
2.6 Effet de la pente	36
3 MÉTHODOLOGIE	38
3.1 Plan d'expérience	38
3.2 Site expérimental de culture	38
3.3 Activités agronomiques	41
3.4 Suivi des herbicides dans la partie supérieure du sol	43
3.5 Dosage des herbicides dans le sol	44
3.6 Analyses statistiques	48
4 RÉSULTATS ET DISCUSSION	49
4.1 Météorologie et humidité du sol	49
4.2 Contrôle de la qualité du dosage	51
4.3 Concentrations dans le sol	57
4.3.1 Concentrations avant l'application des herbicides	57
4.3.2 Analyses de la variance	59
4.3.3 Effets du travail du sol et du champ	62
4.3.4 Effets de la période d'épandage du lisier et du travail du sol	78
4.3.5 Amplitude des persistances et des migrations observées	84
4.4 Forces et faiblesses de l'étude	93

5 CONCLUSION	96
6 BIBLIOGRAPHIE	100
ANNEXE A	
Méthodologie détaillée	129
A.1 Plan d'expérience	130
A.2 Site expérimental de culture	131
A.2.1 Dispositif expérimental	131
A.2.2 Caractéristiques pédologiques des parcelles	132
A.3 Activités agronomiques	134
A.3.1 Description des activités	134
A.3.2 Saison de culture de 1992	135
A.3.3 Saison de culture de 1993	135
A.4 Suivi des herbicides dans la partie supérieure du sol	136
A.4.1 Fréquence d'échantillonnage des parcelles	136
A.4.2 Strates de sol étudiées	137
A.4.3 Échantillonnage des parcelles	137
A.5 Dosage des herbicides dans le sol	141
A.5.1 Pré-traitement de l'échantillon de sol	141
A.5.2 Extraction du sol	142
A.5.3 Concentration de l'extrait	143
A.5.4 Dosage des extraits concentrés	145
A.5.5 Calcul de la concentration en composés	146
A.5.6 Domaine d'application du protocole de dosage	149
A.5.7 Contrôle de la qualité	151
A.6 Analyses statistiques	152
A.6.1 Analyse de la variance des mesures répétées	152
A.6.2 Analyse de la variance au jour 73	158
A.6.3 Vérification des hypothèses des analyses de la variance	159
A.6.4 Distribution des observations et mesure de la tendance centrale ...	161
A.6.5 Évaluation des corrélations	163
ANNEXE B	
Concentrations des échantillons	165
ANNEXE C	
Résultats complémentaires	175
C.1 Rendements des parcelles expérimentales	176
C.2 Vérification des hypothèses des analyses de la variance	177
C.3 Valeurs numériques des seuils observés	196
C.4 Détails du calcul des demi-vies	198
C.5 Résultats concernant les facteurs de correction a(i) et b(i)	202

LISTE DES TABLEAUX

<u>Tableau 2.1:</u>	Principales caractéristiques physico-chimiques du métolachlore, de l'atrazine, du dé-éthyle-atrazine (DEA) et du dé-isopropyle-atrazine (DIA). .	13
<u>Tableau 4.1:</u>	Contenu en eau moyen des strates étudiées, lors de chacune des campagnes d'échantillonnage.	50
<u>Tableau 4.2:</u>	Moyennes (M) et écart type (E) des concentrations de métolachlore, d'atrazine et de DEA dans la strate S au jour -1 et au premier jour d'échantillonnage "post-application" de la strate S.	58
<u>Tableau 4.3:</u>	Résultats des analyses de la variance des mesures répétées pour le métolachlore (MET), l'atrazine (ATR) et le DEA.	61
<u>Tableau 4.4:</u>	Résultats des analyses de la variance au jour 73 pour le métolachlore (MET), l'atrazine (ATR) et le DEA.	62
<u>Tableau 4.5:</u>	Valeurs des coefficients de corrélation r_{MO} et r_s pour le métolachlore, l'atrazine et le DEA au jour J.	72
<u>Tableau 4.6:</u>	Pour chaque groupe de 16 échantillons de sol prélevés le même jour à la même profondeur: Nombre d'échantillons où le DIA a été détecté. . .	90
<u>Tableau A.1:</u>	Granulométrie, contenus en matière organique et en azote, et capacité d'échange ionique (CEC) de la partie supérieure (0-15 cm) du sol de chacune des parcelles à l'automne 1991.	133
<u>Tableau A.2:</u>	pH et contenus en P, K, Ca, Mg, Mn, Cu, et Zn de la partie supérieure (0-15 cm) du sol de chacune des parcelles en date du 5 mai 1993. . .	134
<u>Tableau A.3:</u>	Conditions d'opération du chromatographe pour le dosage des extraits concentrés.	145
<u>Tableau A.4:</u>	Facteurs de correction pour le métolachlore, l'atrazine, le DEA et le DIA: valeurs des facteurs (a et b), intervalle de confiance de 95% des facteurs (i.c. de a et de b) et R^2 de la régression linéaire pondérée de la concentration dosée sur la concentration réelle.	147
<u>Tableau A.5:</u>	Concentrations en métolachlore, atrazine, DEA et DIA des six groupes de solutions ayant servi à la détermination des facteurs de corrections (en ng/mL) et concentrations équivalentes dans le sol (en µg/kg). . . .	149
<u>Tableau A.6:</u>	Degré(s) de liberté et espérance des carrés moyens des différentes sources de variation correspondant à l'analyse de la variance des mesures répétées du composé A dans la strate B.	156
<u>Tableau A.7:</u>	Degré(s) de liberté et espérance des carrés moyens des différentes sources de variation correspondant à l'analyse de la variance du composé A dans la strate B au jour 73.	160

<u>Tableau B.1:</u> Concentrations ($\mu\text{g/kg}$ de sol sec) de métolachlore dans les échantillons de sol de chacune des 16 parcelles.	167
<u>Tableau B.2:</u> Concentrations ($\mu\text{g/kg}$ de sol sec) d'atrazine dans les échantillons de sol de chacune des 16 parcelles.	168
<u>Tableau B.3:</u> Concentrations ($\mu\text{g/kg}$ de sol sec) de DEA dans les échantillons de sol de chacune des 16 parcelles.	169
<u>Tableau B.4:</u> Concentrations ($\mu\text{g/kg}$ de sol sec) de DIA dans les échantillons de sol de chacune des 16 parcelles.	170
<u>Tableau B.5:</u> Concentrations ($\mu\text{g/kg}$ de sol sec) de métolachlore, d'atrazine, de DEA et de DIA dans chacun des 16 blancs de méthode.	171
<u>Tableau B.6:</u> Concentrations ($\mu\text{g/kg}$ de sol sec) de métolachlore, d'atrazine, de DEA et de DIA dans chacun des 16 échantillons de contrôle.	172
<u>Tableau B.7:</u> Pour chacun des 16 échantillons de sol analysés à deux reprises: concentrations ($\mu\text{g/kg}$ de sol sec) de métolachlore, d'atrazine, de DEA et de DIA obtenues lors de la première analyse (C1) et lors de la deuxième analyse (C2).	173
<u>Tableau B.8:</u> Pour chacun des 16 échantillons de sol fortifiés: concentrations ($\mu\text{g/kg}$ de sol sec) de métolachlore, d'atrazine, de DEA et de DIA dans l'échantillon non fortifié (Cnf) et dans l'échantillon fortifié (Cf).	174
<u>Tableau C.1:</u> Rendement des parcelles en tonnes de matière sèche (épis + tiges) par hectare pour 1992 et 1993.	176
<u>Tableau C.2:</u> Seuils de signification observés pour le métolachlore (MET), l'atrazine (ATR) et le DEA, lors des analyses de la variance des mesures répétées. .	196
<u>Tableau C.3:</u> Seuils de signification observés pour le métolachlore (MET), l'atrazine (ATR) et le DEA, lors des analyses de la variance au jour 73.	197
<u>Tableau C.4:</u> Concentration dosée (ng/mL) de métolachlore (MET), d'atrazine (ATR), de DEA et de DIA dans la solution-étalon S du groupe G.	203

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1:	Structure chimique du métolachlore, de l'atrazine, du dé-éthyle-atrazine (DEA) et du dé-isopropyle-atrazine (DIA).	13
Figure 3.1:	Dispositif hiérarchique utilisé pour l'étude du travail du sol (travail conventionnel [Co] et travail réduit [Ré]) et de la période d'épandage du lisier (lisier à l'automne [Au] et lisier au printemps en postlevée [Pr]).	39
Figure 3.2:	Schéma du site étudié et du dispositif expérimental.	40
Figure 3.3:	Schéma des strates de sol échantillonnées (en noir) lors de chacune des huit campagnes d'échantillonnage.	45
Figure 4.1:	Précipitations et température quotidiennes moyennes au site expérimental durant la période de suivi des herbicides.	50
Figure 4.2:	Estimation de la justesses des dosages à l'aide des 16 échantillons de contrôle (EC).	52
Figure 4.3:	Estimation de la précision des dosages à l'aide des 16 échantillons analysés à deux reprises (ED).	55
Figure 4.4:	Estimation de la justesse du dosage à l'aide des 16 échantillons fortifiés (EF).	57
Figure 4.5:	Comparaison des moyennes C4, R4, C7 et R7 pour le métolachlore et l'atrazine dans les strates 0-10, 10-20 et 20-30 cm.	64
Figure 4.6:	Évolution temporelle des concentrations moyennes C4, R4, C7 et R7 dans la strate 0-10 cm. Les sous-figures a) et b) présentent respectivement les concentrations moyennes de métolachlore et d'atrazine.	67
Figure 4.7:	Contenu en matière organique de la strate 0-10 cm et contenu en sable de la strate 0-15 cm de chacune des 16 parcelles expérimentales.	71
Figure 4.8:	Distribution verticale du métolachlore et de l'atrazine dans le sol selon le travail primaire du sol et le champ.	73
Figure 4.9:	Comparaison des moyennes 14, 27, 47 et 73 pour l'atrazine et le DEA dans la strate 10-20 cm de chaque champ.	76
Figure 4.10:	Distribution verticale du DEA dans le sol selon le champ.	77
Figure 4.11:	Comparaison des moyennes 3, 6, 14, 27, 47 et 73 de chacune des combinaisons de période d'épandage de lisier et de travail du sol pour le métolachlore dans la strate 0-10 cm.	79
Figure 4.12:	Comparaison des moyennes AC, AR, PC et PR pour le métolachlore et l'atrazine dans la strate 10-20 cm.	80

<u>Figure 4.13:</u>	Comparaison des moyennes A et P pour l'atrazine et le DEA dans la strate 10-20 cm au jour 73.	80
<u>Figure 4.14:</u>	Évolution temporelle, pour le métolachlore, des concentrations moyennes AC, AR, PC et PR dans la strate 0-10 cm.	82
<u>Figure 4.15:</u>	Distribution verticale du métolachlore et de l'atrazine dans le sol selon la période d'épandage du lisier et le travail primaire du sol.	83
<u>Figure 4.16:</u>	Comparaison des moyennes des différents jours d'échantillonnage de la strate pour l'atrazine et le DEA dans la strate 0-10 cm, le métolachlore dans la strate 10-20 cm, et le métolachlore, l'atrazine et le DEA dans la strate 10-20 cm.	85
<u>Figure 4.17:</u>	Évolution spatio-temporelle de la concentration moyenne de métolachlore (sous-figure a), d'atrazine (sous-figure b) et de DEA (sous-figure c). . .	87
<u>Figure 4.18:</u>	Évolution temporelle de la concentration moyenne de DEA dans la strate 0-10 cm.	89
<u>Figure A.1:</u>	Schéma d'une parcelle expérimentale isolée.	132
<u>Figure A.2:</u>	Illustration de la stratégie d'échantillonnage utilisée pour la strate 0-10 cm d'une parcelle.	138
<u>Figure A.3:</u>	Fonction de la densité de probabilité, médiane et moyenne de la distribution log-normale $\Lambda(5, 1)$ (sous-figure a) et de la distribution normale $N(5, 1)$ (sous-figure b).	162
<u>Figure C.1:</u>	Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance des mesures répétées du logarithme de la concentration de métolachlore dans la strate 0-10 cm.	178
<u>Figure C.2:</u>	Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance des mesures répétées du logarithme de la concentration d'atrazine dans la strate 0-10 cm.	179
<u>Figure C.3:</u>	Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance des mesures répétées du logarithme de la concentration de DEA dans la strate 0-10 cm.	180
<u>Figure C.4:</u>	Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance des mesures répétées du logarithme de la concentration de métolachlore dans la strate 10-20 cm.	181
<u>Figure C.5:</u>	Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance des mesures répétées du logarithme de la concentration d'atrazine dans la strate 10-20 cm.	182

<u>Figure C.6:</u>	Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance des mesures répétées du logarithme de la concentration de DEA dans la strate 10-20 cm.	183
<u>Figure C.7:</u>	Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance des mesures répétées du logarithme de la concentration de métolachlore dans la strate 20-30 cm.	184
<u>Figure C.8:</u>	Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance des mesures répétées du logarithme de la concentration d'atrazine dans la strate 20-30 cm.	185
<u>Figure C.9:</u>	Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance des mesures répétées du logarithme de la concentration de DEA dans la strate 20-30 cm.	186
<u>Figure C.10:</u>	Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance du logarithme de la concentration de métolachlore dans la strate 0-10 cm au jour 73.	187
<u>Figure C.11:</u>	Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance du logarithme de la concentration d'atrazine dans la strate 0-10 cm au jour 73.	188
<u>Figure C.12:</u>	Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance du logarithme de la concentration de DEA dans la strate 0-10 cm au jour 73.	189
<u>Figure C.13:</u>	Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance du logarithme de la concentration de métolachlore dans la strate 10-20 cm au jour 73.	190
<u>Figure C.14:</u>	Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance du logarithme de la concentration d'atrazine dans la strate 10-20 cm au jour 73.	191
<u>Figure C.15:</u>	Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance du logarithme de la concentration de DEA dans la strate 10-20 cm au jour 73.	192
<u>Figure C.16:</u>	Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance du logarithme de la concentration de métolachlore dans la strate 20-30 cm au jour 73.	193
<u>Figure C.17:</u>	Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance du logarithme de la concentration d'atrazine dans la strate 20-30 cm au jour 73.	194
<u>Figure C.18:</u>	Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance du logarithme de la concentration de DEA dans la strate 20-30 cm au jour 73.	195

<u>Figure C.19:</u>	Graphiques de $\ln C_{\text{MET}}$ en fonction de J et régression linéaire de $\ln C_{\text{MET}}$ sur J.	199
<u>Figure C.20:</u>	Graphiques de $\ln C_{\text{ATR}}$ en fonction de J et régression linéaire de $\ln C_{\text{ATR}}$ sur J.	200
<u>Figure C.21:</u>	Graphiques de $\ln C_{\text{MET}}$ en fonction de J et régression linéaire de $\ln C_{\text{MET}}$ sur J.	201
<u>Figure C.22:</u>	Graphiques de $\ln C_{\text{HERB.}}$ en fonction de J et régression linéaire de $\ln C_{\text{HERB.}}$ sur J.	202
<u>Figure C.23:</u>	Graphiques de la concentration de métolachlore dosée de la solution-étalon (y) en fonction de la concentration réelle de la solution-étalon (x). ..	204
<u>Figure C.24:</u>	Graphiques de la concentration d'atrazine dosée de la solution-étalon (y) en fonction de la concentration réelle (x) de la solution-étalon.	204
<u>Figure C.25:</u>	Graphiques de la concentration de DEA dosée de la solution-étalon (y) en fonction de la concentration réelle (x) de la solution-étalon.	205
<u>Figure C.26:</u>	Graphiques de la concentration de DIA dosée de la solution-étalon (y) en fonction de la concentration réelle (x) de la solution-étalon.	205

1 INTRODUCTION

1.1 Les herbicides agricoles au Québec

Au Québec, la période comprise entre la fin des années 1940 et le milieu des années 1980 est marquée par une utilisation croissante des herbicides et autres pesticides en agriculture. En effet, durant les années 1950-60, le développement et l'emploi des pesticides et des engrais minéraux par les agriculteurs s'intensifient et coïncident avec l'avènement de la machinerie agricole moderne; ces innovations augmentent considérablement les rendements et révolutionnent l'agriculture québécoise qui passe alors d'une agriculture diversifiée et de subsistance à une agriculture industrielle caractérisée par une intensification et une spécialisation des productions [Bernier, 1991; Poliquin et Thompson, 1991; Bernard, 1992]. De 1970 à 1985, l'utilisation des pesticides continue de croître, le pourcentage des superficies traitées avec des pesticides au Canada passant de 20% à plus de 50% [Environnement Canada, 1991].

Vers 1980, on commence à s'interroger sur l'utilisation massive des herbicides en agriculture et le concept de "lutte intégrée" aux plantes adventices - c'est-à-dire d'une répression des adventices par un ensemble de méthodes de lutte [Conseil des Productions Végétales du Québec (CPVQ), 1989] - émerge. En effet, le prix des herbicides augmente et plusieurs problèmes sont mis à jour, notamment l'acquisition d'une résistance aux herbicides par certaines plantes adventices, la présence de traces d'herbicides dans les produits récoltés et la contamination de certaines eaux souterraines et de surface [Bernier, 1991]. La lutte intégrée aux plantes adventices peut faire appel à des méthodes telles que le travail du sol, les rotations, les cultures intercalaires et la lutte biologique [Leroux *et al.*, 1990] et doit être privilégiée car elle peut entraîner une réduction des quantités d'herbicides requises et diminuer ainsi les impacts négatifs de ces derniers [Agricultural Institute of Canada (AIC), 1981]. Néanmoins, la lutte intégrée est encore loin d'être une pratique courante [Poliquin et Thompson, 1991] et il est de toute manière certain que les herbicides continueront d'être utilisés puisqu'une répression adéquate des adventices ne pourra être obtenue sans eux dans la majorité des cas [AIC, 1981]. De fait, les herbicides sont efficaces, sélectifs, relativement peu coûteux et la baisse de rendement qu'entraînerait leur abandon ne pourrait être tolérée dans le contexte économique actuel [*ibid*].

Utilisation des herbicides dans la culture du maïs

Au Québec, la culture du maïs est une culture importante qui touche plus de 6 000 producteurs et couvre environ 323 000 ha [Giroux, 1993], soit approximativement 13% des superficies cultivées [Morissette, 1990]. C'est également la culture qui emploie le plus d'herbicides dans la province [Giroux, 1993]. Un des mélanges commerciaux d'herbicides recommandé par le Conseil des productions végétales du Québec (CPVQ) contre les plantes adventices à feuilles larges et les graminées annuelles dans la culture du maïs est le Primextra®, un mélange de métolachlore et d'atrazine en rapport 3:2 [CPVQ, 1993]. Les deux éléments actifs de ce mélange, soit le métolachlore et l'atrazine, sont très utilisés au Québec; à titre d'exemple, l'atrazine était l'herbicide le plus utilisé au Québec en 1985, le métolachlore venant juste après [Ministère de l'Environnement du Québec (MENVIQ), 1992]. L'atrazine a été introduite au Canada vers 1960 [Conseil Canadien des Ministres des Ressources et de l'Environnement (CCMRE), 1989]. Le métolachlore, quant à lui, est homologué au Canada depuis 1977 [Agriculture Canada, 1989a] et est d'usage courant depuis que l'alachlore a été retiré du marché en 1986 [CCMRE, 1991].

Contamination des eaux souterraines et de surface

L'application de petites quantités d'herbicides par unité de surface sur de vastes étendues agricoles peut constituer une source de contamination, et ce même lorsque les herbicides sont correctement manipulés et appliqués [Cheng, 1990]. En outre, si le sol, l'air et l'eau peuvent être contaminés par une telle source "diffuse", l'eau est particulièrement vulnérable car elle transite souvent par la surface des sols où les herbicides ont été appliqués. De fait, les programmes d'échantillonnage menés au Québec depuis 1980 ont révélé plusieurs cas de contamination de cours d'eau et de nappes phréatiques par des herbicides dans les régions agricoles [MENVIQ, 1992].

Le métolachlore et l'atrazine sont toxiques à divers degrés pour l'homme, la faune et la flore. Dans le cas du métolachlore, par exemple, la CL_{50} - 96 h (c'est-à-dire la concentration létale en 96 h pour 50% de la population testée) variait entre 2.0 mg/L et 15 mg/L pour six espèces de poissons d'eau douce, dont une espèce de salmonidé [CCMRE, 1991]; dans le cas de l'atrazine, la CL_{50} - 96 h pour diverses espèces de poissons variait entre 0.22 mg/L et 100 mg/L [CCMRE, 1989]. Les résultats des nombreux essais de toxicité du métolachlore et de l'atrazine effectués chez divers organismes [CCMRE, 1989; *idem*, 1991] ont permis d'établir certains critères de qualité de l'eau qui sont rattachés à l'usage

que l'on désire en faire. Ces critères sont quelquefois provisoires et n'ont pas souvent force de loi; néanmoins, ils permettent d'évaluer l'ampleur et les risques associés à une contamination donnée [MENVIQ, 1992]. La concentration maximale admissible pour l'eau potable établie par Santé et Bien-être Social Canada [1987] est de 50 µg/L pour le métolachlore et de 60 µg/L pour l'atrazine. La concentration maximale recommandée par le Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement (CCMRE) pour protéger la vie aquatique d'eau douce est de 8 µg/L pour le métolachlore et de 2 µg/L pour l'atrazine; dans le cas de l'eau d'irrigation, les recommandations pour le métolachlore et l'atrazine sont respectivement de 28 µg/L et de 10 µg/L [CCMRE, 1989; *idem*, 1991]. Quoiqu'il n'y ait pas de critère les concernant, il a été démontré que les sous-produits de dégradation de l'atrazine sont moins toxiques pour les algues que l'atrazine elle-même; en ordre décroissant de toxicité, ces sous-produits sont le dé-éthyle-atrazine, le dé-isopropyle-atrazine, le diamino-atrazine et l'hydroxy-atrazine [Stratton, 1984].

Depuis une quinzaine d'années, l'échantillonnage des cours d'eau des régions agricoles du Québec révèle qu'ils sont souvent contaminés par de nombreux pesticides dont le métolachlore et sont presque toujours contaminés par l'atrazine [MENVIQ, 1992]. La plupart des tributaires du Haut-St-Laurent (les rivières St-François, Yamaska, Richelieu, St-Jacques, St-Régis, l'Assomption, Châteauguay, de la Tortue et autres) présentent une certaine contamination par les pesticides, les rivières Yamaska, St-Régis et de la Tortue étant les plus sérieusement affectées [*ibid*]. En effet, des concentrations en atrazine supérieures à 2 µg/L ont été mesurées à plusieurs reprises dans ces rivières en 1987-88, des pointes de 16-22 µg/L étant même observées en juillet. En outre, plus de sept autres herbicides, dont le métolachlore, ont été décelés durant la même période dans ces rivières, les concentrations mesurées en métolachlore étant cependant généralement inférieures à 1 µg/L [Forrest et Caux, 1990]. Récemment, en 1992, le Ministère de l'Environnement du Québec installait dix stations de mesure dans les bassins des rivières Yamaska, Richelieu, Nicolet, St-François et Bécancour. Les résultats de la première année d'échantillonnage montrent que plusieurs pesticides sont présents dans tous les cours d'eau échantillonnés en région de culture intensive de maïs, l'atrazine et le métolachlore étant parmi les principaux produits détectés. De plus, et bien que seule l'atrazine ait dépassé à l'occasion son critère pour le respect de la vie aquatique, la présence simultanée de plusieurs pesticides (souvent six et jusqu'à douze) suscite une certaine inquiétude quant à d'éventuels effets toxiques additifs ou synergiques [Berryman

et Giroux, 1993]; les critères mentionnés ont en effet été établis à partir de la toxicité *individuelle* de chaque produit et ne tiennent pas compte de tels effets [MENVIQ, 1992].

Même si la contamination des eaux souterraines par le métolachlore et l'atrazine n'a jamais fait l'objet d'un suivi régulier au Québec, plusieurs cas de contamination ont été mis à jour [*ibid*]. Ainsi, l'échantillonnage d'eau de puits de fermes en 1988-1990 a révélé qu'il y avait de l'atrazine dans un puits sur 18 échantillonnés en 1988 (concentration de 0.4 µg/L), dans quatre sur 30 en 1989 (0.2-1.8 µg/L) et dans deux sur 21 en 1990 (0.8-3.2 µg/L); le métolachlore n'a été décelé que dans un puits (0.4 µg/L) en 1988 [Agriculture Canada, 1989b; *idem*, 1992]. L'échantillonnage entre 1984 et 1986 de plusieurs piézomètres répartis dans les régions de Aston-Jonction, Cap-de-la-Madeleine, Châteauguay, Disraëli, Mercier, St-Anselme, St-Étienne-des-Grès et St-Hermas a également révélé plusieurs cas de contamination de l'eau souterraine par l'atrazine, la concentration maximale observée étant de 3 µg/L, à Ste-Martine près de Châteauguay [MENVIQ, 1992]. Durant la même période, des traces d'atrazine étaient aussi décelées dans l'eau de deux puits servant ou ayant servi à l'alimentation de municipalités [*ibid*] et, en 1989, dans l'eau de trois puits de l'Île d'Orléans servant à l'alimentation en eau potable [Giroux, 1991].

Les réserves d'eau souterraine constituent une importante ressource en eau au Québec: 65% des municipalités et 20% de la population en dépendent pour leur approvisionnement en eau potable [MENVIQ, 1988]. Par ailleurs, le secteur agricole comptait en 1981 sur l'eau souterraine pour satisfaire 78% de ses besoins en eau [Hess, 1986]. Apparemment, la contamination de l'eau souterraine par le métolachlore et l'atrazine a été jusqu'à maintenant sans gravité car les concentrations mesurées étaient généralement inférieures au critère pour la vie aquatique, et toujours considérablement inférieures au critère pour l'eau potable [MENVIQ, 1992]. Malgré cela, il y a lieu de s'inquiéter. Si des quantités plus importantes d'herbicides atteignaient un jour une nappe phréatique, elles pourraient y persister durant plusieurs mois, voire plusieurs années, car la dégradation des composés organiques dans l'eau souterraine est extrêmement lente. Muir [1988], par exemple, rapporte des demi-vies de plusieurs mois à plus d'un an pour l'atrazine dans l'eau souterraine. En outre, dans un tel cas, la réhabilitation de la nappe, qui est un processus long et très coûteux [Council of Environmental Quality, 1981; Environnement Canada, 1985], ne serait probablement pas envisageable dans le contexte économique actuel. Le risque d'une contamination sérieuse de l'eau souterraine par des pesticides tels que le

métolachlore et l'atrazine est bien réel: en 1990 aux États-Unis, l'Environmental Protection Agency a révélé au terme d'une étude exhaustive de cinq ans que plus de 60 000 puits privés et municipaux situés en milieu rural étaient contaminés par des pesticides à des concentrations dépassant les niveaux maximaux admis [United States Environmental Protection Agency, 1990].

1.2 Le travail primaire du sol au Québec

La dégradation des sols, soit l'épuisement de la capacité de production de la couche arable des terres, est un problème d'envergure qui menace aujourd'hui une partie importante du potentiel agricole du Canada et qui a coûté plus d'un milliard de dollars aux agriculteurs canadiens en 1984 seulement [Comité Sénatorial Permanent de l'Agriculture, des Pêches et des Forêts, 1984]. Cette dégradation est attribuable pour une bonne part à la pression exercée sur le secteur agricole pour en augmenter la productivité; les façons culturales associées aux monocultures de plantes annuelles, l'utilisation de machinerie exerçant une pression élevée sur le sol et une fertilisation inadéquate sont quelques uns des facteurs qui contribuent à la dégradation des sols [CPVQ, 1986]. Les formes prédominantes de dégradation sont: la perte de matière organique, la détérioration de la structure du sol, le compactage, l'érosion hydrique et éolienne, l'acidification, les problèmes reliés au drainage et la contamination des sols [*ibid*]. Au Québec, l'érosion hydrique est très probablement la forme de dégradation des sols la plus grave et la plus coûteuse après le compactage des sols par la machinerie [*ibid*].

Les pratiques culturales dites de conservation constituent un moyen efficace de limiter la dégradation des sols [Guertin, 1989; CPVQ, 1986]. Ces pratiques visent: 1) à réduire le nombre de façons culturales par rapport à la pratique conventionnelle; et 2) à laisser au moins 30% des résidus de la culture précédente près de la surface du sol, tout en créant un environnement favorable à la croissance des plantes [Mannering *et al.*, 1987; Guertin, 1989]. Dans le cas de la culture du maïs, la pratique conventionnelle consiste généralement en un labour d'automne avec une charrue à versoirs (travail primaire du sol), suivi au printemps de façons superficielles à l'aide d'outils à disques ou à dents (travail secondaire du sol). La pratique conventionnelle perturbe toute la surface du sol et enfouit tous les résidus de récolte, soit les chaumes du maïs dans le cas du maïs-ensilage et les

chaumes et pailles du maïs dans le cas du maïs-grain [Côté, 1991]. Dans le cas de la culture du maïs, les principales pratiques de conservation sont le semis direct, la culture sur billons et la culture sur résidus [*ibid*; Guertin, 1989]. Le semis direct ne nécessite aucune autre préparation du sol que l'ouverture d'une étroite tranchée pour déposer la semence, et tous les résidus de la récolte précédente demeurent sur le sol. La culture sur billons consiste à cultiver le maïs sur des rangs surélevés (billons) qui favorisent un ressuyage et un réchauffement plus rapides; cette technique implique un travail minimal d'environ un tiers de la surface lors du semis et concentre les résidus entre les rangs. La culture sur résidus regroupe quant à elle des pratiques culturales qui travaillent grossièrement la surface complète du sol, sans inverser la couche de labour (0-15 cm); les instruments utilisés pour ce type de culture - chisel, cultivateur léger, herse à disques, etc. - mélangent les couches superficielles du sol mais laissent cependant de 30% à 50% des résidus en surface. Il est à noter que, dans le cas du semis direct, le contrôle des plantes adventices repose entièrement sur l'emploi d'herbicides, ce qui n'est pas le cas des deux autres pratiques qui font également appel au sarclage. La réduction du travail du sol et le maintien des résidus près de la surface sont les principaux facteurs limitant la dégradation des sols; la culture sur résidus augmente l'infiltration de l'eau dans le sol, diminue le ruissellement de surface et les pertes en éléments nutritifs y étant associées, réduit l'érosion hydrique et éolienne, protège le sol contre la battance, améliore la structure du sol et accroît la matière organique et l'activité microbiologique à la surface du sol [CPVQ, 1986; Guertin, 1989; Bernard, 1991]. De plus, les pratiques de conservation permettent généralement aux agriculteurs d'économiser temps et énergie [Integrated Dairy Energy System Project, 1986].

Quoiqu'elles soient assujetties à certaines contraintes, les pratiques de conservation peuvent réduire considérablement la dégradation des sols sous culture de maïs au Québec [Bernard, 1991], et leur utilisation est d'ailleurs aujourd'hui relativement répandue et à la hausse. Ainsi, dans la région agricole de St-Hyacinthe, la grande majorité des producteurs de maïs effectuent présentement un travail réduit du sol à l'aide de charrues à disques déportés et quelques producteurs pratiquent soit la culture sur billons (4.5% des producteurs), soit le semis direct (2.6%) [INRS-Eau et F. Bernard inc., 1993a]. Les pratiques de conservation sont également de plus en plus utilisées en Ontario [Duff *et al.*, 1991] et aux États-Unis [Conservation Tillage Information Center, 1985; Soil and Water Conservation Society, 1991]. Il est à noter que, pour un climat frais et humide comme celui

du Québec, les pratiques de conservation présentent cependant certains risques. En effet, les résidus de culture présents à la surface du sol ralentissent le réchauffement et le ressuyage des sols au printemps, ce qui peut résulter en une diminution de la capacité portante du sol, des semis tardifs, un taux de germination réduit, une levée plus lente et, éventuellement, en une réduction des rendements [CPVQ, 1986]. En outre, chacune des pratiques culturales ne convient qu'à certains types de sol et l'on doit évidemment tenir compte de ce fait lors du choix d'une pratique [*ibid*].

1.3 La fertilisation organique au Québec

L'utilisation des fumiers, lisiers et purins par les agriculteurs québécois a énormément évolué en 50 ans. Considérées comme source principale sinon unique d'éléments nutritifs essentiels aux cultures avant 1950, les déjections animales sont devenues des "déchets d'élevage" au cours de la période de spécialisation des années 1950-70, lorsque les productions végétales et animales de plusieurs régions furent dissociées et différenciées [Barnett, 1980; Couture *et al.*, 1992]. À cette époque, les déjections animales, dont la concentration en éléments nutritifs est faible et les coûts de manutention et d'entreposage sont élevés, sont considérées comme une charge pour l'entreprise et gérées essentiellement selon des critères pratiques (capacité d'entreposage, facilité d'épandage, accessibilité aux champs) et économiques (coût minimal de disposition) [*ibid*]. Depuis le milieu des années 1980 cependant, le contexte agro-économique difficile ainsi que les préoccupations environnementales des Québécois changent les mentalités et la tendance est maintenant à une saine gestion et valorisation des déjections animales [Asselin, 1992; Couture *et al.*, 1992].

Les fumiers, lisiers et purins sont à la fois une ressource agronomique et une source potentielle de pollution. En effet, l'épandage annuel "d'engrais de ferme" a de nombreux effets bénéfiques, notamment sur le pH, la capacité de rétention en eau et la matière organique du sol. De plus, parce qu'ils contiennent de l'azote, du phosphore, du potassium et des oligo-éléments nécessaires aux plantes, les engrais de ferme augmentent généralement les rendements [Barnett, 1980]. La valeur fertilisante des déjections animales est très variable selon l'espèce animale, l'alimentation des animaux, ainsi que le mode et la durée de l'entreposage [Couture, 1988]. Les déjections animales

sont bénéfiques lorsqu'elles sont utilisées correctement mais elles peuvent être néfastes si l'épandage est réalisé au mauvais moment ou si des quantités excessives sont épandues. En effet, il peut alors y avoir des effets négatifs pour les cultures [Barnett, 1980] et, surtout, pour l'environnement puisque l'eau de pluie qui lixivie les déjections peut entraîner des quantités appréciables de micro-organismes pathogènes, d'azote ammoniacal (N-NH_4) et de phosphore (P) dans le sol ou vers les cours d'eau [Elektorowicz et Yong, 1992; Piché et Gangbazo, 1992; Miller, 1991]. Au Québec, à titre d'exemple, Asselin *et al.* [1992] ont mesuré une concentration de N-NH_4 de 33 mg/L et de P de 3.5 mg/L dans la rivière Duncan après qu'il y ait eu ruissellement sur un champ ayant reçu du lisier; le N-NH_4 et le P dépassaient alors largement leurs critères pour la vie aquatique qui sont respectivement de 0.5 mg/L et de 0.03 mg/L [CCMRE, 1987]. Dans le cas de l'eau souterraine, une fertilisation azotée excessive résulte généralement en un lessivage de l'azote sous forme de nitrate et il existe des cas sévères de contamination des eaux souterraines par les nitrates au Québec [Asselin, 1992; Hamel, Beaulieu et ass., 1991]. Ainsi, à St-Patrice-de-Beaurivage, la concentration en nitrate de l'eau d'un puits dépassait 40 mg NO_3 /L, soit quatre fois la norme admise pour l'eau potable [Levallois *et al.*, 1987]. L'atteinte d'une saine gestion des déjections animales est nécessaire pour la préservation des eaux vu l'ampleur des quantités produites. Le volume de déjections produit au Québec en 1992, par exemple, a été estimé à 32 millions de m^3 [Couture *et al.*, 1992]. Les porcs, dont les déjections sont presque toujours gérées sous forme de lisier, avaient alors produit 27% de ce volume.

La période d'épandage des déjections animales est un des facteurs qui influencent les pertes en divers composés vers les eaux souterraines et de surface, les autres facteurs étant le mode d'entreposage et d'épandage, la quantité et la composition des déjections épandues, la texture et la topographie du sol, le régime pluviométrique, le type de culture et les façons culturales [Dean et Foran, 1991; Miller, 1991; Patny et Culley, 1989]. L'épandage à l'automne favorise les pertes par ruissellement lors des pluies automnales [Miller, 1991]. L'enfouissement tôt à l'automne favorise quant à lui une transformation de l'azote organique en nitrate qui sera lessivé par les pluies automnales et ce, d'autant plus que les plantes n'absorbent plus de nitrate après la récolte [Theilard de Chardin, 1990]. Au printemps, les producteurs n'ont généralement pas le temps d'épandre avant les semis et cela ne serait de toute manière pas recommandé car les sols sont alors plus humides et pourraient être compactés [Barnett, 1991]. Pour les producteurs ayant du lisier, la

période d'épandage idéale est au printemps en postlevée pour deux raisons: 1) la fertilisation coïncide alors avec le besoin de la culture en azote et autres éléments nutritifs; et 2) l'épandage se fait alors à un moment où le producteur dispose de plus de temps et où le sol est moins susceptible au compactage [Asselin et Gill, 1992]. Quoiqu'aucune étude ou compilation ne décrive quantitativement l'utilisation actuelle des déjections animales au Québec, l'épandage automnal serait le plus pratiqué pour les cultures annuelles telles que les céréales et le maïs selon Couture *et al.* [1992]; l'épandage printanier en postlevée serait cependant à la hausse depuis 1990, particulièrement dans le cas du lisier dans la culture de maïs [*ibid*].

1.4 Présentation de l'étude

La présente étude porte sur les effets du travail primaire du sol et de la période d'épandage du lisier de porc sur la persistance et l'infiltration dans un sol sous culture de maïs de quatre composés xénobiotiques, soit deux herbicides, le métolachlore et l'atrazine, et deux sous-produits de dégradation de l'atrazine, le dé-éthyle-atrazine (DEA) et le dé-isopropyle-atrazine (DIA). Deux travaux primaires et deux périodes d'épandage ont été étudiés. Les travaux sont le labour à la charrue à versoirs et le labour au chisel, et les deux périodes d'épandage sont l'automne et le printemps en postlevée. Un dispositif statistique comprenant deux groupes de huit parcelles expérimentales sous culture de maïs a été utilisé afin de déterminer l'effet des facteurs étudiés. Le premier groupe de huit parcelles était situé sur un champ dont la pente était de 4%, tandis que le second était situé sur un champ adjacent dont la pente était de 7%. L'étude a été réalisée durant l'été 1993. Chacune des parcelles a reçu une dose identique d'un mélange de métolachlore et d'atrazine le 23 juin 1993 (jour 0), puis a été échantillonnée à huit reprises, soit aux jours -1, 1, 3, 6, 14, 27, 47 et 73. Trois profondeurs (0-10 cm, 10-20 cm et 20-30 cm) ont été échantillonnées. La strate 0-10 cm a été échantillonnée à tous les jours d'échantillonnage, la strate 10-20 cm aux jours -1, 14, 27, 47 et 73, et la strate 20-30 cm aux jours -1, 47 et 73. Chaque échantillon de sol a été dosé pour les composés étudiés.

Une fois appliqués au sol, les herbicides se dégradent et sont entraînés vers l'atmosphère, les eaux souterraines et de surface; par ailleurs, ce sont les vitesses auxquelles s'effectuent les différents processus de transformation et de transport qui déterminent la mobilité

et la persistance des herbicides dans le sol [Cheng, 1990]. L'hypothèse de l'étude est que les vitesses des processus régissant le comportement des composés étudiés dans le sol seront significativement affectées et par le travail primaire du sol et par la période d'épandage du lisier de porc. En d'autres mots, il est supposé que la persistance et l'infiltration dans le sol des composés étudiés - et par conséquent le risque de contamination des eaux souterraines par ces composés - sont variables selon le travail primaire du sol effectué (charrue *versus* chisel) et la période d'épandage du lisier (automne *versus* printemps en postlevée). Le bien-fondé de cette hypothèse sera discuté dans la revue de la littérature présentée au prochain chapitre.

Les deux objectifs de l'étude concerne la culture de maïs au Québec sur des pentes susceptibles d'engendrer du ruissellement et visent à minimiser le risque de contamination des nappes phréatiques par le métolachlore, l'atrazine, le DEA et le DIA. Le premier objectif de l'étude est de déterminer si, par rapport au labour à la charrue à versoirs (la pratique culturale conventionnelle), le labour au chisel (une des pratiques de conservation recommandée) réduit la migration verticale des composés xénobiotiques vers la nappe phréatique. Le deuxième objectif de l'étude est de déterminer si, par rapport à l'épandage de lisier de porc à l'automne (la pratique courante), l'épandage de lisier de porc au printemps en postlevée (la pratique recommandée) réduit la migration verticale des composés xénobiotiques vers la nappe phréatique. L'atteinte de ces objectifs aidera les intervenants des milieux agricoles et environnementaux à prendre des décisions éclairées en vue d'un développement durable des ressources agricoles, reposant sur la productivité et la rentabilité des cultures mais également sur la qualité des eaux et la santé des écosystèmes.

La présente étude est pertinente pour plusieurs raisons. Ainsi:

- Il ne semble pas y avoir d'étude québécoise portant sur l'effet des façons culturales sur le comportement du métolachlore ou de l'atrazine, et il n'y a que très peu d'études au niveau mondial sur l'effet de l'épandage de fumier ou de lisier sur le comportement de ces composés [Zsolnay, 1992]. Par ailleurs, il manque présentement d'études sur la migration des herbicides agricoles dans le sol, ces dernières ayant été par le passé beaucoup moins nombreuses que celles portant sur le transport des herbicides par ruissellement [Isensee et Sadeghi, 1994; Nielson et Lee, 1987].

- L'étude a été réalisée au champ et les concentrations en composés xénobiotiques observées dans le sol sont donc représentatives des concentrations qui seraient généralement observées pour un champ de maïs au sol similaire, soumis aux mêmes pratiques culturales et conditions climatiques [Wauchope, 1987; Schiavon, 1988a]. Une telle représentativité ne peut être obtenue en laboratoire à cause de la complexité du système étudié. En contrepartie, l'interprétation des études réalisées au champ, en termes de processus spécifiques, est ardue car tous les processus de transformation et de transport ont cours simultanément et interagissent les uns avec les autres [*ibid*]. Idéalement, le suivi des pertes en herbicides vers les eaux souterraines devrait être réalisé par le dosage de l'eau de la nappe phréatique ou des drains agricoles. Un dispositif comprenant plusieurs parcelles, tel que celui utilisé dans la présente étude, ne permet cependant pas un tel suivi, du fait du mélange des eaux dans les zones non saturée et saturée, et des écoulements de la nappe. Étant donné cette restriction, le suivi réalisé dans la présente étude, soit le suivi des concentrations au niveau de la zone racinaire (0-30 cm de profondeur), est une solution satisfaisante. En effet, c'est dans la zone racinaire qu'a presque exclusivement lieu la dégradation des composés xénobiotiques et que se font principalement ressentir les effets du travail primaire et de la fertilisation organique du sol. Les concentrations observées dans le sol de la zone racinaire nous renseignent sur le niveau relatif des quantités de métolachlore, d'atrazine, de DEA et de DIA qui pourraient atteindre la nappe phréatique; elles constituent ainsi une première indication pour l'identification des pratiques agricoles les moins dommageables pour les eaux souterraines.
- L'étude permet une certaine évaluation de l'effet de la pente sur l'importance des pertes en herbicides vers les eaux souterraines puisqu'elle a été réalisée sur deux champs de pentes différentes. Cet effet est intéressant du fait: 1) que la fraction de l'eau de pluie qui ruisselle augmente avec la pente; et 2) que l'on s'inquiète depuis déjà une décennie de la possibilité que les pratiques de conservation - qui diminuent le ruissellement et augmentent l'infiltration de l'eau dans le sol - augmentent aussi l'infiltration des herbicides dans le sol et donc le risque de contamination des eaux souterraines [Baker, 1987]. Il est cependant à noter que l'effet de la pente n'a pas pu être évalué statistiquement dans la présente étude. De plus, les deux champs étudiés, quoique semblables, ne différaient pas seulement par leur pente et on doit tenir compte de ce fait lors de la comparaison des deux champs.

2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Transformation des composés étudiés

Une fois appliqués au sol, le métolachlore et l'atrazine sont, comme la majorité des pesticides, transformés simultanément par voies biologique (biodégradation) et chimique [Wolfe *et al.*, 1990; Bollag et Liu, 1990]. La figure 2.1 présente la structure chimique du métolachlore, de l'atrazine et des deux sous-produits de dégradation de l'atrazine étudiés, soit le dé-éthyle-atrazine (DEA) et le dé-isopropyle-atrazine (DIA). Le tableau 2.1 présente les principales caractéristiques physico-chimiques des quatre composés étudiés.

Voies de dégradation

Une fois appliqué, le métolachlore peut être dégradé en de nombreux sous-produits, une vingtaine ayant été identifiés à ce jour [Chesters *et al.*, 1989]. La biodégradation est une voie majeure de dégradation [*ibid*] et la dégradation du métolachlore par certains champignons, actinomycètes et bacilles a été rapportée [McGahen et Tiedje, 1978; Krause *et al.*, 1985; Saxena *et al.*, 1987]. En général, l'efficacité de la dégradation varie selon l'espèce microbienne et il est probable que la présence de plusieurs populations accélère la dégradation; seules les chaînes alkyles du métolachlore sont affectées (le noyau aromatique demeure intact) et le métolachlore est dégradé par cométabolisme [Chesters *et al.*, 1989]. La dégradation chimique semble de moindre importance. Bouchard *et al.* [1982] n'ont observé aucune dégradation du métolachlore dans un loam limoneux autoclavé après 120 jours d'incubation alors que l'United States Environmental Protection Agency (USEPA) [1980] rapporte une transformation de 30% du métolachlore ajouté à un sol stérile après 84 jours d'incubation en milieu aérobie. La photolyse par le rayonnement solaire d'une fraction du métolachlore appliqué sur un loam limoneux a été démontrée mais à des températures très élevées (39-55°C) [Dynamac, 1986; USEPA, 1980]. Il est donc impossible d'estimer l'importance de ce processus au champ, en conditions naturelles.

À la différence du métolachlore, l'atrazine se dégrade considérablement par le biais d'une réaction chimique - l'hydrolyse -, la biodégradation n'en demeurant pas moins très importante [CCMRE, 1989]. La première étape de la biodégradation de l'atrazine semble être une désalkylation qui génère soit le DEA (si le groupe éthyle est enlevé), soit le DIA (si le groupe isopropyle est enlevé) [Kaufman et Blake, 1970; Behki et Khan, 1986; Behki *et al.*, 1993]. Il semble y avoir plusieurs voies de dégradation pour le métabolisme

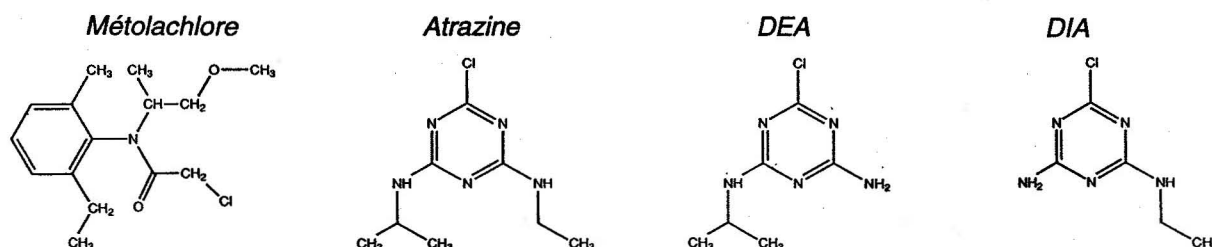


Figure 2.1: Structure chimique du métolachlore, de l'atrazine, du dé-éthyle-atrazine (DEA) et du dé-isopropyle-atrazine (DIA).

Tableau 2.1: Principales caractéristiques^a physico-chimiques du métolachlore, de l'atrazine, du dé-éthyle-atrazine (DEA) et du dé-isopropyle-atrazine (DIA).

Composé	EP	PV (mm Hg)	PF (°C)	PE (°C)	pK _a	SE (mg/L)
Métolachlore ^b	Liquide	1.3 x 10 ⁻⁵	-	100	-	530 à 20°C
Atrazine ^{b, c}	Solide	3.0 x 10 ⁻⁷	173-175	-	1.7	33 à 27°C
DEA ^{d, e}	Solide	-	169-171	-	-	≈380
DIA ^{d, e}	Solide	-	177-179	-	-	≈210

^a EP: état physique à 20°C; PV: pression de vapeur à 20°C; PF: point de fusion; PE: point d'ébullition à 0.001 mm Hg; pK_a: pK_a à 21°C; SE: solubilité dans l'eau. "-" signifie non disponible ou non applicable.

^b Weed Science Society of America [1989]; ^c Chau et Afghan [1982]; ^d Pearlman et Banks [1948].

^e Erickson et Lee [1989].

subséquent du DEA et du DIA par les micro-organismes. Ainsi, Giardina *et al.* [1980; 1982] ont observé une désalkylation de la chaîne alkyle restante, ce qui a généré le dé-éthyle-dé-isopropyle-atrazine (DDA), puis l'élimination d'un groupe amino du DDA, ce qui a résulté en l'apparition du 2-chloro-4-amino-s-triazine (CAT). Dans une étude ultérieure, Giardi *et al.* [1985] rapporte l'ouverture du noyau aromatique du CAT avec pour résultat la production de dicyanodiamidine. Des voies de dégradation impliquant d'autres sous-produits ont également été observées, notamment par Cook et Huetter [1984] et par Jutzi *et al.* [1982]. D'autre part, de nombreuses études signalent une plus grande quantité de DEA que de DIA dans le sol dans la période suivant l'application de l'atrazine [Beynon *et al.*, 1972; Khan et Marriage, 1977; Muir et Baker, 1978; Schiavon, 1988a]. Ceci est dû au fait que la chaîne éthyle est dégradée plus rapidement que la chaîne isopropyle; l'atrazine se dégrade plus rapidement en DEA qu'en DIA et le DIA se dégrade plus rapidement en DDA que le DEA [Skipper et Volk, 1972; Schiavon, 1988a]. Du côté de la dégradation

chimique, l'hydrolyse de l'atrazine en hydroxy-atrazine (HA), soit le remplacement du chlore de l'atrazine par un groupement hydroxyle (-OH), est reconnue comme étant la première et la plus importante des réactions de dégradation de l'atrazine dans le sol [Skipper *et al.*, 1967; *idem*, 1978; Russel *et al.*, 1968; Armstrong et Chesters, 1968; Obien et Green, 1969]. Vraisemblablement, cette hydrolyse implique un déplacement nucléophile du chlore par un OH⁻ en milieu basique et une protonation de l'atrazine avec rupture subséquente de la liaison C-Cl en milieu acide [Horrobin, 1963]. Khan et Marriage [1977], Muir et Baker [1978] ainsi que Hance et Segal [1980] ont tous observé la prépondérance de l'HA parmi les sous-produits de dégradation de l'atrazine. L'hydrolyse de l'atrazine favorise l'ouverture du noyau aromatique et accélère ainsi sa dégradation: l'anneau s-triazinique de l'HA est dégradé de 25 à 40 fois plus rapidement que celui de l'atrazine [Hance et Chesters, 1969; Goswami et Green, 1971; Skipper et Volk, 1972].

Facteurs influençant la dégradation

Généralement, la dégradation du métolachlore et de l'atrazine est principalement influencée par la température, l'humidité, le pH, l'activité microbiologique et la composition du sol [Chesters *et al.*, 1989; CCMRE, 1989; Erickson et Lee, 1989]; il semble cependant probable que d'autres facteurs (potentiel redox, photo-énergie, etc.) jouent aussi un rôle significatif dans certains cas [Wolfe *et al.*, 1990; Bollag et Liu, 1990].

Le taux de dégradation du métolachlore et de l'atrazine augmente avec la température du sol [McCormick et Hitbold, 1966; Walker et Zimdhal, 1981; Bouchard *et al.*, 1982; Zimdhal et Clark, 1982; Walker et Brown, 1985; Smith et Walker, 1989]. Bouchard *et al.* [1982], par exemple, ont étudié pour des températures constantes la dégradation du métolachlore dans un sol à 15% de contenu en eau provenant de la strate 10-20 cm d'un loam limoneux; la demi-vie ($t_{1/2}$) du métolachlore dans le sol a été de 180 jours (j) à 15°C, de 71 j à 23°C, et de 45 j à 37°C, aucune dégradation n'étant détectée en 120 j à 7°C. Utilisant un loam, un loam limoneux et un loam sablonneux, Walker et Zimdahl [1981] ont observé au laboratoire pour des contenus en eau de 17-18% une $t_{1/2}$ de 126-158 j à 5°C, de 59-71 j à 15°C, de 24-35 j à 25°C et de 15-22 j à 35°C pour le métolachlore; les $t_{1/2}$ correspondantes pour l'atrazine étaient de 133-179 j, 50-100 j, 28-47 j et 15-27 j. En général, pour le métolachlore comme pour l'atrazine, une augmentation de 10°C entre 10°C et 30°C réduit la $t_{1/2}$ d'environ la moitié.

Tant que le contenu en eau du sol demeure inférieur à 10-15%, le taux de dégradation des herbicides étudiés augmente également avec le contenu en eau du sol [Walker et Zimdahl, 1981; Zimdahl et Clark, 1982; Smith et Walker, 1989; Walker et Brown, 1985; Singh *et al.*, 1990]. Ceci s'explique principalement par le besoin en eau de la microflore du sol [Gray, 1970] ainsi que par l'influence du contenu en eau sur la concentration en oxygène [Brock, 1970] et sur la concentration en solutés de l'eau du sol [Wolfe *et al.*, 1990]. En dessous d'un certain contenu en eau critique, l'activité microbienne est même très fortement réduite [*ibid*]. L'étude au laboratoire de Walker et Zimdahl [1981] illustre bien cette influence du contenu en eau sur la dégradation: à 25°C et en utilisant les trois sols énumérés au paragraphe précédent, les auteurs ont observé pour le métolachlore une $t_{1/2}$ de 531-1303 j à 2.5% de contenu en eau, de 81-99 j à 5%, de 52-74 j à 8%, de 37-51 j à 12% et de 24-35 j à 17%; dans le cas de l'atrazine, les $t_{1/2}$ correspondantes étaient de 115-480 j, 55-103 j, 43-65 j, 41-53 j et 28-47 j.

Armstrong *et al.* [1967] ont démontré que l'hydrolyse de l'atrazine est sujette à la catalyse acide comme à la catalyse basique. Dans un sol stérile, la $t_{1/2}$ de l'atrazine était supérieure à 1000 j pour des valeurs de pH comprises entre 5 et 10, mais inférieure à 100 j pour des valeurs de pH inférieures à 3 ou supérieures à 11. D'un autre côté, le pH du sol ne semble pas influencer la biodégradation du métolachlore ou de l'atrazine, du moins lorsqu'il se maintient entre 4 et 8 [Chesters *et al.*, 1989; Hance et Segal, 1980].

La composition du sol affecte la dégradation des herbicides étudiés d'une manière variable et incertaine, probablement parce que l'adsorption sur les constituants du sol - principalement la matière organique et l'argile - a potentiellement deux effets opposés. En effet, d'un côté, l'adsorption catalyse la dégradation chimique dans certains cas [Wolfe *et al.*, 1990] mais, en contrepartie, elle rend le composé xénobiotique moins disponible pour la biodégradation [Moyer *et al.*, 1972]. La seule étude traitant de l'effet de la composition du sol sur la dégradation du métolachlore est celle de Zimdahl et Clark [1982], effectuée au laboratoire. Ces chercheurs ont étudié l'effet de la température (10, 20 et 30°C) et du contenu en eau (20, 50 et 80% de la capacité au champ) sur la dégradation du métolachlore dans un loam argileux (28% d'argile) et un loam sablonneux (14% d'argile); la dégradation était toujours au moins deux fois plus rapide dans le loam argileux que dans le loam sablonneux. Malheureusement, il est difficile de tirer des conclusions générales de cette étude car: 1) le loam argileux contenait deux fois plus de matière organique que

le loam sablonneux; et 2) la capacité au champ du loam argileux était supérieure à celle du loam sablonneux et il contenait ainsi toujours plus d'eau que le loam sablonneux. Dans le cas de l'atrazine, l'effet protecteur [McCormick et Hitbold, 1966] et catalyseur [Li et Felbeck, 1972] de la matière organique a été observé mais le résultat net de ces deux effets opposés est variable: Harris [1967] a indiqué que l'atrazine se dégradait plus rapidement dans des sols à fort contenu en matière organique mais Skipper et Volk [1972] n'ont pu mettre en évidence une corrélation entre le taux de dégradation de l'atrazine et le contenu en matière organique lors d'une étude impliquant plusieurs sols différents. Il en va de même pour l'argile qui peut catalyser l'hydrolyse de l'atrazine [Russel *et al.*, 1968; Skipper *et al.*, 1978] mais qui, en présence d'un excès d'eau, n'a apparemment pas d'effet ou un effet protecteur [Harris, 1967; Hance, 1967a; Armstrong et Chesters, 1968]. En définitive, même si Burkhard et Guth [1981a] rapportent que la vitesse de dégradation de l'atrazine augmente avec son adsorption sur le sol, il est difficile de se prononcer sur l'effet général de la composition du sol sur la dégradation des herbicides étudiés.

Quoique de moindre importance, d'autres facteurs peuvent également influencer la dégradation de l'atrazine et du métolachlore. Ainsi: 1) la demi-vie de l'herbicide peut dépendre de sa concentration dans le sol [Singh *et al.*, 1990]; 2) l'intensité du rayonnement solaire affecte la probabilité de photolyse de l'herbicide [Wolfe *et al.*, 1990]; et 3) des composés nucléophiliques dissous dans l'eau du sol tels les ions Al^{3+} et Fe^{3+} pourraient catalyser l'hydrolyse de l'atrazine [Armstrong *et al.*, 1967]. On peut également s'attendre à ce que tout facteur modifiant l'activité microbienne (apport de nutriments, présence de polluants toxiques, etc.) puisse affecter la biodégradation du métolachlore et de l'atrazine. À cet égard, la profondeur dans le sol est en quelque sorte un facteur: en effet, la concentration en nutriments, le contenu en matière organique, les échanges gazeux - et par conséquent l'activité microbienne - diminuent ordinairement avec la profondeur [Wolfe *et al.*, 1990].

2.2 Mobilité des composés étudiés

S'ils sont susceptibles de se dégrader, le métolachlore, l'atrazine, le dé-éthyle-atrazine (DEA) et le dé-isopropyle-atrazine (DIA) appliqués au sol sont également susceptibles de se déplacer vers les autres compartiments environnementaux que sont les eaux

souterraines, les eaux de surface et l'atmosphère [Cheng, 1990]. La vitesse de ce déplacement, cependant, est fortement conditionnée par leur rétention par le sol [*ibid*].

2.2.1 Rétention

La rétention est définie comme étant la capacité du sol de retenir un pesticide; elle réfère sans distinction à: 1) l'adsorption réversible du pesticide sur les surfaces du sol (attraction et rétention du pesticide pour un temps dépendant de son affinité pour la surface); 2) sa précipitation (formation d'une phase solide séparée ou de liaisons avec la surface du sol); et 3) son absorption par les particules ou organismes vivants du sol [Koskinen et Harper, 1990]. En pratique, la rétention ou "sorption" d'un pesticide par un sol est déterminée en ajoutant le sol à une solution du pesticide et en mesurant la baisse de la concentration en phase aqueuse [*ibid*]. L'intensité de la sorption dépend principalement de la composition du sol et des caractéristiques chimiques du pesticide [*ibid*].

Les composés organiques tels que le métolachlore et l'atrazine peuvent être plus ou moins retenus par des interactions électrostatiques (lien H, interaction ionique, pontage cationique, etc.), par partition hydrophobique ou par lien covalent, la sorption d'un composé particulier étant probablement affectée par plusieurs de ces mécanismes [*ibid*]. La littérature n'offre que peu de renseignements sur les mécanismes régissant l'adsorption du métolachlore. Néanmoins, il semblerait que le métolachlore soit retenu par la matière organique du sol par le biais de liens H avec l'oxygène carbonyle de l'herbicide et d'un transfert de charge entre le noyau aromatique de l'herbicide et ceux de la matière organique [Weber et Peter, 1982]. De plus, le mécanisme de rétention pourrait être différent selon la concentration de métolachlore car Odrigawitch *et al.* [1981] rapportent que la première couche de molécules de métolachlore adsorbée l'est plus fortement que les suivantes. Dans le cas de l'atrazine, les liens H, les interactions ioniques, le transfert de charge ainsi que l'hydrophobicité joueraient un rôle important au niveau de la sorption [Hance, 1969; Hayes, 1970; Wang *et al.*, 1990]. Selon Chiou *et al.* [1979], la sorption "hydrophobique" serait une partition de l'atrazine, qui est relativement non polaire, entre l'eau (une phase très polaire) et la matière organique macro-moléculaire (une phase moins polaire). Pour le métolachlore comme pour l'atrazine, l'emprisonnement physique dans la matrice du sol ainsi que la formation de lien covalent avec la surface du sol doivent également contribuer à la rétention. En effet, les études de l'USEPA [1980] et de Schiavon

[1988b] utilisant du métolachlore et de l'atrazine radioactifs indiquent qu'après un certain temps de contact, le sol contient une quantité substantielle de radioactivité ne pouvant être extraite du sol de quelque manière que ce soit.

Pour fins de comparaison, un système sol-eau à l'équilibre de la sorption est presque toujours utilisé pour évaluer la rétention d'un pesticide et ce, même s'il n'est pas assuré que l'équilibre entre le pesticide dissous (D) et adsorbé (A) soit atteint au champ [Koskinen et Harper, 1990]. L'équilibre $D \rightleftharpoons A$ peut être exprimé par le coefficient de distribution sol-eau $K_d = [A]/[D]$ si [A] dépend linéairement de [D] [*ibid*]. Le plus souvent, cependant, la relation entre [A] et [D] n'est pas linéaire et le coefficient de Freundlich - $K_f = [A]/[D]^{1/n}$ - est utilisé [*ibid*]. Wauchope et Myers [1985] ont apparemment observé pour l'atrazine et le linuron l'équilibre séquentiel $D \rightleftharpoons A_f \rightleftharpoons A_d$, où A_f et A_d correspondent respectivement à des sites d'adsorption facilement et difficilement accessibles. L'équilibre $A_f \rightleftharpoons A_d$ serait atteint beaucoup plus lentement que l'équilibre $D \rightleftharpoons A_f$, ce qui pourrait en partie expliquer les nombreux cas d'hystérèse rapportés pour l'atrazine [Hance, 1967b; Raman *et al.*, 1988; Clay *et al.*, 1988; Clay et Koskinen, 1990]. Il y a hystérèse lorsque les isothermes d'adsorption et de désorption sont différents, généralement parce que la désorption est incomplète ou plus lente que l'adsorption [Koskinen et Harper, 1990].

Lorsqu'il est impossible de mesurer un isotherme d'adsorption pour une combinaison pesticide-sol donnée, on doit utiliser une procédure d'estimation. Une approche couramment utilisée consiste à supposer: 1) que l'adsorption s'effectue uniquement sur la matière organique du sol, cette dernière étant quantitativement représentée par le contenu en carbone organique (CO) du sol; 2) que la capacité de rétention de la matière organique ne varie pas d'un sol à l'autre; 3) que l'état d'équilibre est atteint; 4) que l'isotherme d'adsorption est linéaire; et 5) qu'il n'y pas d'hystérèse [Green et Karickhoff, 1990]. On définit alors le coefficient de distribution CO-eau $K_{co} = K_d/f_{co}$, où $f_{co} = (\text{masse du CO})/(\text{masse du sol sec})$, et on utilise la valeur de K_{co} obtenue à partir d'un couple pesticide-sol pour estimer le coefficient de distribution sol-eau (K_d) du pesticide pour un sol dont le contenu en CO est connu [*ibid*]. Tout en affirmant qu'aucune des hypothèses de "l'approche K_{co} " n'est intégralement respectée et que certaines erreurs en découlent forcément, Green et Karickhoff [1990] jugent qu'elle est utile pour des fins de prédiction et de comparaison, particulièrement dans le cas de pesticides peu ou non polaires qui sont principalement retenus au sol par la matière organique. Considérant que

le contenu en matière organique d'un sol agricole est égal à environ 1.7 fois son contenu en CO [Duchaufour, 1991], la littérature rapporte un K_{co} moyen de 263 L/kg pour le métolachlore (domaine: 20-1407 L/kg, coefficient de variation: 150%, 44 valeurs) [Obrigawitch *et al.*, 1981; Chesters *et al.*, 1989]; de 163 L/kg pour l'atrazine (47-394 L/kg, coefficient de variation: 49%, 54 valeurs) [Rao et Davidson, 1982]; de 70 L/kg pour le DIA (70-105 L/kg, 4 valeurs); et de 51 L/kg pour le DEA (41-78 L/kg, 4 valeurs) [Brouwer *et al.*, 1990].

Outre le contenu en matière organique du sol, les autres principaux facteurs affectant la sorption du métolachlore et de l'atrazine par le sol sont la température, le pH, le contenu en argile et la teneur en eau du sol, ainsi que la concentration de l'eau du sol en matière organique dissoute. L'adsorption du métolachlore et de l'atrazine diminue généralement lorsque la *température* augmente [Chesters *et al.*, 1989; CCMRE, 1989]; par exemple, le K_d du métolachlore pour un loam limoneux (12% de matière organique) était de 11 L/kg à 4°C et de 9 L/kg à 21°C. Entre des valeurs de pH de 4.7 et 7.4, le *pH* du sol a eu peu d'effet sur l'adsorption du métolachlore par un loam limoneux, le K_d variant entre 0.6 L/Kg et 0.7 L/kg [Jordan, 1978]. L'atrazine dont le pK_a est de 1.7 n'est quant à elle protonée qu'à partir d'un pH de 3.7 et son adsorption n'est pas affectée par le pH lorsque celui-ci est supérieur à cette valeur [Koskinen et Harper, 1990; Walker et Crawford, 1968]. L'*argile* peut adsorber le métolachlore et l'atrazine [Weber et Peter, 1982; Grundl et Small, 1993] mais il semble, tel que suggéré par Karickhoff [1984], que l'argile ne contribue pas significativement à la capacité de rétention du sol si le rapport du contenu en argile sur le contenu en CO est inférieur à 30. Ainsi, Weber et Peter [1982], qui ont étudié sept sols (0.9-5.8% CO, 2-59% argile) dont le rapport argile/CO était inférieur à 30, n'ont décelé aucune contribution significative de l'argile à l'adsorption du métolachlore. De même, Walker et Crawford [1968], qui ont étudié l'adsorption de l'atrazine sur 19 sols minéraux (0.1-5% CO, 8-63% argile) et sur 17 sols organiques (6-27% CO, 7-54% argile), ont observé que la contribution de l'argile à l'adsorption de l'atrazine n'était significative que pour les sols minéraux. Des variations dans la *teneur en eau* du sol affectent la quantité d'herbicide en solution et la compétition entre les molécules d'eau et les molécules d'herbicide pour les sites d'adsorption du sol [Harper et Koskinen, 1990; Chiou, 1989]. D'autre part, la *matière organique dissoute* dans l'eau du sol peut complexer de nombreux pesticides (P) [Koskinen et Harper, 1990] dont l'atrazine [Wang *et al.*, 1990], et ainsi déplacer l'équilibre $P_{\text{dissous dans l'eau}} \rightleftharpoons P_{\text{adsorbé au sol}}$ vers la gauche.

2.2.2 Infiltration

Le pesticide en solution dans l'eau de la zone non saturée du sol est susceptible de migrer vers la nappe phréatique [Enfield et Yates, 1990]: 1) par diffusion (lent déplacement omnidirectionnel du pesticide dans l'eau du sol dû à l'agitation thermique); 2) par convection (déplacement passif du pesticide avec l'eau d'infiltration); et 3) par dispersion (distribution du pesticide entre des volumes d'eau se déplaçant à différentes vitesses) [Scheunert, 1992]. En général, la diffusion contribue moins au transport du pesticide que la convection et la dispersion [*ibid*], qui résultent du mouvement de l'eau du sol par gravité et capillarité [Enfield et Yates, 1990].

Le flux massique de pesticide transporté vers la nappe phréatique dépend de la concentration de l'eau en pesticide, qui dépend elle-même de la rétention et de la dégradation du pesticide, et du régime d'infiltration de l'eau. Le régime d'infiltration de l'eau, qui est évidemment fortement influencé par les précipitations atmosphériques, est aussi affecté par plusieurs caractéristiques du sol. Notamment: 1) la texture du sol, qui conditionne la perméabilité, la dispersivité et diffusivité hydrauliques (écoulement plus rapide dans un sable que dans un limon, etc.); 2) l'hétérogénéité verticale du sol (ralentissement de l'écoulement en présence de strates, etc.); 3) la structure du sol (présence de macropores, etc.); et 4) l'humidité du sol lors de la précipitation [Hillel, 1989]. Ainsi, par exemple, la présence de macropores (fissures, tunnels de lombrics, etc.) dans la zone racinaire d'un sol peut permettre à l'eau des précipitations de traverser cette zone en quelques minutes [Quisenberry et Phillips, 1978; Germann *et al.*, 1984; Priebe et Blackmer, 1989], ce qui pourrait entraîner une fraction significative d'herbicide à des profondeurs où le contenu en matière organique et l'activité microbienne - et donc la rétention et la biodégradation - sont faibles [Gish *et al.*, 1989]. Un tel transport rapide et préférentiel de l'atrazine aurait apparemment été observé par Gish *et al.* [1989] lors d'une longue (48 h) pluie naturelle de faible intensité et par Starr et Glotfelty [1990] lors d'une pluie simulée de 10 cm.

Tel que l'indiquent les revues de littérature de Chesters *et al.* [1989] et de Schiavon *et al.* [1992], de nombreuses études ont porté sur l'infiltration du métolachlore, de l'atrazine et de ses sous-produits de dégradation dans le sol, ainsi que sur l'effet des facteurs susmentionnés sur cette infiltration. Trois études particulièrement pertinentes sont les suivantes.

Muir et Baker [1978] ont étudié la migration de l'atrazine, du DEA et du DIA dans les 40 premiers centimètres d'un loam sablonneux québécois sous culture de maïs (78% sable, 10% argile, 2.7% matière organique [MO]). Douze mois après l'application de 2.2 kg/ha d'atrazine, l'atrazine, le DEA et le DIA étaient distribués respectivement comme suit dans les strates 0-7.5, 7.5-20 et 20-40 cm, en termes de pourcentage massique de résidus totaux: 13, 27 et 26% pour l'atrazine, 5, 11 et 14% pour le DEA et 0.7, 2.1 et 0% pour le DIA. Ces résultats suggèrent que le DEA est le plus mobile des trois composés et ils sont en accord avec les rétentions relatives de ces trois composés par la matière organique [Brouwer *et al.*, 1990]. Hall *et al.* [1989] ont étudié pendant deux ans l'infiltration du métolachlore et de l'atrazine dans un loam limono-argileux de Pennsylvanie (0-15 cm: 17% sable, 32% argile, 2.0% MO) sous culture de maïs avec charrue. Au jour 0, 2.2 kg/ha de métolachlore et 1.7 kg/ha d'atrazine ont été appliqués. Généralement, les quantités d'atrazine transportées à des lysimètres installés à 120 cm de profondeur était supérieures à celles de métolachlore (perte moyenne par ha de 1.3 g d'atrazine *versus* 0.8 g de métolachlore en 1984, et de 13 g d'atrazine *versus* 10 g de métolachlore en 1985). L'analyse du sol a confirmé que l'atrazine était plus persistante et plus mobile que le métolachlore. Ces auteurs ont de plus observé que l'ampleur des pertes par infiltration dépendait fortement des caractéristiques des précipitations, notamment du temps écoulé depuis l'application des herbicides. Bowman [1990] a étudié, sous deux régimes pluviométriques (averses et averses + apports d'eau supplémentaires), l'infiltration de l'atrazine et du DEA dans un loam limoneux et celle de l'atrazine, du DEA et du métolachlore dans un sable. Pour ce faire, il a confiné dans des tubes d'acier de 70 cm x 15 cm (d.i.) le loam limoneux (0-15 cm: 42% sable, 14% argile, 2.8% MO; 15-70 cm: 1.5% MO) ainsi que le sable (88% sable, 7% argile, 1.5% MO). Les mobilités relatives des composés dans les colonnes de sol étaient toujours DEA > atrazine pour le loam limoneux, et DEA ≥ atrazine > métolachlore pour le sable. Cependant, la comparaison entre l'atrazine et le DEA est difficile puisque: 1) il y a de 10 à 40 fois moins de DEA que d'atrazine; et 2) la dégradation de l'atrazine en DEA s'effectue à différentes profondeurs. Étonnamment, l'atrazine s'est infiltrée plus profondément dans le loam limoneux que dans le sable. D'après Bowman, ceci serait dû au fait que, contrairement au sable qui était plus sec, le loam limoneux était quasi saturé en eau lors de l'application de l'atrazine et demeurait longtemps saturé en eau après une précipitation.

2.2.3 Ruissellement de surface

Lorsque le taux de précipitation dépasse le taux d'infiltration, l'eau ruisselle à la surface du sol et peut alors transporter une quantité significative d'herbicide hors de la parcelle, vers les eaux de surface [Leonard, 1990]. L'eau de ruissellement transporte des sédiments et le métolachlore comme l'atrazine sont transportés à la fois dissous dans l'eau et adsorbés aux sédiments [Glottelty *et al.*, 1984; Bowman *et al.*, 1994]. Cependant, même si la concentration en herbicide des sédiments est souvent supérieure à celle de l'eau par deux à trois ordres de grandeur, le métolachlore, l'atrazine ainsi que tous les autres composés non ioniques dont la solubilité est supérieure à 1 mg/L sont principalement transportés sous forme dissoute, simplement parce que les sédiments ne constituent qu'une petite fraction massique ou volumique du ruissellement [*ibid*; Dynamac, 1986; Wauchope, 1978]. Wauchope et Myers [1985] rapportent que l'adsorption et la désorption de l'atrazine par une douzaine de sédiments différents est rapide, 75% de la valeur à l'équilibre étant atteint en trois à six minutes. Généralement, la strate de sol affectée par le ruissellement est inférieure à 1 cm [Baker et Laflen, 1983]. Gadhiri et Rose [1991a; 1991b] ont démontré: 1) qu'après l'application d'un pesticide, il se développe un gradient de concentration dans les agrégats de sol, les couches externes étant plus concentrées en pesticide que les couches internes; et 2) que l'impact de l'eau de pluie "pèle" les couches externes des agrégats, ce qui explique que les sédiments érodés sont plus riches en pesticide que le sol non érodé.

Les pertes de métolachlore et d'atrazine par ruissellement de surface sont généralement inférieures à 2% et rarement supérieures à 6% de la dose appliquée [Chesters *et al.*, 1989; Bowman *et al.*, 1994; Schiavon *et al.*, 1992; Wauchope, 1978]. L'intervalle de temps séparant l'application des herbicides et le ruissellement de surface est critique [*ibid*]: en révisant un grand nombre d'études, Wauchope [1978] a en effet remarqué que les pertes "exceptionnelles" (supérieures à 2% de la dose appliquée) se produisent presque toujours lorsqu'il y a un ruissellement de surface moins de deux semaines, approximativement, après l'application. Par ailleurs, la perte découlant de ce premier ruissellement de surface constituait ordinairement la plus grande part de la perte totale pour la saison. L'intensité de la pluie est également déterminante puisque: 1) il n'y a de ruissellement de surface que si le taux de précipitation excède le taux d'infiltration; et 2) l'énergie disponible pour l'extraction et le transport des herbicides augmente avec l'intensité de la pluie [Leonard,

1990]. La quantité d'eau tombée affecte, elle, la quantité d'eau et d'herbicide ruisselés [ibid]. Selon Wauchope [1978], une pluie "critique" est une pluie de 10 mm ou plus qui se produit moins de deux semaines après l'application et dont au moins 50% ruisselle. Les caractéristiques du sol sont aussi importantes: 1) la texture, la compactage, ainsi que la formation de croûtes en surface, affectent l'infiltration de l'eau dans le sol; 2) le contenu en matière organique affecte la rétention des herbicides; 3) un contenu élevé en eau au début d'une pluie augmente les chances de ruissellement et en accélère le début; 4) la pente peut augmenter le taux de ruissellement, le détachement et le transport du sol, ainsi que l'épaisseur de la couche de sol où l'herbicide est extrait; 4) le degré d'agrégation et de stabilité affecte le taux d'infiltration, la formation de croûtes, le transport des sédiments et l'enrichissement de ces derniers en herbicide [ibid]. La solubilité, la susceptibilité à la sorption, la formulation (poudre, liquide, etc.) de l'herbicide ainsi que la persistance de ce dernier dans le sol sont également des facteurs qui affectent les pertes d'herbicides par ruissellement de surface. De plus: 1) la concentration de l'herbicide dans l'eau de ruissellement est proportionnelle à son taux d'application; et 2) l'incorporation de l'herbicide dans le sol réduit la quantité d'herbicide exposée au transport par ruissellement [ibid]. Une étude représentative est celle de Bowman *et al.* [1994] réalisée en Ontario sur un champ de maïs (32% sable, 11% argile, 2.9% matière organique) de 5% de pente, à l'aide de pluies simulées de 26 mm en 10 minutes. Les parcelles expérimentales ont reçu 2.2 kg/ha de métolachlore et 1.4 kg/ha d'atrazine. Les pertes de métolachlore et d'atrazine par ruissellement de surface observées pour une pluie simulée le jour même de l'application étaient respectivement de 6% et 4% de la dose appliquée; pour une pluie simulée une semaine après l'application, de 3% et 2% de la dose appliquée; pour une pluie simulée deux semaines après l'application, de moins de 1% de la dose appliquée pour les deux herbicides.

2.2.4 Volatilisation

Pour le métolachlore comme pour l'atrazine, la volatilisation (c'est-à-dire le transfert du sol vers l'atmosphère) est principalement régi par: 1) la volatilité (pression de vapeur) de l'herbicide, qui dépend de ses caractéristiques et qui augmente avec la température; 2) la rétention de l'herbicide par le sol; 3) le vent, qui favorise la volatilisation et la dispersion en éloignant l'air contaminé; et 4) la profondeur de l'herbicide dans le sol, l'herbicide enfoui devant atteindre la surface du sol par diffusion ou convection avant d'être transféré

dans l'atmosphère [Chesters *et al.*, 1989; Schiavon *et al.*, 1992; Taylor et Spencer, 1990]. Burkhard et Guth [1981b] ont étudié le taux de volatilisation du métolachlore au laboratoire. À 20°C, le taux était plus élevé dans un sable que dans un loam limoneux contenant plus de matière organique (3.6% *versus* 2.2%) et retenant donc davantage le métolachlore. De plus, le taux de volatilisation augmentait proportionnellement au taux de renouvellement de l'air au-dessus du sol tandis qu'une augmentation de 10°C a quadruplé le taux de volatilisation. En serre, Streck et Weber [1982] ont observé une perte substantielle par volatilisation (19% en 3 j) de métolachlore appliqué à des résidus de culture mais leur étude a été effectuée dans des boîtes de Petri et à des températures élevées (30-35°C). Dans le cas de l'atrazine, plusieurs études réalisées au laboratoire confirment le rôle de la température, du vent et de la sorption [Schiavon *et al.*, 1992], certaines rapportant de fortes pertes par volatilisation: par exemple, celles de Kerney *et al.* [1964] (40% en 3 j à 35°C) et de Burt [1974] (11% en 2 j à 40°C). Les conditions en laboratoire sont cependant relativement différentes des conditions naturelles et les études sur la persistance de l'atrazine dans le sol indiquent que les pertes par volatilisation ne peuvent être aussi élevées que celles mentionnées ci-haut [Schiavon *et al.*, 1992]. La meilleure estimation à ce jour est vraisemblablement celle de Wienhold et Gish [1994]. Ces chercheurs ont étudié la volatilisation de l'atrazine et de l'alachlore, un composé similaire au métolachlore, en milieu naturel, soit un champ de maïs du Maryland: 35 jours après l'application des herbicides, la perte par volatilisation cumulative était de 4% à 9% pour l'atrazine et de 9% à 14% pour l'alachlore. Dans les deux cas, la moitié de la quantité volatilisée en 35 j s'était volatilisée durant les 4 à 6 premiers jours, le taux de volatilisation initialement élevé diminuant considérablement durant les dix premiers jours.

2.3 Persistance des composés étudiés

La fraction de composés xénobiotiques qui ne disparaît pas du sol par dégradation ou par transport "persiste" dans le sol. Les quantités de métolachlore, d'atrazine, de DEA et de DIA qui persistent dans le sol à une date donnée intègrent donc l'action de tous les processus de transformation et de transport décrits aux sections précédentes.

Par simplicité, il est couramment supposé que la disparition dans le sol d'un composé xénobiotique suit une cinétique d'ordre 1 [Cheng et Lehman, 1985]. Il est alors considéré

que $C = C_0 e^{-kt}$ (où C_0 et C sont les concentrations du composé respectivement au temps $t = 0$ et t , et k est une constante), ce qui implique une demi-vie ($t_{1/2}$) qui ne dépend pas de C_0 puisque alors $t_{1/2} = \ln(2)/k$ [Wolfe *et al.*, 1990]. ($t_{1/2}$ est le temps nécessaire à la diminution de la concentration par un facteur 2). Bien qu'utile, cette approche est empirique, limitée et forcément entachée d'une certaine erreur puisque la disparition résulte de nombreux processus possédant leur cinétique propre et qu'elle n'est donc pas une véritable réaction d'ordre 1, mais plutôt une pseudo-réaction d'ordre 1 qui, en apparence, approche souvent une telle cinétique [Hance et McKone, 1971; Cheng et Lehmann, 1985; Wagenet, 1986; Wagenet et Hutson, 1986]. Fréquemment, en fait, la demi-vie dépend de C_0 et les valeurs de $t_{1/2}$ ne sont donc caractéristiques que du domaine de concentrations dans lequel les mesures ont été prises [Hance et McKone, 1971; Cheng et Lehmann, 1985; Wolfe *et al.*, 1990].

Il est à remarquer que, dans la plupart des études sur la persistance, la concentration de composés xénobiotiques dans le sol est mesurée à l'aide d'une extraction au solvant organique [Rao et Davidson, 1982]. Or, l'efficacité de ce type d'extraction est variable selon les conditions de l'extraction (solvant, température, etc.) [Huang et Pignatello, 1990]. En outre, des études utilisant du métolachlore et de l'atrazine radioactifs indiquent qu'après un certain temps de contact, le sol contient une quantité substantielle de "résidus liés", c'est-à-dire de radioactivité ne pouvant être d'aucune manière extraite du sol [Rao et Davidson, 1982; USEPA, 1980; Schiavon, 1988b]. Schiavon [1988b], qui a étudié la formation des résidus liés de l'atrazine en conditions de terrain, rapporte qu'un an après l'application d'atrazine radioactive (1.6 kg/ha), seulement 37-41% de la radioactivité totale contenue dans les 60 premiers centimètres de sol est récupérée par une extraction au Soxhlet pendant 10 h à l'aide d'un mélange méthanol-eau (80:20). L'USEPA [1980] a rapporté que des résidus liés de métolachlore et de ses sous-produits de dégradation étaient apparemment en équilibre dynamique avec des formes solubles et pourraient donc éventuellement être relargués dans l'eau du sol.

Les $t_{1/2}$ au champ du métolachlore et de l'atrazine, qui ont fait l'objet de nombreuses mesures, sont généralement comprises entre 10 et 70 j [Chesters *et al.*, 1989; Rao et Davidson, 1982]. Deux études particulièrement pertinentes sont les suivantes. Muir et Baker [1978] ont étudié durant trois ans la persistance de l'atrazine ainsi que la formation et la disparition du DEA et du DIA dans les 20 premiers centimètres d'un loam sablonneux

québécois sous culture de maïs (2.7% matière organique, 2.2 kg/[ha•an] d'atrazine). En 1973, la $t_{1/2}$ de l'atrazine était de 14 j (42 j de suivi); en 1974, de 33 j (66 j de suivi); et, en 1975, de 40 j (84 j de suivi). Chaque année, la concentration de DEA augmentait rapidement jusqu'à un maximum de 40-70 µg/kg, puis décroissait lentement durant le reste du suivi. Le DIA a également été détecté mais durant une plus courte période que le DEA et ses concentrations étaient inférieures à 50 µg/kg. Walker et Zimdahl [1981] ont étudié durant deux ans la persistance au champ du métolachlore et de l'atrazine dans les dix premiers centimètres d'un loam du Colorado (2.5% de matière organique), d'un loam limoneux du Mississippi (1.1% de matière organique) et d'un loam sablonneux de l'état de New York (2.6% de matière organique). Chaque champ a reçu 2.5-3.0 kg/ha de métolachlore et 2.0-3.0 kg/ha d'atrazine et a été échantillonné durant environ quatre mois. En 1978, le métolachlore a été plus persistant que l'atrazine dans le loam (25% *versus* 20% de la dose initiale); moins persistant que l'atrazine dans le loam limoneux (5% *versus* 11%); et plus persistant que l'atrazine dans le loam sablonneux (9% *versus* 6%). Les mêmes relations ont été observées en 1979, sauf dans le cas du loam où le métolachlore a été, cette année-là, moins persistant que l'atrazine (14% *versus* 21%). En 1978 comme en 1979, la persistance du métolachlore au différents sites suivait l'ordre: loam $\geq$ loam sablonneux > loam limoneux; dans le cas de l'atrazine, la persistance pour les deux années suivait l'ordre: loam > loam limoneux > loam sablonneux. Tel que le démontre cette étude, il est difficile de se prononcer sur la persistance relative du métolachlore et de l'atrazine, le métolachlore étant, selon le site et les conditions climatiques, tantôt plus persistant, tantôt moins persistant que l'atrazine.

2.4 Effet du travail primaire du sol

Tel que le démontreront les sections 2.4.1 et 2.4.2, le travail primaire du sol au chisel n'a pas le même effet sur les propriétés du sol que celui à la charrue à versoir, ce qui résulte quelquefois en une persistance et/ou une infiltration différente des composés étudiés pour ces pratiques. Cependant, en préambule à ces sections, il est important de souligner que plusieurs des effets sur l'environnement attribués aux pratiques de conservation l'ont été sur la base de recherches comparant deux pratiques extrêmes, soit la pratique conventionnelle impliquant la charrue et le semis direct, une pratique n'impliquant aucun

travail du sol [Logan *et al.*, 1987]. Or, si le choix de ces pratiques très contrastées était logique pour identifier et quantifier des effets sur les propriétés du sol et sur le comportement des pesticides, des études récentes indiquent que les pratiques de conservation impliquant une façon - ne serait-ce qu'une façon réduite - diffèrent peu de la pratique conventionnelle comparativement au semis direct [*ibid*]. Ainsi, les nombreux résultats obtenus avec le semis direct ne peuvent être extrapolés aux autres pratiques de conservation impliquant un travail réduit du sol [*ibid*]. La présente étude porte, rappelons-le, sur la pratique conventionnelle et le chisel, une pratique de conservation impliquant un travail réduit du sol.

2.4.1 Propriétés du sol

Le chisel laisse la surface du sol plus rugueuse que la charrue et, surtout, maintient environ 30% des résidus de la récolte précédente à la surface du sol [Onstad et Voorhees, 1987; Guertin, 1989], le pourcentage exact étant fonction du type de socs utilisé, de la récolte et du nombre de passages effectué [Griffith *et al.*, 1986]. La quantité de résidus en surface varie aussi dans le temps, tel que l'indique l'étude de Cruz [1982] réalisée après six ans de rotation maïs-soja: dans le cas du chisel, la couverture de la surface par les résidus de maïs était de 97% après la récolte, de 56% après le labour automnal et de 42% avant les façons secondaires printanières. À titre de comparaison, les pourcentages correspondants étaient de 98, 1 et 1% dans le cas de la charrue et de 99, 99 et 85% dans le cas du semis direct.

La présence de résidus à la surface du sol en modifie les propriétés physiques et hydrologiques. Généralement, en effet, les résidus diminuent le ruissellement de surface et augmentent l'infiltration de l'eau. Ceci est dû: 1) à l'augmentation de la sinuosité de l'écoulement et la résistance à l'écoulement (écoulement moins rapide, donc plus de temps pour l'infiltration) [Gilley *et al.*, 1986; Griffith *et al.*, 1986]; et 2) à l'absorption d'une partie de l'énergie d'impact des gouttes de pluie, ce qui ralentit le "scellage" de la surface du sol (bris et compaction des agrégats de sol) [Hillel, 1980; Moore, 1981]. De plus, les résidus ralentissent le réchauffement ou le refroidissement du sol, réduisent l'érosion du sol et peuvent diminuer l'évaporation de l'eau du sol [Griffith *et al.*, 1986; Onstad et Voorhees, 1987]. Gold et Loudon [1982], qui ont étudié le ruissellement de surface dans un bassin versant du Minnesota (1% de pente), rapportent que le ruissellement de surface

pour le chisel était égal à 80% de celui pour la charrue. En 1989, ces mêmes auteurs ont rapporté, pour de petits bassins de 4 ha, une réduction du ruissellement de surface de 23% et une augmentation de l'écoulement par les drains de 4% lorsque le chisel était utilisé au lieu de la charrue. Au Québec, Bernard [1990] a rapporté des réductions de 46% du ruissellement de surface et de 77% de l'érosion du sol dans la culture du maïs lorsque le chisel était utilisé au lieu de la charrue. Par ailleurs, l'effet des pratiques de conservation n'est pas constant tout au long de l'année. Kramer [1986], qui a étudié un loam limoneux sous culture de maïs pendant 24 ans, indique en effet que la plus grande réduction du ruissellement de surface et de l'érosion du sol est observée durant la période comprise entre les façons superficielles printanières et le semis. En moyenne, durant cette période, les réductions étaient respectivement de 36% (ruissellement) et 72% (érosion), contre 17% (ruissellement) et 58% (érosion) sur une base annuelle.

De nombreuses études démontrent que le semis direct sépare la couche arable en deux strates en quelques années: dans les 5-10 premiers centimètres de sol, comparativement à la pratique conventionnelle, le sol est plus acide, contient plus d'eau, de nutriments inorganiques et de matière organique, et l'activité microbienne est accrue; d'un autre côté, au delà des 5-10 premiers centimètres de sol, la situation est souvent inversée [Dick et Daniel, 1987]. Dans le cas des autres travaux réduits, qui sont moins intensifs que la charrue mais qui perturbent néanmoins le sol, une telle stratification ne semble pas avoir été mise en évidence [*ibid*]. N'Dayegamiye *et al.* [1993] ont étudié l'effet de la charrue, du travail réduit avec vibroculteur et du billonnage au printemps sur le loam limoneux de Saint-Lambert-de-Lévis où la présente étude a été réalisée. Douze ans après l'établissement des pratiques culturales, il n'y avait aucune stratification du contenu en carbone organique et de la biomasse du sol.

Certains des effets du travail primaire du sol ne peuvent être généralisés car ils dépendent de facteurs tels que le climat, le type de sol, la quantité de résidus et la période de l'année [Smith et Blevins, 1987]. Ainsi, par exemple, la microflore d'une argile mal drainée ne réagira vraisemblablement pas de la même manière que celle d'un sable bien drainé à une baisse de l'évaporation causée par la présence de résidus en surface [*ibid*]. Le nombre d'années écoulées depuis la mise en place de la pratique culturale affecte l'ampleur des effets à long terme tels que la stratification du sol sous semis direct [Dick et Daniel, 1987]. La quantité de résidus produits et les antécédents culturaux peuvent aussi être importants

[Smith et Blevins, 1987]. Doran et Power [1983] ont étudié pendant 9 à 10 ans au Nebraska l'effet des antécédents culturaux: dans le cas d'un sol précédemment cultivé, le travail à la charrue a augmenté le contenu en azote du sol de 16 kg/(ha·an) et le semis direct, de 23 kg/(ha·an); dans le cas d'une prairie naturelle, le travail à la charrue a diminué le contenu en azote du sol de 109 kg/(ha·an) et le semis direct, de 67 kg/(ha·an). Par ailleurs, Smith et Blevins [1987] considèrent que la prédiction de l'effet du travail du sol sur l'activité biologique doit se faire en deux étapes: 1) comprendre l'effet du travail du sol sur l'environnement des organismes du sol (température, humidité, disponibilité des nutriments); et 2) comprendre, d'une manière quantitative et dynamique, l'effet de ces changements environnementaux sur les micro-organismes et sur les réactions qu'ils catalysent.

2.4.2 Comportement des composés étudiés

L'effet des pratiques de conservation sur la dégradation dans le sol des herbicides a été peu étudié et les effets des pratiques de conservation sur les propriétés du sol qui conditionnent la dégradation ne permettent pas de tirer de conclusion puisque certains de ces effets favorisent la dégradation tandis que d'autres la défavorisent [Glottfelty, 1987]. Ainsi:

- Les résidus de culture laissés à la surface du sol augmente le contenu en matière organique du sol, ce qui d'une part favorise la biodégradation en stimulant l'activité microbienne et d'autre part la défavorise en diminuant la biodisponibilité des herbicides (adsorption accrue).
- Les pratiques de conservation, particulièrement le semis direct, ralentissent le réchauffement du sol et donc la dégradation. Par contre, ces pratiques maintiennent le sol plus humide, ce qui favorise la biodégradation en période de déficit en eau, la biodégradation étant très dépendante de l'humidité du sol en deçà d'un certain seuil [*ibid*].

D'autre part, la vitesse de dégradation de la fraction d'herbicides interceptée par le paillis de résidus est inconnue et constitue donc une incertitude supplémentaire [*ibid*].

L'effet du chisel sur les pertes d'herbicides par volatilisation atmosphérique est également incertain et difficile à prédire puisque, d'une part, les pratiques de conservation défavorisent la volatilisation en maintenant le sol plus frais et en augmentant la quantité

de matière organique près de la surface (sorption au sol accrue) et, d'autre part, elles favorisent la volatilisation en préservant l'humidité du sol [*ibid*]. Wiehold et Gish [1994] rapportent un effet substantiel des pratiques de conservation sur les pertes par volatilisation: après 35 jours, 9% de la quantité d'atrazine appliquée s'était volatilisée dans le cas de la pratique conventionnelle, comparativement à 4% de la quantité d'atrazine appliquée dans le cas du semis direct. Whang *et al.* [1993] ont également comparé les pertes d'atrazine par volatilisation sous pratique conventionnelle et semis direct. Dans leur cas, la perte sous semis direct était supérieure à celle sous pratique conventionnelle, les pertes cumulatives demeurant cependant inférieures à 2% de la quantité appliquée quelle que soit la pratique culturale.

Les résidus de culture et la végétation présents à la surface du sol lors de l'application des pesticides peuvent en retenir temporairement une fraction appréciable, leur capacité de rétention étant jusqu'à 50 fois plus grande que celle du sol complet et donc similaire à celle de la matière organique du sol [Boyd *et al.*, 1990; Dao, 1991; Embling *et al.*, 1983]. Martin *et al.* [1978] ont étudié la rétention de l'atrazine et de l'alachlore par des résidus de maïs. Après avoir appliqué les herbicides (1.8 kg/ha) sur les résidus, ils ont simulé une pluie et ont observé: 1) que les concentrations dans l'eau de lixiviation étaient initialement élevées (> 8 mg/L), puis diminuaient rapidement; 2) que de 22 à 34% de la quantité d'herbicides adsorbée aux résidus était lessivé avec les cinq premiers millimètres d'eau, et de 62% à 66%, avec les 35 premiers millimètres d'eau. Ghadiri *et al.* [1984] rapportent une interception de 60% de l'atrazine appliquée par les chaumes de blé d'un champ; après trois semaines et 50 mm de pluie, 90% de l'atrazine présente sur les chaumes avait été lessivé, doublant ainsi la concentration d'atrazine dans le sol. En outre, l'atrazine est moins retenue par les tissus végétaux morts (résidus végétaux âgés) que par les plantes vivantes ou fraîchement récoltées [Sigua *et al.*, 1993].

Tel que démontré par les **études sous pluie naturelle** de Ritter *et al.* [1974], Triplett *et al.* [1978], Baker et Johnson [1979], Glenn et Angle [1987], Witt et Sander [1990] et Hall *et al.* [1991], les pratiques de conservation réduisent en général les pertes en pesticides solubles (métolachlore, atrazine et autres) par ruissellement de surface, principalement parce qu'elles diminuent le volume d'eau de ruissellement transportant les pesticides [Fawcett *et al.*, 1994]. Witt et Sander [1990] ont étudié pendant deux ans au Kentucky l'impact du chisel sur les pertes en atrazine par ruissellement de surface sous pluie

naturelle (application annuelle de 2.2 kg/ha sur un loam limoneux de 3% de matière organique et de 9% de pente). Exprimées en pourcentage de la perte correspondante sous pratique conventionnelle, les pertes en eau et en atrazine sous chisel étaient respectivement de 64% et 50% la première année, et de 18% et 4% la seconde année.

Fawcett *et al.* [1994] ont revu la littérature sur les pertes de pesticides par ruissellement de surface sous pluie naturelle: les pertes sous chisel correspondaient à 10-60% de celles sous pratique conventionnelle (moyenne de 30%, 6 année/site), tandis que celles sous semis direct correspondaient à 0-198% de celles sous pratique conventionnelle (moyenne de 30%, 32 année/site).

Cependant, des **études sous pluie simulée** en parcelles indiquent que les pratiques de conservation ne réduisent pas nécessairement les pertes en pesticides solubles par ruissellement de surface lorsqu'une pluie engendrant du ruissellement se produit moins de 2-3 semaines après l'application des pesticides [Fawcett *et al.*, 1994]. Baker *et al.* [1978], par exemple, ont étudié pour trois sols, soit deux loam limoneux et un loam sablonneux (2% à 3% de matière organique, avec des pentes respectives de 12%, 5% et 5%) et six façons culturales (la charrue, le chisel et quatre autres pratiques de conservation) les pertes d'alachlore et de cyanazine par ruissellement de surface. Ils ont simulé trois fortes pluies rapprochées entre 2 et 5 semaines après l'application des herbicides et observé: 1) que les concentrations d'herbicides dans l'eau de ruissellement étaient positivement corrélées à la quantité de résidus de maïs au sol, ce qui pourrait selon eux être dû au fait que les résidus adsorbaient moins fortement les herbicides que le sol; et 2) que l'augmentation des concentrations d'herbicides compensait généralement la diminution du volume d'eau de ruissellement de surface pour les pratiques de conservation, les pertes sous chisel étant même supérieures de 110% à 160% à celles sous pratiques conventionnelles. Durant deux ans, Sauer et Daniel [1987] ont étudié les pertes d'alachlore et d'atrazine par ruissellement de surface à l'aide de pluies simulées dans les trois semaines suivant l'application des herbicides. Ces chercheurs n'ont observé aucune différence significative entre les pertes sous chisel et sous pratique conventionnelle pour la même raison (baisse du volume d'eau ruisselée compensée par une augmentation de la concentration en herbicides de l'eau ruisselée). Toutefois, on doit souligner que les études sous pluie simulée impliquent presque toujours des pluies extrêmement importantes peu après l'application des herbicides [Fawcett *et al.*, 1994]. Or, si de telles pluies "catastrophiques" révèlent l'ampleur maximale des pertes par

ruissellement de surface, il n'en demeure pas moins qu'elles sont peu représentatives: Sauer et Daniel [1987], par exemple, ont simulé sur leur site une pluie de 136 mm en 1 h qui se produit en moyenne une fois par 100 ans. De plus, la probabilité qu'une telle pluie se produise peu de temps après l'application des herbicides est encore beaucoup plus faible. Ordinairement, les premières pluies après l'application ne sont pas assez importantes pour engendrer un ruissellement de surface et la dynamique est alors très différente: plutôt que d'être entraînées par ruissellement de surface, les molécules d'herbicide adsorbées aux résidus de culture s'infiltrant dans le sol, pour la plupart au-delà de la couche de sol soumise à l'action du ruissellement de surface [Fawcett *et al.*, 1994].

On peut supposer que les pratiques de conservation qui diminuent les pertes de pesticides vers les eaux de surface en diminuant le ruissellement de surface pourraient en retour augmenter les pertes par infiltration vers la nappe phréatique puisque davantage d'eau s'infiltrerait alors dans le sol; cependant, il n'est pas certain que cela soit le cas [Baker, 1987]. En effet, d'autres facteurs jouent aussi un rôle important, notamment: 1) l'évolution temporelle du taux d'infiltration à court terme (au cours d'une averse) comme à long terme (au cours de l'année) [*ibid*]; 2) les voies qu'emprunte l'eau d'infiltration par rapport à l'emplacement du pesticide [Wagenet, 1987]; 3) le taux d'évaporation de l'eau du sol [*ibid*]; et 4) les taux de rétention, de dégradation et de volatilisation des pesticides, qui sont potentiellement différents d'une pratique culturale à l'autre. En outre, le transport préférentiel de l'eau au travers de macropores, phénomène surtout observé pour le semis direct, pourrait vraisemblablement augmenter ou diminuer l'infiltration des pesticides selon le cas: il y aurait augmentation lorsque l'eau dissout le pesticide à la surface du sol et s'écoule au travers des macropores, et diminution lorsque l'eau non contaminée s'écoule au travers des macropores sans entraîner la fraction de pesticide présente dans les agrégats de sol [*ibid*].

Bauman et Ross [1983] ont étudié **l'effet du chisel** sur la persistance et l'infiltration dans le sol de l'atrazine. Pendant un an en Indiana, ils ont comparé la charrue, le chisel et le semis direct sur un loam sablonneux (2.1% de matière organique) et un loam argilo-limoneux (4.7% de matière organique) sous culture de maïs, en échantillonnant les strates 0-1.3, 1.3-2.5, 2.5-5, 5-10, 10-15 et 15-20 cm aux jours 0, 30, 60 et 90, le jour 0 étant le jour de l'application de l'atrazine (3.4 kg/ha). Globalement, les concentrations moyennes d'atrazine dans les cinq premiers centimètres du sol étaient

dans l'ordre semis direct < charrue $\approx$ chisel quel que soit la date ou le site, sauf pour le loam argilo-limoneux au jour 60 où les concentrations moyennes étaient similaires quelle que soit la pratique. Au jour 90, les concentrations moyennes dans la strate 15-20 cm étaient de 26 $\mu\text{g/kg}$ (semis direct) > 2 $\mu\text{g/kg}$ (charrue) $\approx$ 4 $\mu\text{g/kg}$ (chisel) pour le loam sablonneux et de 72 $\mu\text{g/kg}$ (chisel) > 31 $\mu\text{g/kg}$ (semis direct) > 2 $\mu\text{g/kg}$ (charrue) pour le loam argilo-limoneux. Bien que les différences entre ces concentrations ne soient pas statistiquement significatives, il semblerait qu'il y ait eu une plus grande infiltration de l'atrazine sous semis direct dans le loam sablonneux, et sous chisel dans le loam argilo-limoneux. Par ailleurs, les mêmes chercheurs ont évalué la migration de l'atrazine dans le loam sablonneux cinq ans après que les pratiques culturales aient été établies, et ce immédiatement avant l'application annuelle de 3.4 kg/ha d'atrazine. À ce moment, les concentrations en atrazine dans les strates 0-5, 5-10, 10-20, 20-40 et 40-60 cm étaient respectivement de 25, 32, 32, 0 et 0 $\mu\text{g/kg}$ sous charrue; de 33, 39, 15, 2 et 0 $\mu\text{g/kg}$ sous chisel; et de 73, 56, 45, 19 et 9 $\mu\text{g/kg}$ sous semis direct. Les différences entre les concentrations sous chisel et charrue n'étaient pas statistiquement significatives; les différences entre les concentrations sous semis direct et sous charrue étaient statistiquement significatives pour les strates 0-5, 5-10 et 20-40 cm mais non pour les strates 10-20 et 40-60 cm. Sauer et Daniel [1987] ont également étudié l'effet du chisel sur la persistance et l'infiltration dans le sol de l'atrazine, quoique d'une façon plus rudimentaire. De 1980 à 1984, plusieurs parcelles ont été cultivées en monoculture de maïs au Wisconsin (loam limoneux de 6% de pente et de 2.9% de matière organique), dont certaines sous pratique conventionnelle, chisel et semis direct. En mai 1984, 2.8 kg/ha d'atrazine et d'alachlore ont été appliqués au champ et, en octobre 1984, les strates 0-5 cm et 5-13 cm ont été échantillonnées. Aucune différence significative entre les pratiques n'a été décelée dans ces strates quant aux concentrations d'herbicides dans le sol.

L'effet du semis direct sur l'infiltration du métolachlore et de l'atrazine dans des sols sous culture de maïs a été beaucoup plus étudié. L'infiltration sous semis direct est:

- 1) parfois plus grande que celle sous pratique conventionnelle (charrue) - Masse *et al.* [1992] (1990-92, atrazine, loam), Isensee *et al.* [1990] et Isensee et Sadeghi [1994] (1988, 1990, atrazine, loam limoneux);
- 2) parfois plus faible que celle sous pratique conventionnelle - Levanon *et al.* [1993] (atrazine et métolachlore, loam limoneux en laboratoire);

- 3) parfois similaire à celle sous pratique conventionnelle - Sauer et Daniel [1987] (1984, atrazine, loam limoneux), Starr et Glotfelty [1990] (atrazine, loam limoneux avec forte pluie simulée), Masse *et al.* [1992] (1990-92, métolachlore, loam), Isensee *et al.* [1990] et Isensee et Sadeghi [1994] (1986-87, 1991, atrazine, loam limoneux).

Globalement, les études susmentionnées indiquent que le semis direct affecte l'infiltration dans le sol des herbicides étudiés dans certains cas et le faible nombre d'études sur l'infiltration sous chisel ne permet pas de réfuter l'hypothèse que le chisel affecte également l'infiltration dans le sol des herbicides.

2.5 Effet de la période d'épandage du lisier

L'effet de la période d'épandage (automne ou printemps) du lisier de porc sur le comportement des herbicides étudiés découlera principalement des effets à court terme (moins de un mois) de cette fertilisation organique sur les propriétés du sol. En effet, les effets à moyen (moins d'un an) ou à long terme (plus d'un an) de cette fertilisation organique dépendent peu ou pas de sa période d'application [Barnett, 1980; N'Dayegamiye, 1988]. À court terme, l'apport de lisier augmente le pH du sol car l'urée se transforme rapidement en ammoniacque; cette augmentation, qui est directement reliée à la dose appliquée, n'est cependant que temporaire car le pH diminue par la suite lorsque l'ammoniacque est oxydée [Gaudette et Zizka, 1980; Barnett, 1980]. Le lisier contenant de nombreux éléments nutritifs, il est également possible qu'une part de ces éléments soit facilement assimilable et puisse donc stimuler rapidement l'activité microbienne du sol responsable de la biodégradation des herbicides [*ibid*]. *A priori*, cependant, l'effet à court terme considéré comme important du point de vue du comportement des herbicides est l'apport de composés organiques solubles susceptibles de les complexer et d'ainsi augmenter leur solubilité et leur mobilité dans le sol. Zsolnay [1992] estime que l'application de 80 m³/ha de lisier de bovin correspond à un apport de 3 100 kg de carbone organique par hectare. Cette quantité est faible en regard du contenu en carbone organique d'un hectare de sol - 45 000 kg, en supposant une couche arable de 30 cm d'épaisseur, une densité apparente de 1.5 et un contenu en carbone organique de 1%. Cependant, elle est importante lorsque l'on considère que ce même hectare de sol ne contient qu'environ 0.003% de carbone organique soluble [Burford et Bremner, 1975; McGill *et al.*, 1986], soit 135 kg de carbone organique soluble.

Très peu d'études ont porté sur les effets à court terme de la fertilisation organique sur le comportement des herbicides. Zsolnay [1992] a étudié l'effet de l'épandage de lisier de bovin sur la mobilité de l'atrazine dans un sable loameux (76% sable, 7% argile, 1.9% matière organique). Pour ce faire, neuf colonnes de sol non perturbé de 10 cm x 4 cm de diamètre ont été irriguées quotidiennement avec 1 cm d'eau (potentiel matriciel maintenu à -10 kPa, pas de saturation du sol). Trois jours après le début de l'irrigation, l'équivalent de 80 m³/ha de lisier de bovin a été appliqué à trois des colonnes. Après trois autres jours, l'équivalent de 1.9 kg/ha d'atrazine radioactif a été appliqué à toutes les colonnes puis, après trois jours additionnels, trois autres colonnes ont reçu 80 m³/ha de lisier de bovin. Il y avait donc trois traitements: pas de lisier, lisier appliqué avant l'atrazine, et lisier appliqué après l'atrazine. L'application de lisier de bovin a doublé la quantité de composés organiques dissous migrant dans la colonne. Une partie de l'atrazine a été retenue, quoique d'une manière réversible, par la fraction insoluble du lisier de bovin lorsque ce dernier était appliqué avant l'atrazine; dans ce cas, le coefficient de dispersion de l'atrazine était significativement augmenté, et la quantité d'atrazine dans le lixiviat diminuait significativement. L'application de lisier de bovin après l'atrazine n'a eu aucun effet significatif à long terme mais a ralenti le taux d'infiltration de l'atrazine durant les onze premiers volumes de pores (au total, un volume d'eau équivalant à 30 volumes de pores a été élué). Pour expliquer ce résultat, Zsolnay a postulé que l'interaction entre l'atrazine et le sol avait été temporairement augmentée par la matière organique soluble du lisier s'infiltrant dans le sol. Cette hypothèse est cependant douteuse étant donné que la matière organique soluble accroît dans bien des cas la solubilité des pesticides hydrophobes tels que l'atrazine (section 2.2.1). Pelletier [1992] a étudié l'effet d'une fertilisation organique (fumier de cheval et copeaux de bois au taux de 30 m³/ha) pour un sable sous culture de maïs à Pont-Rouge, près de Québec, pendant une saison de culture. Même durant cette courte période, la fertilisation organique a augmenté de façon continue la biomasse (de 22%, en moyenne), l'activité microbienne (de 27%) et le carbone organique soluble (de 24%) des dix premiers centimètres du sol, les différences avec le sol n'ayant pas reçu de fumure n'étant cependant pas toujours statistiquement significatives. Par contre, cette augmentation de l'activité microbiologique n'a pas entraîné une moindre persistance de l'atrazine, ce qui est étonnant puisque la biodégradation est ordinairement le plus important des processus de dissipation de l'atrazine [CCMRE, 1989]. L'absence d'effet sur la persistance de l'atrazine a été attribuée à la sécheresse du sol durant la saison de culture et l'étude semble indiquer que l'activité microbienne et la

biomasse totale ne sont pas toujours des bio-indicateurs valides de l'activité des souches microbiennes pouvant dégrader l'atrazine.

2.6 Effet de la pente

Le ruissellement de surface sur les sols agricoles augmente généralement avec l'inclinaison du sol, quoique l'effet précis de la pente soit influencé par le type de culture, la rugosité du sol et la saturation du profil, l'effet de l'inclinaison sur le ruissellement étant moins important lorsque le contenu en eau du sol est élevé [Wischmeier et Smith, 1978; CPVQ, 1986]. L'érosion hydrique du sol augmente beaucoup plus rapidement que le ruissellement de surface avec l'inclinaison car, lorsque l'inclinaison croît, la stabilité du sol décroît tandis que l'énergie cinétique et la capacité de transport de l'écoulement augmentent [Wischmeier et Smith, 1978; Zachar, 1982]. Bennett [1939] a étudié l'effet de l'inclinaison sur le ruissellement de surface et l'érosion du sol dans des champs de maïs: 1) sur deux loams limoneux de l'Ohio avec des pentes de 8% et 12%, le ruissellement était respectivement de 30% et 42% de la précipitation, alors que l'érosion était de 134 t/ha et 164 t/ha (pente de 22 m de long, 93 mm de précipitation); 2) sur deux argiles du Texas avec des pentes de 2% et 4%, le ruissellement était respectivement de 13% et 17% de la précipitation, alors que l'érosion était de 24 t/ha et 68 t/ha (22 m de long, 89-90 mm); 3) sur deux loams du Missouri avec des pentes de 4% (28 m de long, 102 mm) et 8% (22 m de long, 88 mm), le ruissellement était respectivement de 29% et 28%, alors que l'érosion était de 44 t/ha et 154 t/ha. L'effet précis de l'inclinaison dépendait des propriétés du sol. Néanmoins, la perte de sol triplait généralement lorsque l'inclinaison doublait et, puisque le ruissellement de surface n'augmentait pas autant, cette perte de sol accrue était davantage causée par une intensification de l'action érosive du ruissellement de surface que par une augmentation du ruissellement de surface. L'effet de la longueur de la pente sur le ruissellement de surface est généralement négligeable [Wischmeier et Smith, 1978; Zachar, 1982]. Par contre, la perte moyenne de sol par unité de surface augmente en général substantiellement avec la longueur de la pente, les pertes en un point donné étant proportionnelles à la distance au haut de la pente [*ibid*]. Bennett [1939], par exemple, a étudié pendant quatre ans l'effet de la longueur de la pente pour un loam sableux du Wisconsin avec une pente de 16%: pour des pentes longues de 11, 22 et 44 m, les pertes de sols étaient respectivement de 159, 248 et 286 t/ha. L'irrégularité de la pente influence

également l'érosion du sol: comparativement à une pente plane, l'érosion du sol est approximativement 25% plus faible pour une pente concave, 25% plus forte pour une pente convexe, et très faible pour un terrain ondulé [Zachar, 1982]. L'orientation de la pente joue aussi un rôle. En effet, les pentes ensoleillées (face au sud) sont plus chaudes et souvent plus érodées que les pentes ombragées (face au nord) parce que la température plus élevée du sol ensoleillé entraîne une décomposition de la matière organique, une évapotranspiration et une fonte de neige accrues [*ibid*].

Selon Leonard [1988], une pente plus accentuée pourrait entraîner une augmentation du ruissellement de surface, de l'érosion du sol et de la profondeur effective d'extraction du pesticide. Toutefois, il est peu probable, quoique possible, qu'une pente plus accentuée entraîne une plus grande perte de métolachlore et d'atrazine par ruissellement de surface. En effet, l'inclinaison affecte principalement les pertes de sédiments par érosion hydrique [Zachar, 1982]; or, le métolachlore et l'atrazine perdus par ruissellement de surface sont principalement transportés sous forme dissoute, comparativement peu de métolachlore et d'atrazine étant transportés par les sédiments, sous forme adsorbés (section 2.2.3). À l'aide de pluies simulées, Baker *et al.* [1978] ont étudié les pertes d'alachlore et de cyanazine par ruissellement de surface sur deux loams limoneux (2.0-2.4% de matière organique, pratique conventionnelle et chisel) de 5% et 12% de pente respectivement. L'érosion du sol pour la pente de 12% équivalait à 125-285% de celle pour la pente de 5% mais, étonnamment, le ruissellement de surface pour la pente de 12% équivalait à 50-80% de celui pour la pente de 5% et les pertes d'herbicides par ruissellement de surface pour la pente de 12% n'ont donc été que de 40-60% de celles observées pour la pente de 5%. L'étude de Baker *et al.* [1978] semble être la seule étude portant sur l'effet de la pente sur les pertes en herbicides par ruissellement de surface. De plus, quoique les études sur les pertes en herbicides par ruissellement et par infiltration aient été réalisées sur diverses pentes, il est impossible d'en tirer des conclusions quant à l'effet de la pente car ces études différaient aussi les unes des autres à plusieurs autres égards (climat, type de sol, pratique culturale, etc.). En définitive, la littérature offre peu de renseignements sur l'ampleur et l'importance relative de l'effet de la pente sur le comportement des herbicides.

3 METHODOLOGIE

Ce chapitre décrit succinctement la méthodologie de l'étude, soit: 1) le plan d'expérience; 2) le site expérimental; 3) les activités agronomiques; 4) le suivi des herbicides dans la partie supérieure du sol; 5) le dosage des herbicides dans le sol; et 6) les analyses statistiques. La méthodologie est présentée en détail à l'annexe A.

3.1 Plan d'expérience

Deux travaux primaires du sol (T), le travail conventionnel (charrue) et le travail réduit (chisel), ainsi que deux périodes d'épandage du lisier (P), le printemps en postlevée et l'automne, ont été étudiés à l'aide d'un dispositif hiérarchique (figure 3.1). Ce dispositif était constitué de 16 parcelles emboîtées dans deux champs (C) dont les dénivellations étaient respectivement de 4% et de 7%. Huit parcelles, regroupées en deux blocs de quatre parcelles contiguës, étaient emboîtées à l'intérieur de chaque champ. Les modalités des facteurs T et S étaient attribuées aux quatre parcelles de chaque bloc selon un plan factoriel.

Le champ dans lequel se trouve une parcelle constitue un facteur (le facteur C) au même titre que le travail du sol qu'elle subit et la période où elle reçoit du lisier. D'ailleurs, il est important d'inclure le facteur C dans le modèle statistique, afin d'augmenter la puissance des tests pour les facteurs T et P en retranchant de l'erreur la variabilité associée au facteur C. Il doit toutefois être souligné qu'il n'y a pas de répétition du facteur C. En effet, les deux blocs de chaque champ ne constituant pas des répétitions de chaque champ mais plutôt des sous-échantillons de chaque champ [Milliken et Johnson, 1984]. Ainsi: 1) l'effet du "champ" est composé de l'effet de la dénivellation mais aussi de tout autre effet affectant spécifiquement l'un ou l'autre des deux champs; et 2) il est impossible de déterminer si l'effet du "champ" est significatif puisque le dispositif ne permet pas d'obtenir une évaluation indépendante de la variabilité associée au facteur C [*ibid*].

3.2 Site expérimental de culture

L'étude a été réalisée à Saint-Lambert-de-Lévis, sur l'un des sites de culture de la station de recherche du Service des sols du Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de

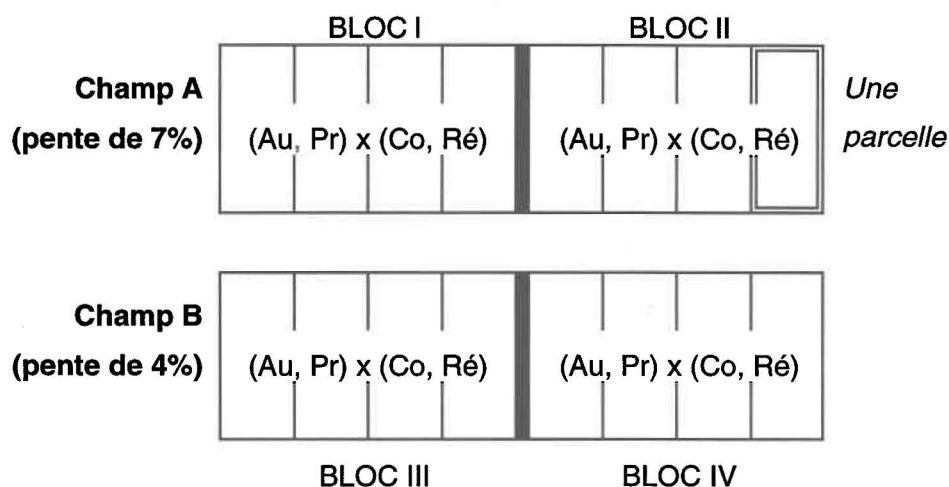


Figure 3.1: Dispositif hiérarchique utilisé pour l'étude du travail du sol (travail conventionnel [Co] et travail réduit [Ré]) et de la période d'épandage du lisier (lisier à l'automne [Au] et lisier au printemps en postlevée [Pr]).

l'Alimentation du Québec. Le site de culture expérimental était constitué de deux champs de pentes différentes, séparés par un ruisseau de drainage quasi rectiligne, coulant du nord-est vers le sud-ouest. Les deux champs étaient en pente vers le ruisseau. Durant les saisons de culture de 1990 et de 1991, les deux champs ont été cultivés pour des plantes céréalières, dont l'orge. Ils ont ensuite été labourés avec une charrue à l'automne 1991, puis hersés à plusieurs reprises au printemps 1992, juste avant que ne soit mis en place le dispositif expérimental décrit ci-dessous.

Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental a été mis en place en mai 1992. Tel que le montre la figure 3.2, il comprenait deux séries de huit parcelles rectangulaires de 3 m par 10 m, situées respectivement de part et d'autre du ruisseau. Chacune des parcelles était orientée perpendiculairement au ruisseau et comprenait quatre rangs de maïs de 10 m de long, également espacés d'environ 75 cm. La dénivellation des huit parcelles situées au nord-ouest du ruisseau (parcelles 1 à 8) variait entre 6% et 8% et celle des huit parcelles situées au sud-est du ruisseau (parcelles 11 à 18), entre 3% et 5%.

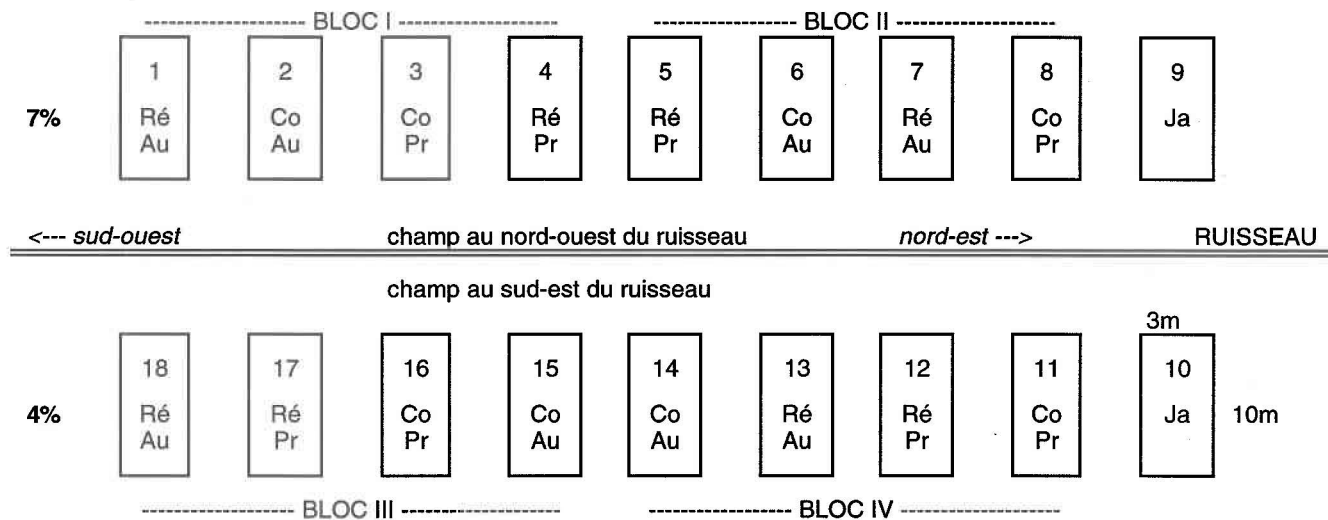


Figure 3.2: Schéma du site étudié et du dispositif expérimental. (Au: lisier à l'automne; Pr: lisier au printemps en postlevée; Co: travail conventionnel; Ré: travail réduit; Ja: parcelles en jachère non utilisées dans la présente étude.)

Afin d'empêcher tout apport externe d'eau de ruissellement dans les parcelles, des feuilles d'acier galvanisé ont été enfoncées verticalement dans le sol aux limites latérales et supérieures des parcelles. À la limite inférieure de chaque parcelle, une auge en acier galvanisé de 15 cm de diamètre a été enfoncée dans le sol jusqu'à ce que les bords de l'auge soient au ras du sol. Cette auge était connectée perpendiculairement en son centre à une deuxième auge qui était dirigée vers le bas de la pente, de manière à ce que l'eau de ruissellement recueillie par les auges soit évacuée hors de la parcelle.

Caractéristiques pédologiques des parcelles et mesures météorologiques

Le sol du site est un loam limoneux de la série Le Bras. Les caractéristiques du sol des parcelles (granulométrie, pH, capacité d'échange ionique, et contenus en matière organique, N, P, K, Ca, Mg, Mn, Cu, et Zn) sont présentées à l'annexe A. Durant la période de suivi des herbicides dans le sol, les précipitations sur chacun des deux champs du site ont été enregistrées par un pluviomètre. La température de l'air prévalant au site durant la période de suivi a été estimée à l'aide des mesures effectuées à la station météorologique la plus proche, soit la station de Beauséjour du Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec. Cette station est située à environ 12 km du site expérimental.

3.3 Activités agronomiques

Le dispositif expérimental a été mis en place en mai 1992 et le suivi des herbicides dans le sol a été effectué durant la saison de culture 1993. Les sections qui suivent décrivent puis énumèrent par ordre chronologique les activités agronomiques réalisées entre la mise en place du dispositif et la fin de la saison de culture de 1993.

Description des activités

TRAVAIL DU SOL: Le sol des parcelles 2, 3, 6, 8, 11, 14, 15 et 16 est labouré avec une charrue à versoirs sur 15-20 cm de profondeur; ce travail est ci-après appelé travail conventionnel du sol car il consiste en un retournement complet de la couche de labour (tous les résidus de culture sont enfouis). Le sol des autres parcelles est travaillé au chisel à dents vrillées sur 15-20 cm de profondeur; ce travail est ci-après appelé travail réduit du sol car il ne consiste qu'en un remaniement partiel de la couche de labour (de 35% à 40% des résidus demeurent en surface).

FERTILISATION ORGANIQUE: À l'automne, du lisier de porc est épandu sur les parcelles 1, 2, 6, 7, 13, 14, 15 et 18, la dose visée étant de 250 kg N/ha. Cette forte dose d'azote a été jugée adéquate étant donné les pertes considérables qui sont encourues entre l'épandage du lisier, à l'automne, et l'assimilation de l'azote par les plantes, au printemps et à l'été suivants. Les autres parcelles sont fertilisées au lisier de porc au printemps alors que le maïs a des besoins élevés en azote (plants hauts de 15-30 cm). La dose visée est alors de 150 kg N/ha.

SEMIS DU MAÏS: Le maïs (du cultivar Hayland 2300 UTM) est semé au taux de 88 000 plants/ha.

TRAITEMENT PHYTOSANITAIRE: Les herbicides, utilisés contre les plantes adventices à feuilles larges et les graminées annuelles, sont appliqués en postlevée du maïs et conformément aux directives du Conseil des Productions Végétales du Québec (CPVQ) alors en vigueur [CPVQ, 1989; idem, 1993]. Les herbicides sont appliqués sur toute la surface des parcelles, à l'aide d'une rampe munie de plusieurs buses de pulvérisation.

RÉCOLTE ET RENDEMENT: Après les premiers gels, le maïs est récolté et les résidus broyés (chaumes et feuilles) sont laissés sur le sol. Pour chaque parcelle, le rendement pour la saison est déterminé à partir du maïs situé au centre de la parcelle.

Saison de culture de 1992

En mai, dans les jours suivant la mise en place du dispositif expérimental, le maïs est semé. Le 11 juin, les herbicides atrazine et cyanazine sont appliqués sur toute la surface des parcelles à des taux respectifs de 1.3 kg/ha et 2.2 kg/ha. Le 30 juin, 50 m³/ha de lisier de porc contenant 3.04 kg N-NH₄/m³ sont épandus sur les huit parcelles devant être fertilisées au printemps (épandage de 152 kg N-NH₄/ha). Les huit autres parcelles, qui auraient dû être fertilisées au lisier de porc à l'automne précédent mais qui ne l'ont pas été, sont fertilisées, exceptionnellement, avec un engrais inorganique (150 kg N/ha sous forme de 15-15-15) pour compenser. En octobre, le maïs est récolté et le rendement de chacune des parcelles est déterminé; ces rendements sont présentés à l'annexe C.

Saison de culture de 1993

OCTOBRE 1992: Le 30 octobre, 177 m³/ha de lisier de porc contenant 1.41 kg N-NH₄/m³ sont épandus sur les huit parcelles devant être fertilisées à l'automne (épandage de 250 kg N-NH₄/ha). Entre la récolte et les premiers gels, il pleut abondamment et le sol ne peut sécher, de telle sorte que l'épandage du lisier est difficile et que le labour du sol devient impossible car la machinerie s'embourbe; conséquemment, le travail du sol est reporté au printemps.

MAI 1993: Les parcelles sont labourées le 20 mai (travail conventionnel pour huit des parcelles; travail réduit pour les autres). Le 28 mai, le sol de toutes les parcelles est hersé à deux reprises.

JUIN 1993: Le maïs est semé le 8 juin. Le 23 juin, les herbicides métolachlore et atrazine sont appliqués sur toute la surface des parcelles. La formulation commerciale utilisée est le Primextra[®], une solution qui contient 300 g/L de métolachlore, 190 g/L d'atrazine et 10 g/L de triazines actives connexes (identité inconnue). Le Primextra[®] est appliqué au taux de 7.4 L/ha, de sorte qu'en terme de matière active, les taux d'application sont de 2.22 kg/ha pour le métolachlore, de 1.41 kg/ha pour l'atrazine et de 0.07 kg/ha pour les triazines connexes.

JUILLET 1993: Le 9 juillet, 75 m³/ha de lisier de porc contenant 2.1 kg N-NH₄/m³ sont épandus sur les huit parcelles qui n'ont pas reçu de lisier à l'automne 1992 (épandage de 157 kg N-NH₄/ha).

OCTOBRE 1993: Le 6 octobre, le maïs est récolté et le rendement de chacune des parcelles est déterminé; ces rendements sont présentés à l'annexe C.

3.4 Suivi des herbicides dans la partie supérieure du sol

Afin d'effectuer un suivi adéquat des quantités d'herbicides persistant dans la partie supérieure du sol, les parcelles expérimentales ont été échantillonnées à plusieurs profondeurs et à sept reprises après l'application des herbicides, puis les échantillons prélevés ont été dosés pour le métolachlore, l'atrazine, le dé-éthyle-atrazine (DEA) et le dé-isopropyle-atrazine (DIA). Les sections suivantes décrivent les principaux éléments méthodologiques du suivi effectué, soit: la durée de l'étude, la fréquence de prélèvement des échantillons de sol, les strates de sol étudiées et la stratégie d'échantillonnage des parcelles.

Durée de l'étude et fréquence d'échantillonnage des parcelles

La période de suivi des herbicides dans le sol a été de 73 jours. Si l'on définit le jour 0 comme étant celui où les herbicides ont été appliqués (c'est-à-dire le 23 juin 1993), le jour 1 comme le jour suivant l'application et ainsi de suite, cela signifie que le dernier échantillonnage des parcelles a été réalisé au jour 73, soit le 4 septembre 1993. L'étude de l'évolution temporelle des concentrations en herbicides dans le sol a été réalisée par le biais de sept campagnes d'échantillonnage, menées aux jours 1, 3, 6, 14, 27, 47 et 73. Une campagne supplémentaire a de plus été menée le jour précédant l'application des herbicides afin de mesurer les concentrations résiduelles en herbicides dans le sol provenant d'applications antérieures.

Strates de sol étudiées

La migration verticale des herbicides a été suivie dans les 30 premiers centimètres de sol. Pour ce faire, trois strates horizontales de 10 cm d'épaisseur ont été échantillonnées, soit les strates 0-10 cm, 10-20 cm et 20-30 cm (la strate x_1 - x_2 cm est constituée du sol situé entre x_1 et x_2 cm de profondeur). Afin de minimiser le nombre d'échantillons de sol à prélever et à analyser, seules les strates susceptibles d'être suffisamment "contaminées" pour que les composés étudiés soient détectables ont été échantillonnées lors de chaque campagne d'échantillonnage. Ainsi, la strate 10-20 cm n'a été échantillonnée qu'à partir du jour 14 et la strate 20-30 cm, qu'à partir du jour 47. La figure 3.3 présente schématiquement les strates qui ont été échantillonnées lors de chacune des campagnes.

Échantillonnage des parcelles

Chaque campagne d'échantillonnage consistait à prélever, sur chacune des 16 parcelles, des échantillons de sol représentatifs des strates de sol étudiées, un échantillon de sol étant prélevé pour chacune des strates devant être échantillonnées ce jour-là. La stratégie d'échantillonnage qui a été retenue pour la strate 0-10 cm était la suivante. Seul le centre de chacune des parcelles (c'est-à-dire la parcelle moins une bordure limitrophe de 50-60 cm) était échantillonné. Le centre de la parcelle était divisé dans le sens de la longueur en quatre sous-parcelles d'égales dimensions et, lors de chaque campagne d'échantillonnage, un sous-échantillon était prélevé au hasard dans chacune des sous-parcelles. Les quatre sous-échantillons ainsi obtenus étaient par la suite homogénéisés, afin de former un échantillon de sol représentatif de la strate 0-10 cm. La stratégie retenue pour les strates 10-20 cm et 20-30 cm était identique à celle adoptée pour la strate 0-10 cm à une exception près: pour une campagne et une sous-parcelle données, les sous-échantillons de sol des strates 10-20 cm et 20-30 cm étaient toujours prélevés au même endroit que le sous-échantillon de sol de la strate 0-10 cm. Chaque sous-échantillon de sol a été prélevé à l'aide d'une sonde de 30 cm de long et de 18 mm de diamètre interne.

3.5 Dosage des herbicides dans le sol

Une fois les échantillons de sol prélevés, leurs concentrations en composés (métolachlore, atrazine, DEA et DIA) ont été déterminées en appliquant cinq étapes méthodologiques,

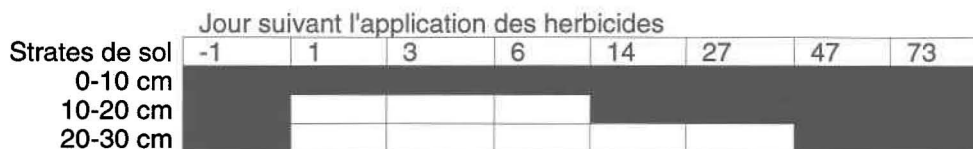


Figure 3.3: Schéma des strates de sol échantillonnées (en noir) lors de chacune des huit campagnes d'échantillonnage.

soit: 1) le prétraitement de l'échantillon de sol; 2) l'extraction du sol; 3) la concentration de l'extrait de sol; 4) la détermination des concentrations en composés de l'extrait de sol concentré; et 5) le calcul de la concentration du sol en composés en utilisant un facteur de correction pour les pertes en composés encourues lors de l'étape de concentration. De plus, un contrôle de la qualité du dosage des herbicides a été effectué afin de valider les résultats.

Prétraitement de l'échantillon de sol

Dans les heures suivant le prélèvement des échantillons de sol, chaque échantillon a été homogénéisé puis séparé en deux sous-échantillons, le premier (sous-échantillon A) étant utilisé pour estimer le contenu en eau du sol (par séchage à 105°C durant un minimum de 12 h), et le deuxième (sous-échantillon B) étant séché à l'air libre durant quelques heures avant d'être broyé et tamisé (mailles de 2 mm). Le sous-échantillon B a ensuite été entreposé à -20°C dans un sac en plastique imperméable à l'eau. Avant congélation, une fraction du sous-échantillon B a été utilisée afin de déterminer le contenu en eau du sol entreposé.

Extraction du sol

Le métolachlore, l'atrazine, le DIA et le DEA ont été extraits du sol tamisé à l'aide de la méthode décrite par Huang et Pignatello [1990] comme étant la plus efficace pour l'extraction du métolachlore et de l'atrazine d'échantillons de sol "âgés", c'est-à-dire d'échantillons prélevés plusieurs mois après l'application des herbicides. Cette méthode consiste à extraire une quantité connue de sol à l'aide d'une solution composée de 10 volumes de méthanol et de 3 volumes d'eau pendant 4 h, à 300 rpm et 75°C (dans ce cas-ci, l'équivalent de 15 g de sol sec a été extrait avec 65 mL de solution). Après l'extraction, la solution d'extraction a été laissée à décanter puis le surnageant a été filtré sur

une membrane de 0.45 µm. Cinquante millilitres du filtrat ont été recueillis dans une fiole jaugée en verre de 50 ml, qui a par la suite été scellée et entreposée à 4°C.

Concentration de l'extrait

Dans un premier temps, les 50 mL d'extrait filtrés à l'étape précédente ont été dilués avec 400 mL d'eau salée puis extraits avec trois portions de 25 mL de dichlorométhane. Lors de cette extraction liquide/liquide, les composés peu polaires tels les composés étudiés (métolachlore, atrazine, DEA et DIA) sont transférés dans la phase organique (dichlorométhane), tandis que les composés polaires demeurent dans la phase aqueuse. Le but de cette étape est d'éliminer de l'extrait des composés polaires inintéressants, qui pourraient interférer lors du dosage par chromatographie capillaire.

Dans un deuxième temps, la concentration proprement dite a été effectuée: le volume de la solution de dichlorométhane a été réduit de 75 mL à 0.1-0.3 mL par évaporation et le volume final exact de la solution a été déterminé par différence de poids. Ensuite, une quantité connue d'ametryne, un composé utilisé comme étalon d'injection lors du dosage, a été ajoutée à 100 µL de l'extrait concentré et la solution résultante a été entreposée dans un contenant hermétique en verre, à -40°C.

Dosage

Les extraits concentrés ont été dosés par chromatographie capillaire en phase gazeuse, à l'aide de détecteurs azote-phosphore. Un chromatographe 3400 de Varian équipé d'un échantillonneur automatique a été utilisé. La séparation des composés était effectuée sur deux colonnes capillaires, les résultats de la deuxième colonne (colonne de confirmation) permettant de confirmer les résultats obtenus à partir de la première colonne (colonne primaire). La colonne primaire était une colonne DB5 (caractéristiques: 30 m x 0.25 mm de diamètre interne, film de 0.25 µm, J&W Scientific) et la colonne de confirmation, une colonne DB1701 (mêmes caractéristiques). La concentration de chacun des composés étudiés et présents dans l'extrait a été déterminée en comparant l'aire du pic du composé à l'aire du pic de l'étalon d'injection (ametryne).

Calcul de la concentration en composés

La concentration du composé *i* (*i* = métolachlore, atrazine, DEA ou DIA) dans l'échantillon de sol analysé a été calculée à partir de: $C_{CH_2Cl_2}(i)$, la concentration de *i* dans la solution

de dichlorométhane dosée au chromatographe; F, le facteur de concentration de l'extrait; et a(i) et b(i), les facteurs de correction pour les pertes encourues lors de l'étape de la concentration de l'extrait. Le détail des calculs, la définition précise de chacun de ces termes, ainsi que les valeurs de a(i) et de b(i) sont présentés à l'annexe A.

Domaine d'application du protocole de dosage

Pour un composé i donné, le protocole de dosage était applicable à l'intérieur du domaine de concentration où les facteurs de correction a(i) et b(i) pour ce composé étaient valides. En termes de concentration "mesurée" d'un composé dans le sol (c'est-à-dire déterminée conformément aux protocoles des sections précédentes), les domaines d'application du protocole pour les composés étudiés étaient les suivants: de 5 à 1768 µg/kg de sol pour le métolachlore, de 3 à 1340 µg/kg pour l'atrazine, de 18 à 1327 µg/kg pour le DEA, et de 3 à 1323 µg/kg pour le DIA, la limite inférieure de chacun de ces domaines étant par ailleurs à peu près égale au seuil de détection du composé dans le sol. Le seuil de détection du composé i dans le sol est défini comme étant la plus faible concentration de ce composé dans le sol qui est *toujours* détectée.

Contrôle de la qualité

La qualité du dosage des échantillons de sol a été vérifiée régulièrement à l'aide de quatre types d'échantillons de contrôle de la qualité, soit des blancs de méthode (BM), des échantillons de contrôle (EC), des échantillons analysés à deux reprises (ED) et des échantillons fortifiés (EF). Pour ce faire, un BM, un EC, un ED et un EF ont été intercalés aléatoirement dans chacun des groupes de 16 échantillons de sol (un par parcelle) ayant été échantillonnés le même jour, provenant de la même strate, et extraits simultanément. Les échantillons de contrôle de la qualité étaient ajoutés aux groupes juste avant l'étape d'extraction et étaient ensuite traités exactement de la même manière que les autres échantillons de sol. De tels échantillons de contrôle de qualité permettent: 1) de vérifier qu'il n'y a pas de contamination des échantillons en cours d'analyse (BM); 2) de vérifier que la méthode de dosage est sous contrôle (EC); 3) de déterminer la justesse et la précision du dosage du composé i pour une concentration représentative de ce composé (EC); et 4) d'évaluer la précision et la justesse de la méthode de dosage pour tout un domaine de concentrations (ED et EF).

3.6 Analyses statistiques

Le plan de l'expérience sur lequel sont basées les analyses statistiques est présenté à la section 3.1. Dans la présente section, l'expression "jour J" désigne le jour d'une des campagnes d'échantillonnage (jour 1, 3, 6, 14, 27, 47 ou 73); l'expression "composé A", le métolachlore, l'atrazine ou le DEA; et l'expression "strate B", une des trois strates étudiées (0-10, 10-20 ou 20-30 cm).

Afin d'évaluer l'effet des facteurs T (travail du sol) et P (période d'épandage du lisier) sur les concentrations des composés étudiés dans chacune des strates de sol au jour J, deux séries d'analyses statistiques ont été effectuées:

- 1) Une analyse de la variance des mesures répétées du logarithme de la concentration du composé A dans la strate B a été réalisée pour chacune des combinaisons de composé et de strate, cette première série d'analyses ayant pour but de déterminer quels effets étaient significatifs lorsque l'ensemble des campagnes d'échantillonnage était considéré.
- 2) Une analyse de la variance du logarithme de la concentration du composé A dans la strate B au jour 73 a été réalisée pour chacune des combinaisons de composé et de strate, cette deuxième série d'analyses ayant pour but de déterminer quels effets étaient significatifs au jour 73. Cette analyse des concentrations au jour 73, jour de la dernière campagne d'échantillonnage, a été effectuée afin d'estimer les effets à long terme des facteurs étudiés sur les concentrations de métolachlore, d'atrazine, de DEA et de DIA.

Pour ces deux séries d'analyses, un seuil de signification (α) de 0.05 a été utilisé pour les tests de F. Lorsqu'un test de F indiquait qu'un effet impliquant plus de deux moyennes était significatif, les moyennes associées à cet effet étaient comparées paire par paire à l'aide du test de Tukey, le seuil de ce test étant également de 0.05. Les analyses de la première série sont détaillées à la section A.6.1 et celles de la deuxième série, à la section A.6.2.

4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre, qui présente les résultats de l'étude et une discussion de ces résultats, est divisé en quatre sections: 1) Météorologie et humidité du sol; 2) Contrôle de la qualité du dosage; 3) Concentrations dans le sol; et 4) Forces et faiblesses de l'étude. Les valeurs numériques de toutes les concentrations des échantillons de sol et de contrôle de la qualité en métolachlore, atrazine, dé-éthyle-atrazine (DEA) et dé-isopropyle-atrazine (DIA) sont présentées à l'annexe B.

Dans le présent chapitre, l'expression "jour J" désigne le jour d'une des campagnes d'échantillonnage (jour 1, 3, 6, 14, 27, 47 ou 73, le jour 0 étant le jour où ont été appliqués les herbicides); l'expression "composé A", un des composé étudiés (métolachlore, atrazine, DEA ou DIA); et l'expression "strate B", une des trois strates étudiées (0-10 cm, 10-20 cm ou 20-30 cm). L'expression "série de la strate B du jour J" réfère aux échantillons de sol prélevés le jour J et provenant de la strate B, ainsi qu'aux quatre échantillons de contrôle de qualité leur étant associés.

4.1 Météorologie et humidité du sol

La figure 4.1 présente les mesures météorologiques quotidiennes enregistrées durant la période de suivi des herbicides, soit les précipitations au site et la température moyenne de l'air observées à la station de Beauséjour, située à 12 km du site. Les précipitations présentées sont les moyennes des précipitations enregistrées par les deux pluviomètres installés sur le site. Les précipitations des jours 4, 5 et 6, qui sont respectivement de 9, 2 et 5 mm, présentent un intérêt particulier car elles se sont produites peu de temps après l'application des herbicides.

Le tableau 4.1 présente le contenu moyen en eau de chaque série d'échantillons de sol prélevés le même jour et à la même profondeur. L'écart type à la moyenne n'excède jamais 0.03; il semblerait donc que le contenu en eau, pour une strate de sol donnée, variait peu d'une parcelle à une autre. Les contenus moyens en eau sont relativement élevés (tous sont compris entre 0.15 et 0.23) et indiquent qu'il n'y a pas eu de longue période de sécheresse au site expérimental au cours de l'étude, ce qui est par ailleurs corroboré par la fréquence des précipitations. En effet, il y a eu au moins une précipitation par semaine durant tout l'été 1993.

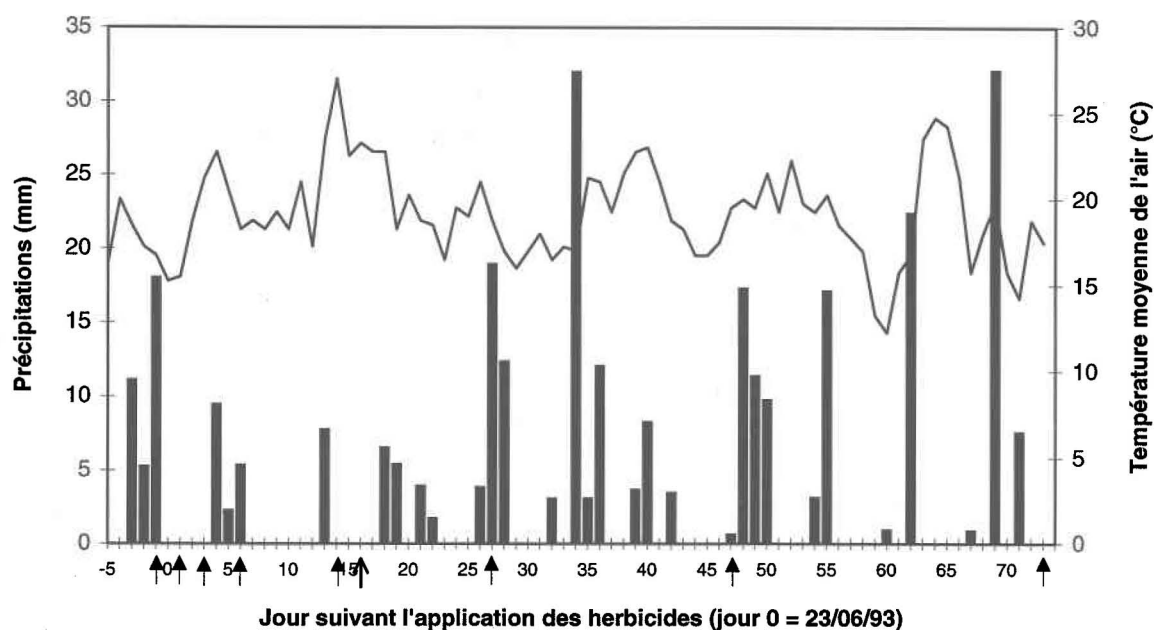


Figure 4.1: Précipitations et température quotidiennes moyennes au site expérimental durant la période de suivi des herbicides. (Les flèches à triangle plein correspondent aux campagnes d'échantillonnage; la flèche à triangle vide correspond à l'épandage du lisier.)

Tableau 4.1: Contenu en eau moyen des strates étudiées, lors de chacune des campagnes d'échantillonnage^a.

Strate	Jour suivant l'application des herbicides							
	-1	1	3	6	14	27	47	73
0-10 cm	0.23 (0.02)	0.20 (0.01)	0.19 (0.01)	0.20 (0.1)	0.17 (0.01)	0.17 (0.01)	0.15 (0.01)	0.22 (0.01)
10-20 cm	0.23 (0.01)				0.20 (0.02)	0.19 (0.02)	0.19 (0.01)	0.22 (0.02)
20-30 cm	0.22 (0.03)						0.19 (0.02)	0.21 (0.02)

^a Le contenu en eau moyen de chaque strate est calculé à partir des contenus en eau des 16 échantillons de sol (un par parcelle) prélevés dans cette strate. L'écart type des valeurs dont la moyenne est calculée est indiqué entre parenthèses, sous la moyenne.

4.2 Contrôle de la qualité du dosage

Cette section présente les résultats relatifs au contrôle de la qualité effectué lors du dosage du métolachlore, de l'atrazine, du DEA et du DIA dans le sol. Quatre types d'échantillons de contrôle de qualité ont été utilisés, soit des blancs de méthode, des échantillons de contrôle, des échantillons analysés à deux reprises et des échantillons fortifiés.

Blancs de méthode

Une contamination n'a été décelée que pour un seul des 16 blancs de méthode (BM), soit celui de la série de la strate 0-10 cm du jour 1. Dans le cas de ce BM, de l'atrazine a été détectée, la concentration dosée correspondant à une concentration dans le sol de 0.2 µg/kg. Cette contamination est cependant négligeable étant donné que les concentrations en atrazine des échantillons de sol de cette série sont toutes supérieures à 300 µg/kg. Aucune autre contamination n'a été décelée, ce qui signifie que les concentrations des BM en métolachlore, atrazine, DEA et DIA étaient toutes inférieures aux seuils de détection respectifs de ces composés (les seuils de détection dans le sol sont estimés à 5 µg/kg pour le métolachlore, l'atrazine et le DIA, et à 20 µg/kg pour le DEA).

Échantillons de contrôle

Chacun des 16 échantillons de contrôle (EC) contenait 136 µg/kg de métolachlore, 103 µg/kg d'atrazine, 102 µg/kg de DEA et 102 µg/kg de DIA. Les concentrations dosées pour chacun des 16 EC sont présentées à la figure 4.2, sous la forme de pourcentages de la valeur réelle de la concentration. Les pourcentages pour le métolachlore et le DEA sont tous compris entre 70% et 130% sauf dans le cas de l'EC de la série de la strate 0-10 cm du jour 1, où les pourcentages pour ces deux composés sont supérieurs à 150%. Les pourcentages pour l'atrazine sont tous compris entre 65% et 130% sauf dans le cas de l'EC de la série de la strate 10-20 cm du jour -1 où le pourcentage est inférieur à 60% et dans le cas de l'EC de la série de la strate 0-10 cm du jour 1 où le pourcentage est supérieur à 150%. Les pourcentages pour le DIA sont tous inférieurs à 70%.

La Direction des laboratoires du Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec juge que l'analyse d'un composé organique est un échec lorsque la valeur mesurée est

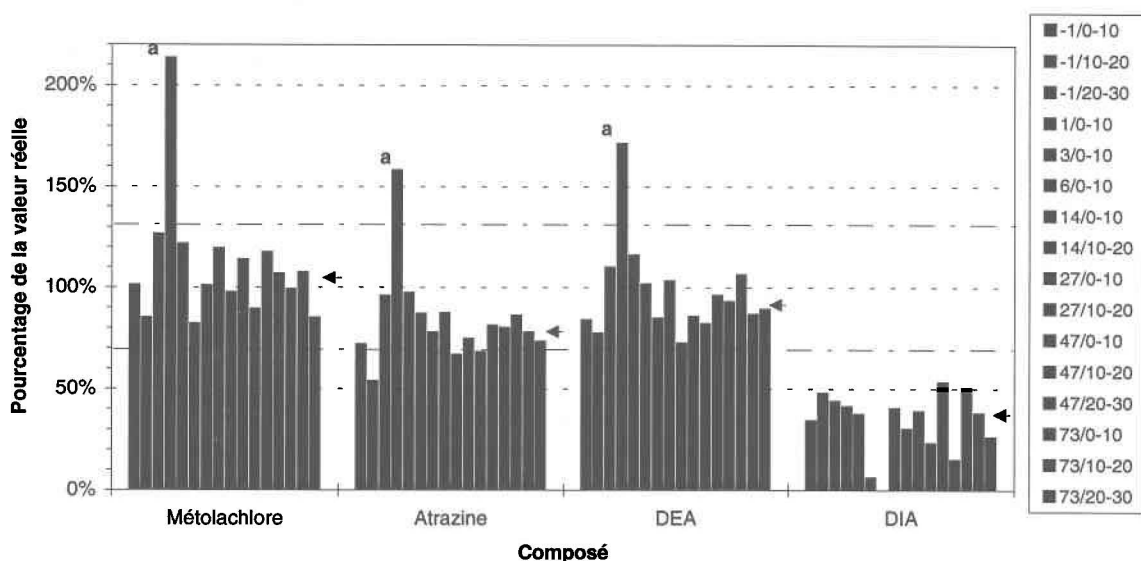


Figure 4.2: Estimation de la justesses des dosages à l'aide des 16 échantillons de contrôle (EC). Le graphique présente les pourcentages de la valeur réelle de la concentration pour le métolachlore, l'atrazine, le DEA et le DIA de chacun des EC ^{a,b}.

- (^a Pour chacun des composés, les pourcentages pour les différents EC sont présentés de gauche à droite selon l'ordre indiqué dans la légende à la droite du graphique, "-1/0-10" correspondant à la barre la plus à gauche et référant à l'EC du jour -1 et de la strate 0-10 cm.
- (^b Les valeurs aberrantes selon le test de Dixon sont indiquées par un "a" et le pourcentage moyen pour chacun des composés, sans les valeurs aberrantes, est indiqué par une flèche.

inférieure à 70% de la valeur réelle ou supérieure à 130% de la valeur réelle [Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec (MEF), 1994a]. Considérant ce critère:

- Les pourcentages pour le métolachlore et le DEA sont acceptables pour tous les EC sauf celui de la série de la strate 0-10 cm du jour 1. Cependant, les pourcentages élevés de l'EC de cette dernière série sont presque certainement dus à un double dopage accidentel du sol de l'EC (ajout de 10 mL de la solution de dopage au lieu de 5 mL). En effet, que ce soit pour le métolachlore, l'atrazine ou le DEA, le pourcentage pour cet EC est environ deux fois plus grand que le pourcentage moyen pour les autres EC. Ainsi, la concentration de cet EC et la concentration moyenne des autres EC sont respectivement de 213 µg/kg et de 103 µg/kg dans le cas du métolachlore, de 158 µg/kg et de 78 µg/kg dans le cas de l'atrazine, et de 171 µg/kg et de 92 µg/kg dans le cas du DEA. En outre, le BM de la série de la strate 0-10 cm du jour 1 indique que les pourcentages élevés de cette série ne peuvent être causés par une contamination. Conséquemment, ces pourcentages élevés n'indiquent vraisemblablement pas

que les concentrations en métolachlore et en DEA des échantillons de cette série sont erronées, et ces concentrations sont donc conservées. En excluant les pourcentages de l'EC de la série de la strate 0-10 cm du jour 1, le pourcentage moyen est de 97% pour le métolachlore et de 92% pour le DEA.

- Si on considère les deux pourcentages compris entre 65% et 70% comme acceptables, les pourcentages pour l'atrazine sont acceptables pour tous les EC sauf ceux des séries de la strate 10-20 cm du jour -1 et de la strate 0-10 cm du jour 1. Les concentrations en atrazine de la série de la strate 0-10 cm du jour 1 sont conservées pour les raisons énoncées au paragraphe précédent. Les concentrations en atrazine de la série de la strate 10-20 cm du jour -1 doivent être considérées comme inexactes, ce qui est heureusement sans conséquence étant donné que, dans le cas de cette série, les concentrations dosées sont celles retrouvées avant l'application des herbicides (concentrations résiduelles). Dans ce cas, c'est l'ordre de grandeur de la concentration et non sa valeur exacte qui est important. En excluant les pourcentages des EC des séries -1/10-20 cm et 1/0-10 cm, le pourcentage moyen est de 80% pour l'atrazine.
- Tous les pourcentages pour le DIA sont inacceptables et on doit donc conclure que la méthode analytique utilisée ne permet pas de quantifier correctement la concentration de ce composé dans le sol. Tout au plus, il demeure possible d'affirmer que le DIA est ou n'est pas détecté dans un échantillon donné et, conséquemment, **les seuls résultats sur le DIA qui seront présentés concerneront la détection (ou non-détection) de ce composé**. Aucun autre résultat ne sera présenté étant donné qu'il pourrait conduire à des conclusions erronées.

Pour le métolachlore, l'atrazine et le DEA, l'écart type des concentrations des EC reflète la précision de la méthode. Si on exclut les concentrations de la série de la strate 0-10 cm du jour 1 qui sont des valeurs aberrantes selon le test de Dixon, l'écart type des concentrations est de 19 µg/kg pour le métolachlore, de 12 µg/kg pour l'atrazine et de 13 µg/kg pour le DEA. Ces écarts types permettent d'établir la répétabilité de la méthode pour les concentrations de métolachlore, d'atrazine et de DEA de l'EC, la définition de répétabilité retenue ici étant celle de la Direction des laboratoires du Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec [MEF, 1994b]. Calculée à partir de 15 déterminations

(16 EC moins la valeur aberrante) et pour un niveau de confiance de 95%, la répétabilité de la méthode est de [130, 151] µg/kg pour une concentration en métolachlore de 136 µg/kg, de [74, 87] µg/kg pour une concentration en atrazine de 103 µg/kg, et de [87, 101] µg/kg pour une concentration en DEA de 102 µg/kg.

Échantillons analysés à deux reprises

Les échantillons analysés à deux reprises indiquent que la précision serait de l'ordre de 30% de la valeur mesurée pour l'ensemble des concentrations dosées. En effet:

- La figure 4.3 démontre que, lorsqu'un échantillon est analysé à deux reprises pour un composé donné, l'écart entre la concentration obtenue lors de la première analyse (C_1) et celle obtenue lors de la deuxième analyse (C_2) est globalement proportionnel à la moyenne des deux concentrations (C_m) et ce, que le composé dosé soit du métolachlore, de l'atrazine ou du DEA. En effet, $\ln(|C_1 - C_2|)$ est globalement égal à $\ln(k_1) + \ln(C_m)$ où k_1 est une constante, ce qui signifie que $|C_1 - C_2|$ est globalement égal à $k_1 \cdot C_m$. Puisque l'écart entre C_1 et C_2 est proportionnel à C_m , il est raisonnable de supposer que la précision P est également proportionnelle à C_m (c'est-à-dire $P = k_2 \cdot C_m$, où k_2 est une autre constante) ou, en d'autres mots, que P/C_m , la précision relative, est constante.
- Pour chacun des composés, une estimation de la précision pour une concentration de ~100 µg/kg peut être obtenue en utilisant l'écart type (s) des concentrations des 15 EC appartenant à la même population, l'EC dont les valeurs sont aberrantes étant exclu. En effet, si on suppose que la population des concentrations mesurées suit une loi normale et que s est un bon estimateur de l'écart type de cette population, alors il est justifiable d'estimer la précision à $\pm 1.96s$ puisque 95% des valeurs de la population sont comprises dans l'intervalle $[m-1.96s, m+1.96s]$ où m est la moyenne de la population. Ainsi, les précisions pour les valeurs moyennes mesurées seraient les suivantes: (141 ± 38) µg/kg pour le métolachlore, (81 ± 23) µg/kg pour l'atrazine et (94 ± 25) µg/kg pour le DEA. En termes de précision relative, les précisions seraient de $\pm 27\%$, $\pm 28\%$ et $\pm 27\%$ de la valeur mesurée respectivement pour le métolachlore, l'atrazine et le DEA. En supposant que la précision relative ne varie pas avec la concentration (ce qui semble raisonnable à la lumière du paragraphe précédent), cela signifie que la précision serait de l'ordre de 30% de la valeur mesurée pour l'ensemble des concentrations dosées.

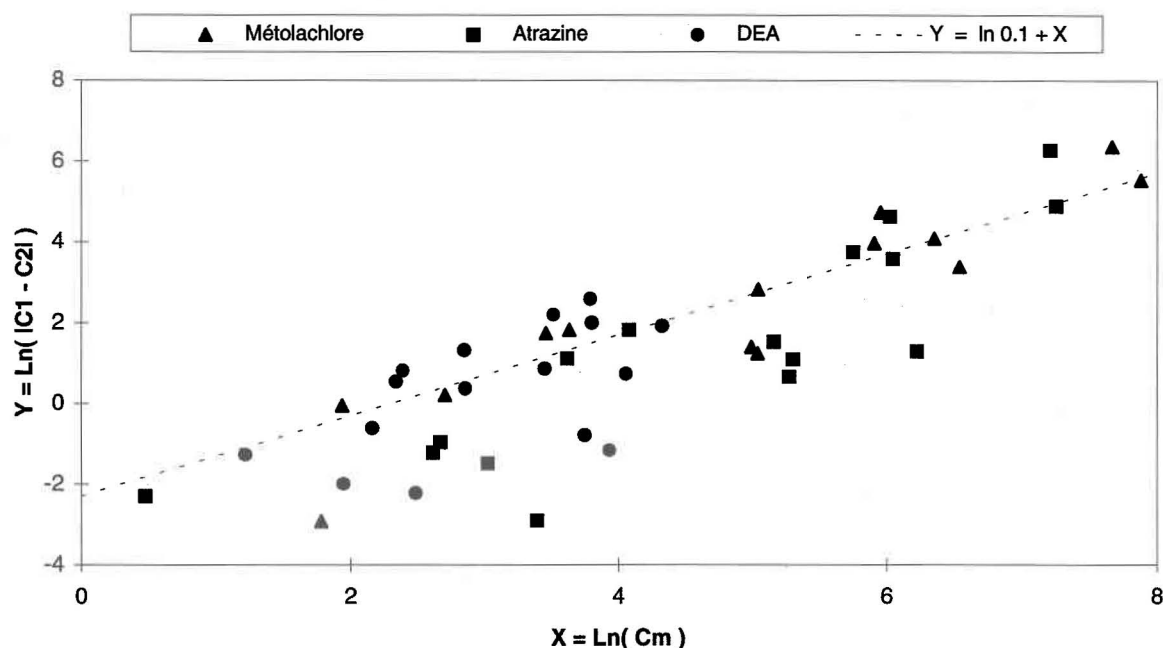


Figure 4.3: Estimation de la précision des dosages à l'aide des 16 échantillons analysés à deux reprises (ED). Pour le métolachlore, l'atrazine et le DEA de chacun des ED, le graphique présente le logarithme naturel de l'écart entre les deux concentrations de l'ED ($\ln(IC_1 - C_2)$) en fonction du logarithme naturel de la moyenne des deux concentrations ($\ln(C_m)$).

Quoique approximative et conditionnelle aux hypothèses la sous-tendant, cette évaluation donne une idée de la précision des mesures. Entre autres choses, il appert que que les valeurs de concentrations ne peuvent être exprimées qu'à l'aide de deux chiffres significatifs (c'est-à-dire sous la forme " $a.b \times 10^c \mu\text{g/kg}$ " où a est un chiffre différent de zéro, b est un chiffre et c est un entier). En effet, tout chiffre supplémentaire serait superflu puisque certainement non significatif.

Échantillons fortifiés

68 $\mu\text{g/kg}$ de métolachlore, 52 $\mu\text{g/kg}$ d'atrazine et 51 $\mu\text{g/kg}$ de DEA ont été ajoutés à chacun des 16 échantillons de sol qui ont été fortifiés. Définissons pour le composé i d'un échantillon fortifié donné (où i = métolachlore, atrazine ou DEA): 1) $C_{NF}[i]$, la concentration de l'échantillon de sol en i avant sa fortification, telle que déterminée par dosage; 2) $C_F[i]$, la concentration de l'échantillon de sol en i après sa fortification, telle que déterminée par dosage; 3) $Q_F[i]$, la quantité connue de i ajoutée à l'échantillon de sol par kg de sol sec pour le fortifier (par exemple $Q_F[\text{métolachlore}] = 68 \mu\text{g/kg}$); et 4) $R[i] = (C_F[i] - C_{NF}[i]) / Q_F[i]$,

la récupération du composé i , exprimée en pourcentage. Les résultats concernant les 16 échantillons fortifiés sont présentés à la figure 4.4, sous la forme d'un graphique de $R[i]$ en fonction de $C_{NF}[i]$ (l'échelle des abscisses est logarithmique).

Tel que l'indique la figure 4.4, les récupérations pour un composé i donné varient peu et sont généralement près de 100% lorsque $C_{NF}[i]$ est inférieure à $\sim 200 \mu\text{g/kg}$. Lorsque $C_{NF}[i]$ est supérieure à $\sim 200 \mu\text{g/kg}$, les pourcentages de récupération varient considérablement et sont souvent très différents de 100%, leur moyenne demeurant cependant approximativement égale à 100%. Ce comportement des pourcentages de récupération est normal si l'on considère que la précision d'une mesure de concentration est de l'ordre de 30%. En effet, lorsque la concentration de l'échantillon non fortifié en un composé i est de $\sim 200 \mu\text{g/kg}$, la précision est de l'ordre de $\pm 70 \mu\text{g/kg}$, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que les $Q_F[i]$, et la valeur mesurée pour l'échantillon non fortifié pourrait par exemple être de 207, 241 ou $267 \mu\text{g/kg}$ et celle pour l'échantillon fortifié contenant $\sim 270 \mu\text{g/kg}$, de 271, 296 ou $345 \mu\text{g/kg}$. Dans ce cas particulier, l'imprécision associée à C_{NF} et à C_F serait telle que la récupération pourrait varier de 4% à 203%. D'une manière plus générale, plus C_{NF} et C_F sont grands, plus l'imprécision leur étant associée est importante en valeur absolue, et plus la variation du pourcentage récupéré est considérable.

En prenant 30% comme estimation de la précision relative d'une mesure, l'imprécision associée à $C_{NF}[i]$ est supérieure à $Q_F[i]$ lorsque $(0.3)(C_{NF}[i]) > Q_F[i]$ ou encore lorsque $C_{NF}[i] > Q_F[i]/0.3$, ce qui correspond à une concentration de $227 \mu\text{g/kg}$ pour le métolachlore, $173 \mu\text{g/kg}$ pour l'atrazine et $170 \mu\text{g/kg}$ pour le DEA. Si, pour chacun des composés, on ne retient que les $R[i]$ dont la $C_{NF}[i]$ est inférieure à $Q_F[i]/0.3$, on obtient alors une récupération moyenne de 105% pour le métolachlore (écart type: 17%), de 95% pour l'atrazine (écart type: 10%), et de 99% pour le DEA (écart type: 28%), le nombre de $R[i]$ retenues étant de 9 pour le métolachlore et l'atrazine, et de 16 pour le DEA. Pour chacun des composés, les récupérations sont donc généralement comprises entre 75% et 125%, la récupération moyenne étant de 95-105%. Ceci indique que le métolachlore, l'atrazine et le DEA étaient correctement quantifiés lorsque leur concentration dans le sol était inférieure à $\sim 200 \mu\text{g/kg}$ et il est raisonnable de supposer que la quantification de ces composés était également correcte pour des concentrations supérieures à $\sim 200 \mu\text{g/kg}$. Il est à noter que les valeurs de $R[i]$ obtenues n'ont pas été utilisées pour corriger les concentrations en i des échantillons de sol dosés.

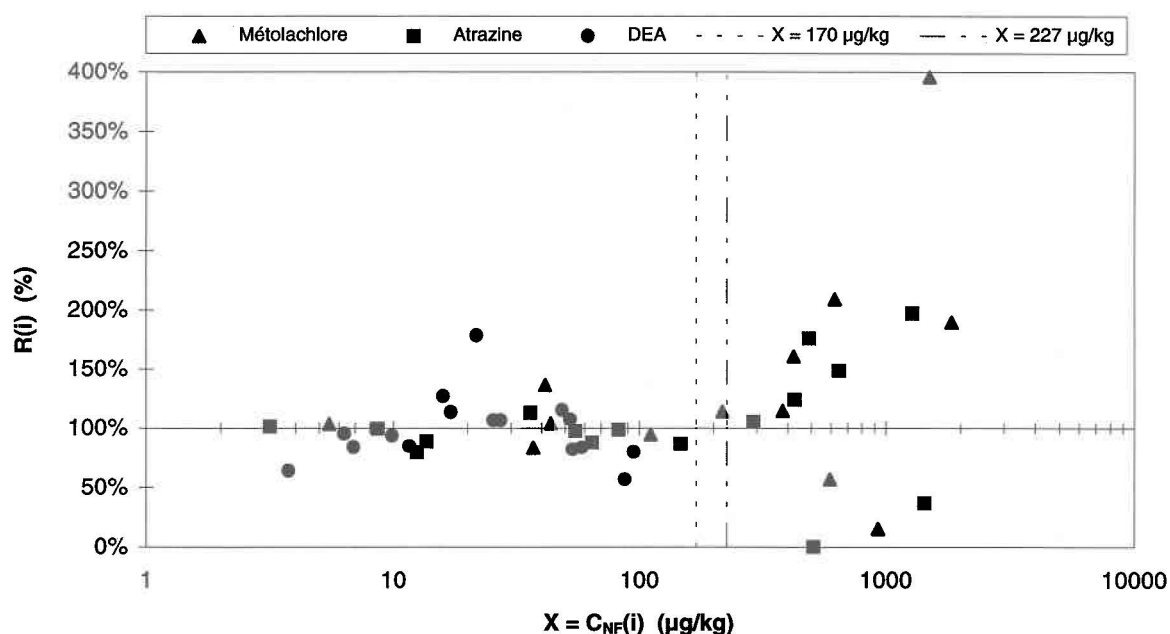


Figure 4.4: Estimation de la justesse du dosage à l'aide des 16 échantillons fortifiés (EF). Pour le métolachlore, l'atrazine et le DEA de chacun des EF, le graphique présente la récupération du composé i ($R[i]$) en fonction de la concentration de i dans l'échantillon de sol, avant sa fortification ($C_{NF}[i]$). Il est à noter que l'échelle des abscisses est logarithmique.

4.3 Concentrations dans le sol

Cette section, qui présente et analyse les résultats relatifs aux concentrations de métolachlore, atrazine, DEA dans le sol, est divisée en cinq sous-sections: 1) Concentrations avant l'application des herbicides; 2) Analyses de la variance; 3) Effets du travail du sol et du champ; 4) Effets de la période d'épandage du lisier et du travail du sol; et 5) Amplitude des persistances et des migrations observées.

4.3.1 Concentrations avant l'application des herbicides

Le tableau 4.2 présente des résultats relatifs à la concentration de chaque composé dans chacune des strates des parcelles au jour -1. Pour fins de comparaison, il présente également des résultats relatifs à la concentration des composés dans chacune des strates au premier jour d'échantillonnage "post-application" de la strate. La quantité d'atrazine mesurée au jour -1 représente ce qui subsiste de l'atrazine appliquée sur le site avant 1993, tandis que la quantité de DEA mesurée au jour -1 provient de la dégradation de

Tableau 4.2: Moyennes^a (M) et écart type^a (E) des concentrations de métolachlore, d'atrazine et de DEA dans la strate S au jour -1 et au premier jour d'échantillonnage "post-application" de la strate S.

Jour	S	MÉTOLACHLORE			ATRAZINE			DEA		
		M (µg/kg)	E (µg/kg)	N	M (µg/kg)	E (µg/kg)	N	M (µg/kg)	E (µg/kg)	N
-1	0-10 cm	4 ^b	6	7	18	13	16	9 ^b	2	16
-1	10-20 cm	7	8	9	19	18	16	8 ^b	4	16
-1	20-30 cm	1 ^b	3	4	6	4	16	9 ^b	8	15
1 ^c	0-10 cm	1500	700	15	1000	440	15	10 ^b	3	15
14	10-20 cm	340	260	16	270	190	16	35	20	16
47	20-30 cm	64	66	16	63	61	16	19	10	16

^a La concentration d'un composé non détecté a été estimée égale à zéro lors du calcul de la moyenne et de l'écart type. N est le nombre de parcelles où le composé a été détecté.

^b La moyenne est inférieure à Bi, la borne inférieure du domaine d'application du protocole pour le composé. Bi est de 5 µg/kg pour le métolachlore, de 3 µg/kg pour l'atrazine et de 18 µg/kg pour le DEA.

^c La valeur de la concentration des composés dans la strate 0-10 cm au jour 1 est manquante pour une des parcelles. Les valeurs de M, E, et N ont donc été déterminées à partir de 15 parcelles.

l'atrazine appliquée sur le site avant 1993. Quant à la présence de métolachlore dans le sol au jour -1, elle est probablement due à l'application de métolachlore sur un champ avoisinant (il y aurait eu dérive atmosphérique d'une infime quantité d'herbicide) ou, encore, à la présence dans le sol d'une très faible concentration d'un composé identifié comme étant du métolachlore lors de l'analyse chromatographique. La probabilité que la présence de métolachlore au jour -1 soit due à une contamination des échantillons au laboratoire est très faible car les trois blancs de méthode associés aux échantillons du jour -1 ne contenaient pas de métolachlore en quantité détectable, tel qu'indiqué à la section 4.2.

Le tableau 4.2 permet d'établir l'importance relative des concentrations de métolachlore, d'atrazine et de DEA présentes dans le sol au jour -1. Ainsi:

- Quelle que soit la strate, la concentration moyenne de métolachlore au jour -1 est négligeable par rapport à celle mesurée peu de temps après l'application des herbicides. En effet, pour chacune des trois strates étudiées, la concentration moyenne de métolachlore au jour -1 est au moins 50 fois plus petite que celle mesurée lors de la première campagne d'échantillonnage "post-application" de la strate.

- Quelle que soit la strate, la concentration moyenne d'atrazine au jour -1 est peu importante par rapport à celle mesurée peu de temps après l'application des herbicides. En effet, pour chacune des trois strates étudiées, la concentration moyenne d'atrazine au jour -1 est au moins 10 fois plus petite que celle mesurée lors de la première campagne d'échantillonnage "post-application" de la strate.
- Quelle que soit la strate, la concentration moyenne de DEA au jour -1 est du même ordre de grandeur que celle mesurée lors de la première campagne d'échantillonnage "post-application" de la strate. Par conséquent, l'interprétation des résultats concernant le DEA doit tenir compte des concentrations de DEA dans le sol au jour -1.

4.3.2 Analyses de la variance

Analyses de la variance des mesures répétées

Neuf analyses de la variance des mesures répétées ont été réalisées, soit une analyse par combinaison de composé et de strate. Afin que soient respectées les hypothèses de l'analyse de la variance, il a été nécessaire d'appliquer à la variable dépendante (la concentration, y) une transformation logarithmique ($y' = \ln[y]$) et ce, quelle que soit l'analyse. C'est donc la variance du logarithme de la concentration qui a été analysée.

Tel qu'indiqué à la section A.6.3 de l'annexe A, les hypothèses de l'homogénéité de la variance et de la normalité des valeurs des erreurs doivent être respectées pour que les résultats de l'analyse de la variance soient corrects:

- Dans le cas des trois analyses de la strate 0-10 cm, la variance des 96 valeurs (16 parcelles*6 dates d'échantillonnage) de l'erreur $\epsilon_{jkmn(i)}$ était homogène et ces dernières semblaient distribuées selon une loi normale.
- Dans le cas des trois analyses de la strate 10-20 cm, la variance des 64 valeurs (16 parcelles*4 dates) de l'erreur $\epsilon_{jkmn(i)}$ était quelque peu hétérogène, une légère corrélation entre la variance et $\hat{y}_{jkmn(i)}$ (la valeur prédite par le modèle) subsistant même après la transformation logarithmique. Cependant, les valeurs de l'erreur $\epsilon_{jkmn(i)}$ semblaient distribuées selon une loi normale.
- Dans le cas des trois analyses de la strate 20-30 cm, la variance des 32 valeurs (16 parcelles*2 dates) de l'erreur $\epsilon_{jkmn(i)}$ était homogène mais ces dernières ne

semblaient pas distribuées selon une loi normale. L'échantillon d'observations était de petite taille cependant et sa distribution était possiblement peu représentative de la distribution de la population des valeurs de $e_{jkmn(i)}$.

En général, les hypothèses d'homogénéité de la variance et de normalité étaient bien respectées. Par conséquent, et étant donné que les tests de F sont assez "robustes" à la non-normalité et à l'hétérogénéité de la variance lorsque les échantillons sont de même taille (voir section A.6.3 de l'annexe A), les tests de F des analyses de la variance sont presque certainement valides, ce qui signifie que les résultats sont très probablement corrects dans les limites des tests (une erreur de type I ou II demeurant toujours possible). Les graphiques à l'aide desquels l'homogénéité de la variance et la normalité des valeurs de l'erreur $e_{jkmn(i)}$ ont été contrôlées sont présentés à l'annexe C.

Le tableau 4.3 présente les résultats des analyses de la variance des mesures répétées. Le tableau est composé de neuf colonnes, chacune des colonnes présentant, à l'aide de symboles, les seuils de signification observés (*p-values*) pour une combinaison donnée de composé et de strate. Les valeurs numériques des seuils sont présentées à l'annexe C.

Analyse de la variance au jour 73

Neuf analyses de la variance au jour 73 ont été réalisées, soit une analyse par combinaison de composé et de strate. Afin que soient mieux respectées les hypothèses de l'analyse de la variance et par cohérence avec les analyses des mesures répétées, une transformation logarithmique de la variable dépendante (la concentration) a aussi été effectuée dans ce cas-ci.

D'une manière générale, la variance des valeurs de l'erreur $r_{jkmn(i)}$ était hétérogène et ces dernières ne semblaient pas distribuées selon une loi normale. Le nombre d'observations analysées lors de chacune des neuf analyses était cependant faible (16, soit une valeur par parcelle) et il est possible que la distribution de ces observations soit différente de la distribution de la population des valeurs de $r_{jkmn(i)}$. Quoique les hypothèses de l'homogénéité de la variance et de la normalité n'étaient généralement pas bien respectées, les tests de F sont vraisemblablement valides car ils sont assez "robustes" à la non-normalité et à l'hétérogénéité de la variance lorsque les échantillons sont de même taille (voir section A.6.3 de l'annexe A). (Évidemment, une erreur de type I ou II demeure

Tableau 4.3: Résultats^a des analyses de la variance des mesures répétées^b pour le métolachlore (MET), l'atrazine (ATR) et le DEA. Les analyses ont été effectuées à partir du logarithme de la concentration en composé.

Source de variation ^c	STRATE 0-10 CM			STRATE 10-20 CM			STRATE 20-30 CM		
	MET	ATR	DEA	MET	ATR	DEA	MET	ATR	DEA
Champ	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Erreur(Champ)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Période	N. P.	N. S.	N. S.	N. P.	N. P.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.
Travail	N. P.	N. P.	N. S.	N. P.	N. P.	N. S.	N. P.	N. P.	N. S.
Période*Travail	N. P.	N. S.	N. S.	*	*	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.
Champ*Période	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.
Champ*Travail	*	*	N. S.	*	**	N. S.	*	*	N. S.
Champ*Période*Travail	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.
Erreur(Parcèle)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Intervalle	N. P.	***	***	***	N. P.	N. P.	***	***	**
Champ*I	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	**	**	N. S.	N. S.	N. S.
Période*I	N. P.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.
Travail*I	N. P.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.
Période*Travail*I	*	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.
Champ*Période*I	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.
Champ*Travail*I	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.
Champ*Période*Travail*I	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.
Erreur(Intervalle)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^a - = Non testé: Le seuil de signification observé n'est pas indiqué dans le cas du champ et des erreurs car ces termes n'ont pas été testés.

N. P.= Non pertinent: le seuil de signification observé pour ce terme n'est pas pertinent étant donné qu'il y a une interaction significative entre ce terme et un autre.

N.S.= Non significatif: le seuil de signification observé est > 0.05.

* = Significatif: le seuil observé est ≤ 0.05.

** = Très significatif: le seuil observé est ≤ 0.01.

***= Hautement significatif: le seuil observé est ≤ 0.001.

^b Le jour 1 n'a pu être inclus dans l'analyse de la strate 0-10 cm (seule strate échantillonnée ce jour-là) car les valeurs des concentrations pour une des parcelles étaient manquantes pour ce jour.

^c Période = Période d'épandage du lisier, Travail = Travail primaire du sol et Intervalle (I) = Intervalle de temps entre l'application des herbicides et la campagne d'échantillonnage.

toujours possible.) Les graphiques à l'aide desquels l'homogénéité de la variance et la normalité des valeurs de l'erreur $r_{jkm(i)}$ ont été contrôlées sont présentées à l'annexe C.

Le tableau 4.4 présente les résultats de l'analyse de la variance au jour 73. Le tableau est composé de neuf colonnes, chacune des colonnes présentant, à l'aide de symboles, les

Tableau 4.4: Résultats^a des analyses de la variance au jour 73 pour le métolachlore (MET), l'atrazine (ATR) et le DEA. Les analyses ont été effectuées à partir du logarithme de la concentration en composé.

Source de variation ^b	STRATE 0-10 CM			STRATE 10-20 CM			STRATE 20-30 CM		
	MET	ATR	DEA	MET	ATR	DEA	MET	ATR	DEA
Champ	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Erreur(Champ)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Période	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	*	*	N. S.	N. S.	N. S.
Travail	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.
Période*Travail	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.
Champ*Période	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.
Champ*Travail	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.
Champ*Période*Travail	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.	N. S.
Erreur(Parcelle)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^a - = Non testé: Le seuil de signification observé n'est pas indiqué dans le cas du champ et des erreurs car ces termes n'ont pas été testés.

N.S. = Non significatif: le seuil de signification observé est > 0.05 .

* = Significatif: le seuil observé est ≤ 0.05 .

** = Très significatif: le seuil observé est ≤ 0.01 .

^b Période = Période d'épandage du lisier et Travail = Travail primaire du sol.

seuils de signification observés (*p-values*) pour une combinaison donnée de composé et de strate. Les valeurs numériques des seuils sont présentées à l'annexe C.

4.3.3 Effets du travail du sol et du champ

Les analyses de la variance des mesures répétées révèlent que l'interaction entre le travail du sol et le champ est significative (seuil observé $p \leq 0.05$) pour le métolachlore et l'atrazine dans les strates 0-10, 10-20 et 20-30 cm (tableau 4.3). Le fait que cette interaction soit significative indique: 1) que l'effet du travail du sol n'est pas le même pour les deux champs; et 2) que l'effet du "champ" n'est pas le même pour les deux travaux de sol. Évidemment, ces deux interprétations réfèrent à une même réalité et sont donc aussi valides l'une que l'autre.

La figure 4.5 présente les moyennes associées à chacune des interactions Travail*Champ significatives, ainsi que les résultats des tests de comparaison de moyennes par paires. Il est à noter que les seuls tests de comparaison qui ont pu être réalisés sont ceux comparant 4C *versus* 4R et 7C *versus* 7R, tel qu'expliqué à la section A.6.1 de l'annexe A. La

NOTES EXPLICATIVES CONCERNANT LES GRAPHIQUES COMPARANT LES MOYENNES ASSOCIÉES À UN EFFET SIGNIFICATIF OU À UNE INTERACTION SIGNIFICATIVE (FIGURES 4.5, 4.9, 4.11-4.13 ET 4.16):

- Les abréviations suivantes sont utilisées pour les moyennes:

C pour "travail conventionnel (charrue)"; R pour "travail réduit (chisel)";
 A pour "épandage de lisier à l'automne"; P pour "épandage de lisier au printemps";
 4 pour "champ de 4% de pente"; 7 pour "champ de 7% de pente";
 3, 6, 14, 27, 47 et 73 pour "jour 3, 6, 14, 27, 47 et 73" respectivement.

Par exemple, la moyenne C7 est la moyenne des parcelles de 7% de pente sur lesquelles un travail conventionnel a été effectué.

- Les comparaisons réalisées à l'aide du test de Tukey découlent des analyses de la variances des mesures répétées et se devaient d'être conséquentes avec ces dernières. Ainsi: 1) ce sont les moyennes du logarithme népérien de la concentration (et non les moyennes de la concentration) qui ont été comparées; et 2) les moyennes pour une strate donnée ont été calculées à partir des concentrations de toutes les campagnes d'échantillonnage effectuées pour cette strate, sauf dans le cas de la strate 0-10 cm où les concentrations du jour 1 ont été exclues.

- Le seuil de signification utilisé pour les tests de Tukey est de 0.05. Pour un effet donné, le résultat du test de Tukey comparant deux moyennes est résumé par les lettres situées au-dessus des deux colonnes représentant ces moyennes. Ces lettres doivent être interprétées comme suit:

Cas 1 Les deux colonnes sont surmontées par des lettres minuscules, ou encore les deux colonnes sont surmontées par des lettres majuscules: Si les deux colonnes sont surmontées par une même lettre, elles ne sont pas significativement différentes; par contre, si elles ne possèdent aucune lettre en commun, elles sont significativement différentes.

Cas 2 Une colonne est surmontée par une ou des majuscules alors que l'autre colonne est surmontée par une ou des minuscules: Cela signifie que les moyennes correspondant à ces deux colonnes n'ont pas été comparées par un test de Tukey.

- Pour chacune des moyennes du logarithme népérien de la concentration, la valeur de e^M , où M est la valeur de la moyenne du logarithme, est inscrite, à titre indicatif, dans le haut de la colonne représentant la moyenne. $e^M = \exp(M)$, qui est la moyenne géométrique des concentrations, est exprimée en $\mu\text{g/kg}$, tout comme les concentrations dans le sol. En effet, $\exp[(\ln C_1 + \ln C_2 + \dots + \ln C_n) / n] = (C_1 * C_2 * \dots * C_n)^{1/n}$, la moyenne géométrique de $C_1, C_2, \dots, C_n$. (Voir section A.6.4 pour une discussion sur la moyenne géométrique).

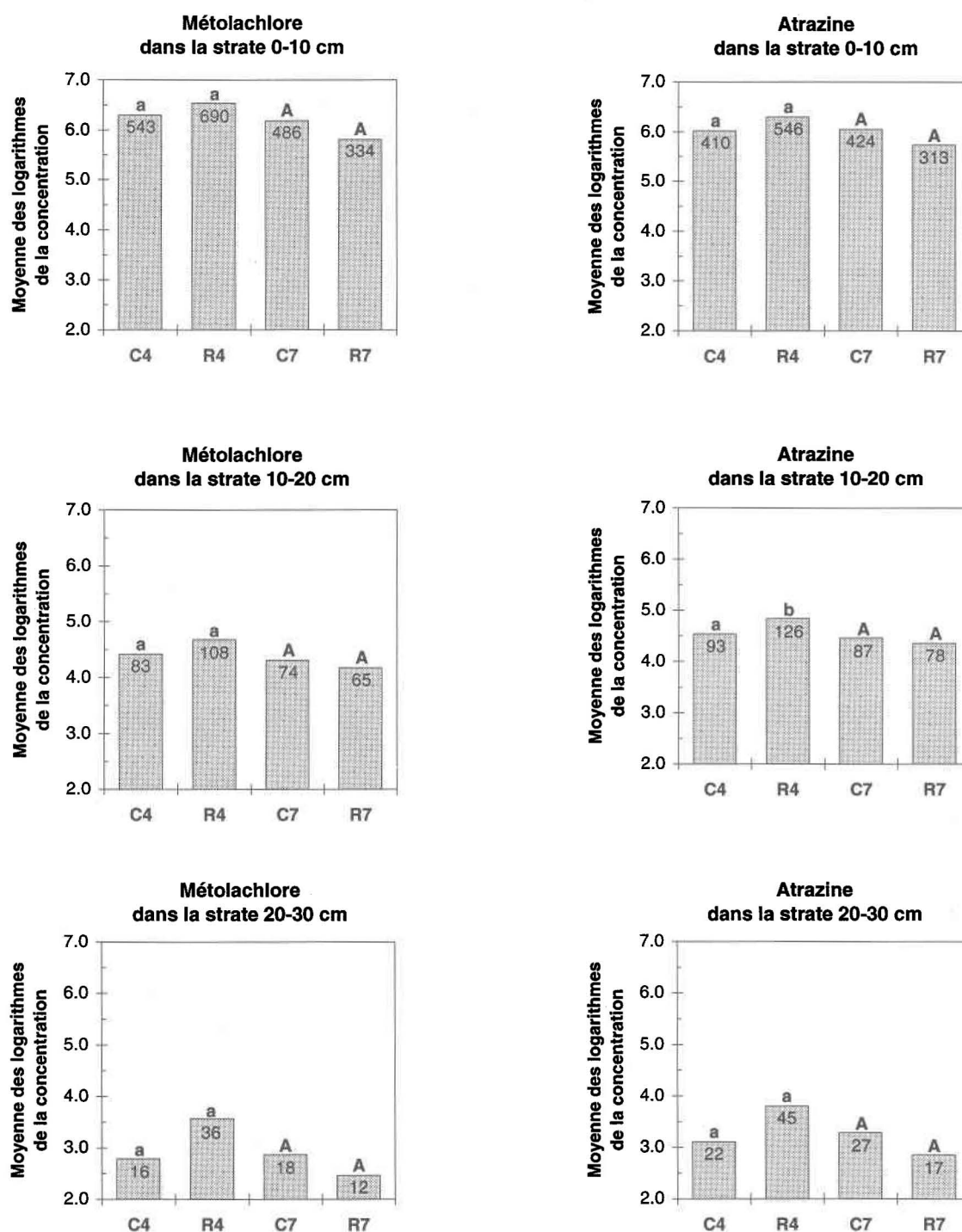


Figure 4.5:

Comparaison des moyennes C4, R4, C7 et R7 pour le métolachlore et l'atrazine dans les strates 0-10, 10-20 et 20-30 cm. Ces moyennes sont les moyennes associées à l'interaction Travail*Champ. (Voir notes explicatives à la page 63.)

figure 4.5 montre que, quelle que soit la strate, la concentration moyenne du sol en herbicide est légèrement plus faible sous charrue que sous chisel dans le champ de 4% de pente. Par contre, dans le champ de 7% de pente, la tendance inverse est observée: la concentration moyenne du sol en herbicide est en effet légèrement plus faible sous chisel que sous charrue. Quel que soit l'herbicide ou la strate, cependant, la concentration moyenne sous charrue n'est pas significativement différente de celle sous chisel, sauf dans le cas de l'atrazine dans la strate 10-20 cm du champ de 4% de pente, où la concentration moyenne sous charrue est significativement différente ($p \leq 0.05$) de celle sous chisel. D'ailleurs, le tableau 4.4 indique que, au jour 73, ni le travail du sol ni le champ n'a un effet significatif ($p \leq 0.05$) sur les concentrations de métolachlore, d'atrazine et de DEA dans le sol des strates étudiées. C'est donc dire que, selon les tests statistiques effectués, le travail du sol a peu influencé les concentrations d'herbicides dans le sol du jour 0 au jour 73 et n'a vraisemblablement plus influencé les concentrations d'herbicides dans le sol après le jour 73.

Ces résultats sont similaires à ceux de Bauman et Ross [1983] et de Sauer et Daniel [1987] qui n'avaient pas non plus décelé de différence significative entre le travail au chisel et le travail à la charrue quant aux concentrations d'atrazine dans un sol sous culture de maïs. Bauman et Ross [1983] ont étudié pendant un an un loam limoneux (2.1% de matière organique) et un loam sablonneux (4.7% de matière organique) de l'Indiana, tandis que Sauer et Daniel [1987] ont étudié pendant un an un loam limoneux (2.9% de matière organique) du Wisconsin (section 2.4.2).

Même si, en général, la concentration moyenne sous charrue n'est pas significativement différente de celle sous chisel, il demeure intéressant et pertinent de comparer les moyennes C4, R4, C7 et R7, et d'analyser leur évolution en fonction du temps et de la profondeur.

Métolachlore et atrazine dans la strate 0-10 cm

La figure 4.6 présente, pour le métolachlore et l'atrazine, l'évolution temporelle dans la strate 0-10 cm des concentration moyennes C4, R4, C7 et R7. La figure 4.6 révèle plusieurs tendances intéressantes. Ainsi:

- **Dans le champ de 4% de pente**, les concentrations d'herbicides sont apparemment plus faibles sous travail réduit que sous travail conventionnel au jour 1 (moyennes

NOTES EXPLICATIVES CONCERNANT LES GRAPHIQUES PRÉSENTANT L'ÉVOLUTION TEMPORELLE DES CONCENTRATIONS ET LA DISTRIBUTION VERTICALE DES CONCENTRATIONS (FIGURES 4.6, 4.8, 4.10, 4.14, 4.15 ET 4.18):

- Les abréviations suivantes sont utilisées pour les moyennes:

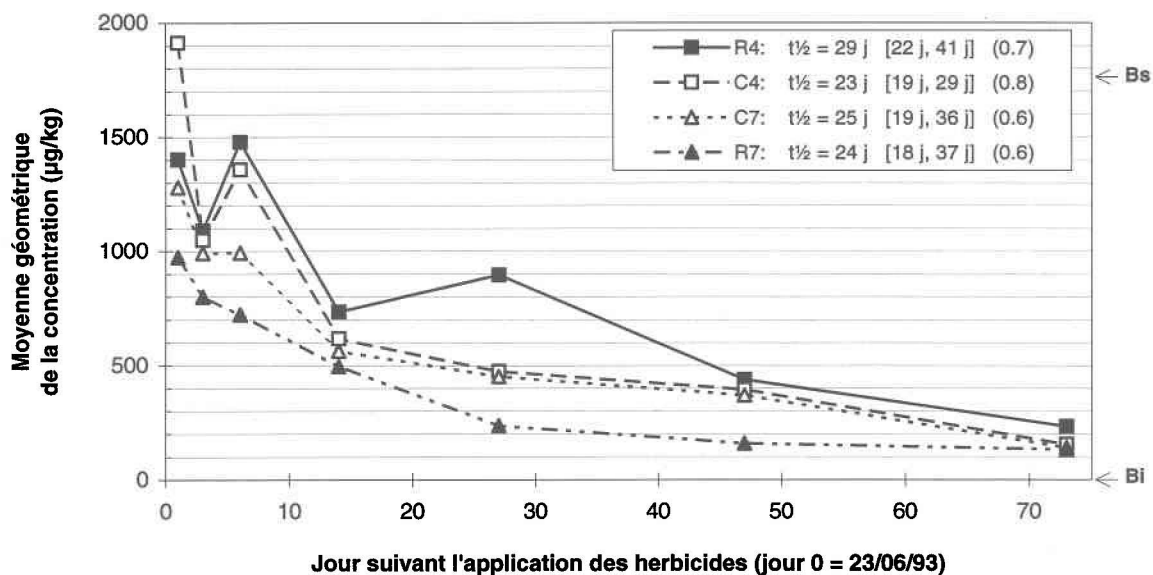
C pour "travail conventionnel (charrue)";	R pour "travail réduit (chisel)";
A pour "épandage de lisier à l'automne";	P pour "épandage de lisier au printemps";
4 pour "champ de 4% de pente";	7 pour "champ de 7% de pente";

Par exemple, la moyenne C7 est la moyenne des parcelles de 7% de pente sur lesquelles un travail conventionnel a été effectué.

Dans le cas des figures 4.6 et 4.14, la demi-vie ($t_{1/2}$) de l'herbicide dans les quatre parcelles associées à la moyenne est indiquée à droite de l'abréviation de la moyenne, dans la légende du graphique. La demi-vie est obtenue à partir des concentrations d'herbicide mesurées dans la strate 0-10 cm des quatre parcelles. Pour ce faire, il est supposé que la disparition de l'herbicide suit une cinétique d'ordre 1. Dans ce cas, $t_{1/2} = -\ln(2) / m$, où m est la pente obtenue en effectuant une régression linéaire du logarithme népérien de la concentration sur J , le jour suivant l'application des herbicides. La légende du graphique présente également: 1) l'intervalle de confiance de 95% pour la demi-vie (à droite de la demi-vie, entre crochets); et 2) le coefficient de détermination (R^2) de la régression effectuée pour déterminer la valeur de la demi-vie (à droite de la demi-vie, entre parenthèses). Les régressions effectuées pour calculer les demi-vies sont présentées en détail à l'annexe C.

- Les moyennes présentées sont des moyennes géométriques et non des moyennes arithmétiques. La moyenne géométrique de $x_1, x_2, \dots, x_n$ est $[\prod x_i]^{1/n}$, la moyenne arithmétique de ces mêmes nombres étant $[\sum x_i] / n$. Le raisonnement qui a conduit au choix de la moyenne géométrique ainsi que les implications de ce choix sont expliqués à la section A.6.4 de l'annexe A (Méthodologie détaillée).
- Les valeurs des concentrations en composés étaient manquantes au jour 1 pour une des parcelles du champ de 4% de pente ayant subi un travail réduit et un épandage de lisier automnal. Les moyennes relatives au jour 1 ont donc été calculées sans cette parcelle.
- Lorsqu'elles sont comprises à l'intérieur de la plage de concentration représentée graphiquement, les bornes inférieure (B_i) et supérieure (B_s) du domaine d'application du protocole d'analyse pour le composé sont indiquées. B_i est approximativement égal au seuil de détection du composé.

a) Métholachlore



b) Atrazine

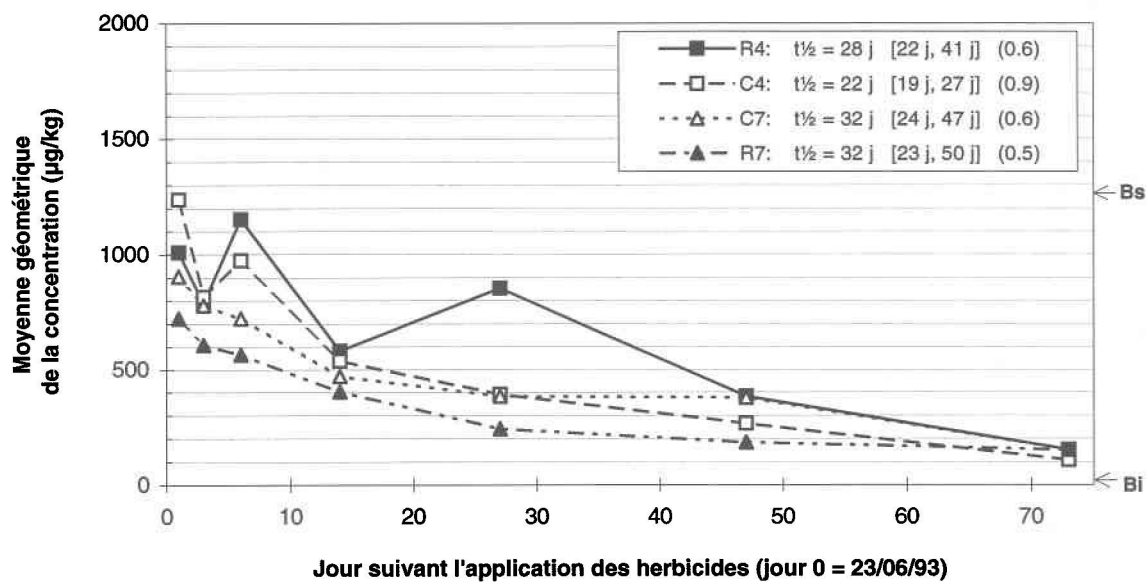


Figure 4.6: Évolution temporelle des concentrations moyennes C4, R4, C7 et R7 dans la strate 0-10 cm. Les sous-figures a) et b) présentent respectivement les concentrations moyennes de métholachlore et d'atrazine. (Voir notes explicatives à la page 66.)

géométriques [$m_{\text{géo}}$] de ~ 1350 *versus* ~ 1900 $\mu\text{g/kg}$ pour le métolachlore [M] et de ~ 950 *versus* ~ 1250 $\mu\text{g/kg}$ pour l'atrazine [A]), semblables pour les deux travaux au jour 3 ($m_{\text{géo}}$ de ~ 1050 $\mu\text{g M/kg}$ et ~ 800 $\mu\text{g A/kg}$), et plus faibles sous travail conventionnel à partir du jour 6. **Dans le champ de 7% de pente**, la situation est en grande partie inversée: les concentrations de métolachlore et d'atrazine sont apparemment plus faibles sous chisel que sous charrue non seulement au jour 1 ($m_{\text{géo}}$ de ~ 1000 *versus* ~ 1350 $\mu\text{g M/kg}$ et de ~ 700 *versus* ~ 950 $\mu\text{g A/kg}$), mais également aux jours 3, 6, 14, 27 et 47; au jour 73, cependant, les concentrations sont apparemment similaires pour les deux travaux.

- **Sous travail réduit (chisel)**, les concentrations de métolachlore et d'atrazine sont apparemment plus faibles dans le champ de 7% de pente, sauf pour l'atrazine au jour 73, où les concentrations sont similaires pour les deux champs. **Sous travail conventionnel (charrue)**, l'effet du champ est moins prononcé, les concentrations moyennes de métolachlore et d'atrazine apparaissant généralement semblables.

Il est possible d'estimer la concentration d'herbicide dans la strate 0-10 cm immédiatement après l'application des herbicides. En effet, la strate 0-10 cm des parcelles a une densité apparente sèche de 1.4×10^3 kg m^{-3} [INRS-Eau et F. Bernard inc., 1993b] et pèse donc 1.4×10^6 kg de sol sec par hectare. Or, 2.2 kg/ha de métolachlore (2.2×10^9 $\mu\text{g/ha}$ de métolachlore) ont été appliqués au champ et la concentration de métolachlore dans la strate 0-10 cm immédiatement après l'application est donc de $(2.2 \times 10^9 \mu\text{g}) / (1.4 \times 10^6 \text{ kg}) = 1.6 \times 10^3$ $\mu\text{g/kg}$. De la même manière, on obtient une concentration initiale d'atrazine de 1.0×10^3 $\mu\text{g/kg}$. Par conséquent, au jour 1, la strate 0-10 cm des parcelles sous travail conventionnel devrait contenir environ 1600 $\mu\text{g/kg}$ de métolachlore et 1000 $\mu\text{g/kg}$ d'atrazine, ou peut-être un peu moins à cause de la dissipation possible depuis le jour 0. C'est effectivement ce qui a été observé, du moins en moyenne, puisque les concentrations moyennes sous travail conventionnel sont de ~ 1600 $\mu\text{g/kg}$ de métolachlore et de ~ 1050 $\mu\text{g/kg}$ d'atrazine. D'un autre côté, dans le cas du travail réduit, les concentrations retrouvées dans le sol devraient être plus faibles car une partie des herbicides pulvérisés au sol est adsorbée aux résidus de récolte [Martin *et al.*, 1978; Ghadiri *et al.*, 1984]. C'est également le cas observé, les concentrations moyennes sous travail réduit étant de ~ 1200 $\mu\text{g/kg}$ de métolachlore et de ~ 850 $\mu\text{g/kg}$ d'atrazine. La différence au jour 1 entre les concentrations moyennes des champs de 4% et de 7% de

pente est inattendue mais on doit garder à l'esprit qu'elle n'a pas été déclarée significative. Il est possible que cette différence soit due: 1) à une plus grande dissipation des herbicides dans le champ de 7% de pente durant le premier jour suivant l'application; et/ou 2) à l'application d'une moins grande quantité d'herbicides sur le champ de 7% de pente (rampe de pulvérisation avançant plus rapidement, par exemple).

Dans le champ de 4% de pente, l'augmentation de la concentration moyenne de métolachlore et d'atrazine sous travail réduit du jour 3 au jour 6 puis du jour 14 au jour 27 est probablement causée par un lessivage de la fraction d'herbicides adsorbée aux résidus de récolte. En effet, puisque seule la fraction de sol passant au travers du tamis de 2 mm de mailles (ce qui exclut les résidus) est dosée, un tel lessivage serait perçu comme une augmentation de la concentration en herbicides. Cette explication est plausible car: 1) il est tombé 17 mm de pluie du jour 0 au jour 6 (première pluie au jour 4), 8 mm du jour 7 au jour 14, et 40 mm du jour 15 au jour 27; et 2) lors de l'étude de Martin *et al.* [1978], 35-48% de l'atrazine et de l'alachlore adsorbés aux résidus de maïs ont été lessivés avec les 10 premiers millimètres de pluie, et 62-66% avec les 35 premiers millimètres. En contrepartie, l'absence d'augmentation de la moyenne R7 (travail réduit, champ de 7% de pente), ainsi que l'augmentation de la moyenne C4 (travail conventionnel, champ de 4% de pente), au jour 6 n'ont pas d'explication évidente. Vraisemblablement, il y a eu des effets du champ et de la pluie (différence dans l'exposition à la battance de la pluie, homogénéisation de l'herbicide au niveau de la parcelle, par exemple) mais on ne peut que spéculer sur leur nature.

À partir du jour 6, les concentrations d'herbicides dans la strate 0-10 cm sont plus faibles sous travail conventionnel dans le champ de 4% de pente, et plus faibles sous travail réduit dans le champ de 7% de pente. Cette différence est inexpliquée et semble indiquer que les caractéristiques du sol peuvent faire en sorte que les herbicides soient plus persistants tantôt sous travail réduit, tantôt sous travail conventionnel. Dans le cas du travail conventionnel, les concentrations sont similaires pour les deux champs. Par contre, l'effet du "champ" est beaucoup plus prononcé pour le travail réduit. En effet, les concentrations d'herbicides dans le champ de 7% de pente semblent nettement plus faibles que celles dans le champ de 4% de pente. Plusieurs facteurs peuvent expliquer que les concentrations d'herbicides soient généralement plus faibles dans le champ de 7% de pente lorsque l'ensemble des jours d'échantillonnage est considéré.

Le premier de ces facteurs est l'orientation. En effet, le champ de 7% de pente faisait face au sud-est et était peut-être plus ensoleillé et donc plus chaud que celui de 4% de pente qui faisait face au nord-ouest. En effet, une température plus élevée de plusieurs degrés Celsius accroîtrait la dégradation et peut-être la volatilisation des herbicides (sections 2.1 et 2.2.4).

Un autre facteur qui pourrait expliquer que les concentrations d'herbicides aient été généralement plus faibles dans le champ de 7% de pente est la composition du sol des deux champs. En effet, tel que l'indique la figure 4.7, le champ de 4% de pente contenait généralement plus de sable et plus de matière organique que celui de 7% de pente. Le contenu moyen en sable (strate 0-15 cm) des champs de 4% et 7% de pente était respectivement de 49% et 32%, tandis que le contenu moyen en matière organique (strate 0-10 cm) des champs de 4% et 7% de pente était respectivement de 3.3% et 2.7%. La différence de contenu en matière organique entre les deux champs pourrait expliquer que les herbicides persistent plus dans un champ que dans l'autre puisque la matière organique retient le métolachlore et l'atrazine et pourrait influencer leur dégradation et leur migration (sections 2.1 et 2.2.1). Apparemment, cependant, la différence entre les persistance observées dans les deux champs ne serait pas due à une différence entre les contenus en matière organique des deux champs. En effet, tel que l'indique le tableau 4.5, il n'y a pas de corrélation significative dans la strate 0-10 cm entre les concentrations en herbicides des parcelles et le contenu en matière organique des parcelles. Il n'y a pas non plus de corrélation significative entre les concentrations en herbicides dans la strate 20-30 cm et le contenu en sable de la strate 0-15 cm (tableau 4.5) et, par conséquent, on ne peut attribuer la moindre persistance des herbicides dans le champ de 7% de pente à une différence dans le degré d'infiltration, reliée au contenu en sable du sol. D'autre part, on peut affirmer que la différence de concentrations entre les deux champs n'est pas causée par une différence entre leur contenu en eau puisque les contenus en eau du sol des parcelles étaient toujours similaires quelle que soit la date d'échantillonnage (tableau 4.1).

Quant aux pertes d'herbicides par ruissellement, elles ne pourraient expliquer qu'une très faible différence entre les deux champs puisque la perte totale en herbicides par ruissellement était similaire pour les deux champs et était toujours inférieure à 4% de la quantité d'herbicides appliquée (étude réalisée en parallèle sur le même site par Guimond [1995]).

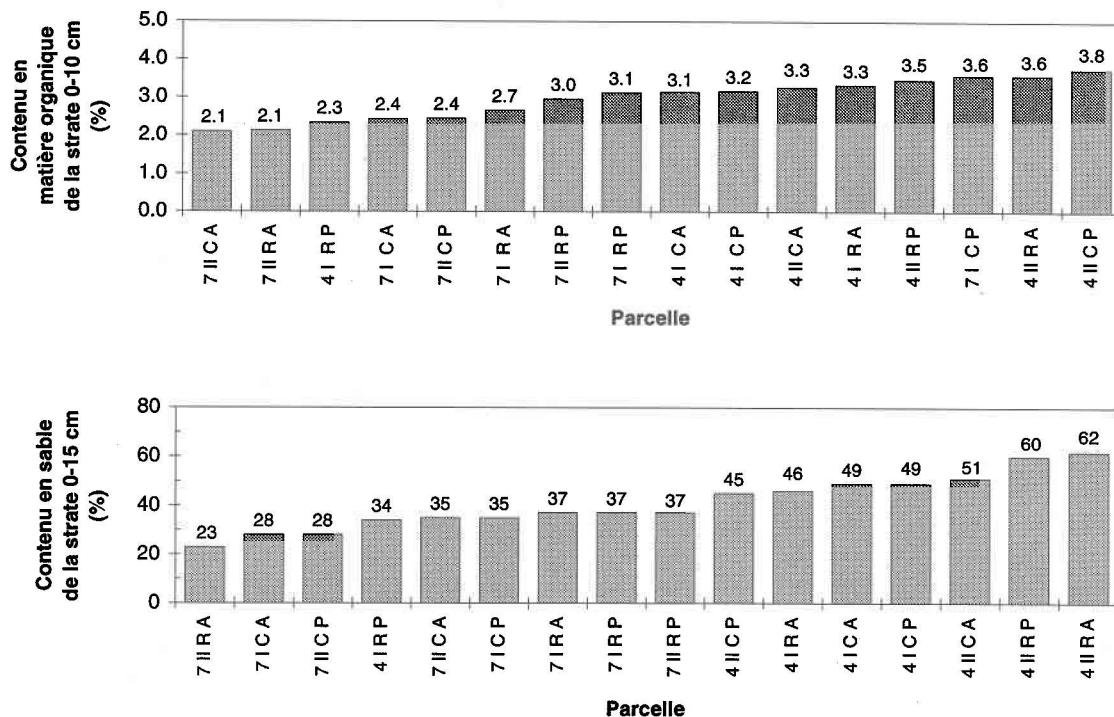


Figure 4.7: Contenu en matière organique de la strate 0-10 cm^a et contenu en sable de la strate 0-15 cm^b de chacune des 16 parcelles expérimentales. Chaque parcelle est identifiée par ses caractéristiques: champ de 4% (4) ou de 7% (7) de pente; bloc impair (I) ou pair (II); travail conventionnel (C) ou réduit (R); épandage de lisier à l'automne (A) ou au printemps (P).

- ^(a) Les contenus en matière organique ont été déterminés au début d'août 1993 par une équipe de l'INRS-Eau oeuvrant en parallèle sur le même site, dans le cadre d'un projet de recherche FRDTE du Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec. Le contenu en matière organique présenté pour chacune des parcelles est la moyenne des contenus de trois échantillons de sol prélevés aléatoirement sur la parcelle.
- ^(b) Les contenus en sable ont été déterminés à l'automne 1991 par le Service des sols du Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec. La granulométrie complète du sol de chacune des parcelles (contenus en sable, limon et argile) est présentée au tableau A.1 de l'annexe A.

Même s'il n'y avait eu aucune perte par ruissellement pour l'un des champs et une perte de 4% de la quantité d'herbicides appliquée pour l'autre, cela ne correspondrait qu'à une différence d'environ 65 µg/kg de métolachlore et de 40 µg/kg d'atrazine. Or, jusqu'au jour 47, la différence moyenne entre les deux champs pour le travail réduit est toujours de plus de 200 µg/kg pour le métolachlore et de plus de 150 µg/kg pour l'atrazine. Par ailleurs, il est important de souligner que la différence de concentrations entre les deux champs au jour 1 était déjà marquée et que les différences observées par la suite pourraient simplement découler de cette forte différence initiale.

Tableau 4.5: Valeurs des coefficients de corrélation r_{MO} et r_s pour le métolachlore, l'atrazine et le DEA au jour J^a. r_{MO} mesure la corrélation linéaire entre le contenu en matière organique et la concentration du composé dans la strate 0-10 cm. r_s mesure la corrélation linéaire entre le contenu en sable dans la strate 0-15 cm et la concentration du composé dans la strate 20-30 cm^b.

J	r_{MO}			r_s		
	Métolachlore	Atrazine	DEA	Métolachlore	Atrazine	DEA
1	0.3	0.2	0.5	-	-	-
3	0.0	0.0	0.2	-	-	-
6	0.1	0.2	0.3	-	-	-
14	-0.1	0.0	0.1	-	-	-
27	0.0	0.1	0.2	-	-	-
47	-0.1	-0.2	-0.1	0.4	0.5	0.5
73	0.3	0.3	0.2	-0.2	-0.3	-0.2

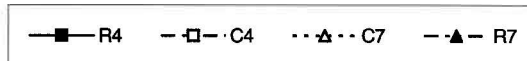
^a "-" signifie que le coefficient n'a pas été calculé étant donné que la strate 20-30 cm n'a pas été échantillonnée ce jour-là. Aucun des coefficients n'est supérieur à 0.5, la valeur critique au delà de laquelle il serait significativement différent de zéro ($p < 0.05$). De plus, un examen graphique des données n'a révélé aucune relation d'un autre type (cubique ou exponentielle, par exemple).

^b Le contenu en matière organique des parcelles dans la strate 0-10 cm ainsi que le contenu en sable des parcelles dans la strate 0-15 cm sont présentés à la figure 4.7.

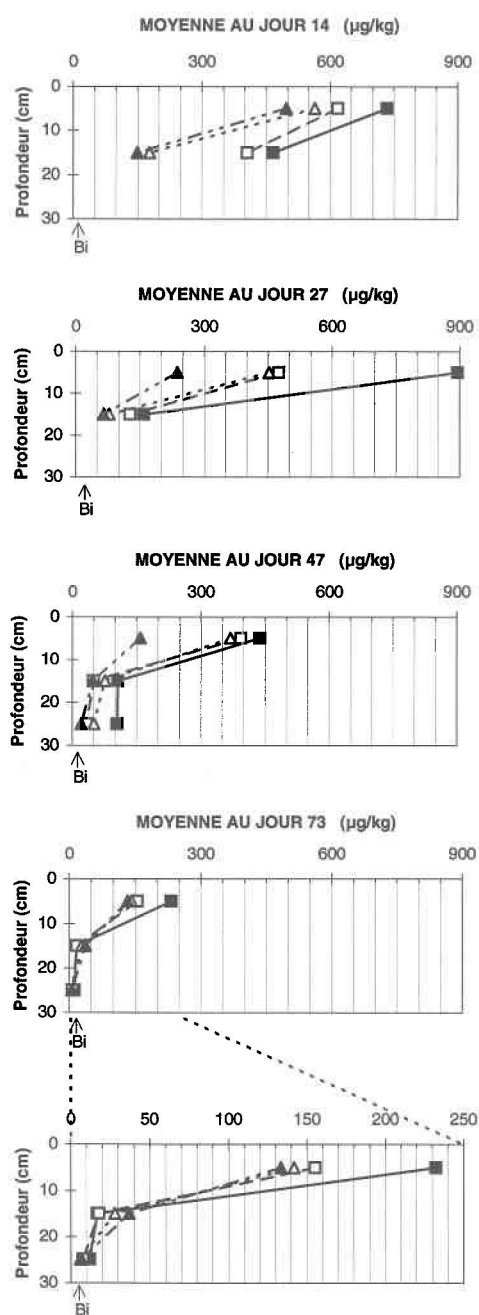
Métolachlore et atrazine dans les strates 10-20 cm et 20-30 cm

La figure 4.8 présente la distribution verticale du métolachlore et de l'atrazine dans le sol selon le travail primaire du sol et le champ. La figure 4.8 révèle plusieurs tendances intéressantes. Ainsi:

- **Dans le champ de 4% de pente**, les concentrations d'herbicides dans la strate 10-20 cm sont apparemment plus faibles sous charrue que sous chisel aux jours 14 (moyennes géométriques [$m_{géo}$] de ~400 *versus* ~475 µg/kg pour le métolachlore [M] et de ~325 *versus* ~400 µg/kg pour l'atrazine [A]), 27 ($m_{géo}$ de ~125 *versus* ~150 µg M/kg et de ~125 *versus* ~200 µg A/kg) et 47 ($m_{géo}$ de ~50 *versus* ~100 µg M/kg et de ~75 *versus* ~125 µg A/kg) et similaires pour les deux travaux au jour 73 ($m_{géo}$ de ~15 µg M/kg et de ~30 µg A/kg). Dans la strate 20-30 cm, les concentrations sont apparemment également plus faibles sous charrue au jour 47 ($m_{géo}$ de ~30 *versus* ~100 µg M/kg et de ~30 *versus* ~120 µg A/kg) et similaires pour les deux travaux au jour 73 ($m_{géo}$ de ~5-15 µg M/kg et de ~10-20 µg A/kg).
- **Dans le champ de 7% de pente**, par contre, les concentrations d'herbicides dans la strate 10-20 cm sont apparemment plus faibles sous chisel que sous charrue aux



a) Métolachlore



b) Atrazine

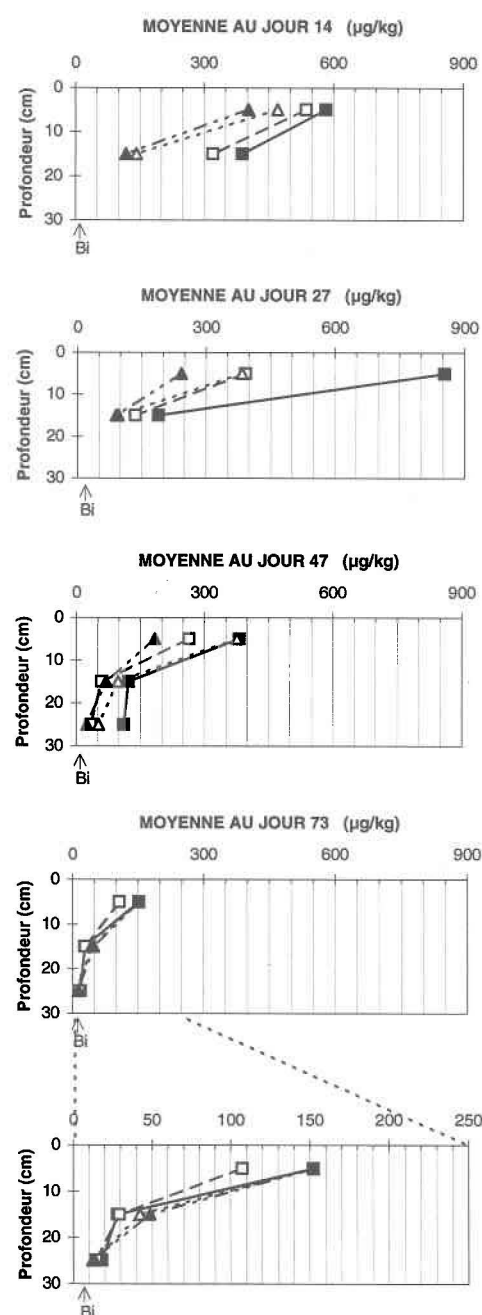


Figure 4.8:

Distribution verticale du métolachlore et de l'atrazine dans le sol selon le travail primaire du sol et le champ. Chaque graphique présente les moyennes géométriques C4, R4, C7 et R7 pour un des jours d'échantillonnage. (Voir notes explicatives à la page 66).

jours 14 ($m_{\text{géo}}$ de ~ 150 *versus* ~ 175 $\mu\text{g M/kg}$ et de ~ 125 *versus* ~ 150 $\mu\text{g A/kg}$), 47 ($m_{\text{géo}}$ de ~ 50 *versus* ~ 75 $\mu\text{g M/kg}$ et de ~ 25 *versus* ~ 50 $\mu\text{g A/kg}$) mais similaires pour les deux travaux aux jours 27 ($m_{\text{géo}}$ de ~ 75 $\mu\text{g M/kg}$ et de ~ 100 $\mu\text{g A/kg}$) et 73 ($m_{\text{géo}}$ de ~ 30 $\mu\text{g M/kg}$ et de ~ 45 $\mu\text{g A/kg}$); dans la strate 20-30 cm, les concentrations sont apparemment similaires au jour 47 ($m_{\text{géo}}$ de ~ 25 - 50 $\mu\text{g M/kg}$ et de ~ 25 - 50 $\mu\text{g A/kg}$) comme au jour 73 ($m_{\text{géo}}$ de ~ 5 - 15 $\mu\text{g M/kg}$ et de ~ 10 - 20 $\mu\text{g A/kg}$).

S'il y a une influence du travail primaire du sol sur la migration des herbicides dans le sol, l'étude ne la met pas en évidence. Apparemment, la migration d'une plus grande quantité d'herbicides dans la strate 10-20 cm sous un des deux travaux découlerait plutôt du fait que les concentrations en herbicides dans la strate 0-10 cm sont supérieures pour ce travail. Dans le champ de 4% de pente, les concentrations d'herbicides dans la strate 20-30 cm au jour 47 indiquent qu'il pourrait y avoir trois fois plus d'herbicides migrant à une profondeur supérieure à 30 cm sous chisel que sous charrue. Cette plus grande migration des herbicides sous chisel dans le champ de 4% de pente pourrait être due à une infiltration accrue de l'eau sous chisel. En effet, les résidus de culture laissés à la surface du sol par les pratiques de conservation tel le chisel diminuent le ruissellement de surface et augmente l'infiltration de l'eau en augmentant la sinuosité de l'écoulement et la résistance à l'écoulement (ce qui laisse plus de temps pour l'infiltration) et en absorbant une partie de l'énergie d'impact des gouttes de pluies (ce qui ralentit le "scellage" de la surface du sol) (section 2.4.1). Dans le champ de 7% de pente, cependant, le travail primaire du sol n'a pas affecté les concentrations d'herbicides atteignant la strate 20-30 cm.

Sous charrue, mais encore plus notablement sous chisel, les concentrations en herbicides dans le champ de 7% de pente sont plus faibles que celles dans le champ de 4% de pente. Au jour 14, il semble que la migration des herbicides soit plus grande dans le champ de 4% de pente puisque le rapport de la concentration moyenne d'herbicides dans la strate 10-20 cm sur celle dans la strate 0-10 cm est égal à 0.6-0.7 dans ce champ, comparativement à 0.3 dans le champ de 7% de pente. Quoique, par la suite, la migration des herbicides dans les deux champs est similaire, il est possible que la migration ait été plus grande dans le champ de 4% de pente, vraisemblablement à cause d'une infiltration accrue d'eau dans ce champ qui contenait plus de sable (figure 4.7).

Dé-éthyle-atrazine (DEA)

Les analyses de la variance des mesures répétées du logarithme révèlent que l'interaction entre le temps écoulé depuis l'application des herbicides et le champ est très significative ($p \leq 0.01$) pour le DEA et l'atrazine dans la strate 10-20 cm (tableau 4.3). Le fait que cette interaction soit significative indique que l'effet du temps n'est pas le même pour les deux champs, ce qui est illustré par la figure 4.9. En effet, cette figure indique que, du jour 14 au jour 73, la décroissance des concentrations d'atrazine et de DEA dans la strate 10-20 cm a été plus marquée dans le champ de 4% de pente que dans celui de 7% de pente.

La figure 4.9 présente toutes les moyennes associées aux interactions Intervalle*Champ significatives, ainsi que les résultats des tests de comparaison de moyennes par paires. Quoique, tel qu'expliqué à la section A.6.1 de l'annexe A, il n'ait pas été possible d'effectuer de comparaisons statistiques "inter-champ" (champ de 7% de pente *versus* champ de 4% de pente), il demeure intéressant et pertinent de comparer les concentrations de DEA pour les deux champs.

La figure 4.10, qui présente la distribution verticale du DEA dans le sol selon le champ, indique qu'il y a eu moins de DEA dans le champ de 7% de pente que dans celui de 4% de pente aux jours 14 (moyennes géométriques [$m_{\text{géo}}$] de ~ 18 *versus* ~ 40 $\mu\text{g/kg}$), 27 ($m_{\text{géo}}$ de ~ 20 *versus* ~ 30 $\mu\text{g/kg}$) et 47 ($m_{\text{géo}}$ de ~ 22 *versus* ~ 32 $\mu\text{g/kg}$) dans la strate 10-20 cm, ainsi qu'au jour 47 dans la strate 20-30 cm ($m_{\text{géo}}$ de 13 *versus* 20 $\mu\text{g/kg}$). Cependant, les concentrations moyennes dans les deux champs étaient similaires au jour 73 dans la strate 10-20 cm ($m_{\text{géo}}$ de ~ 15 $\mu\text{g/kg}$) comme dans la strate 20-30 cm ($m_{\text{géo}}$ de ~ 10 $\mu\text{g/kg}$). La comparaison des figures 4.8b et 4.10 met bien en évidence le fait que, quels que soient le jour et la strate, la relation entre les concentrations des deux champs est la même pour le DEA et l'atrazine. Il n'est cependant pas possible d'en déduire que le taux de migration du DEA est similaire à celui de l'atrazine puisqu'il peut y avoir une transformation de l'atrazine en DEA non seulement dans la strate 0-10 cm mais également dans les strates 10-20 cm et 20-30 cm.

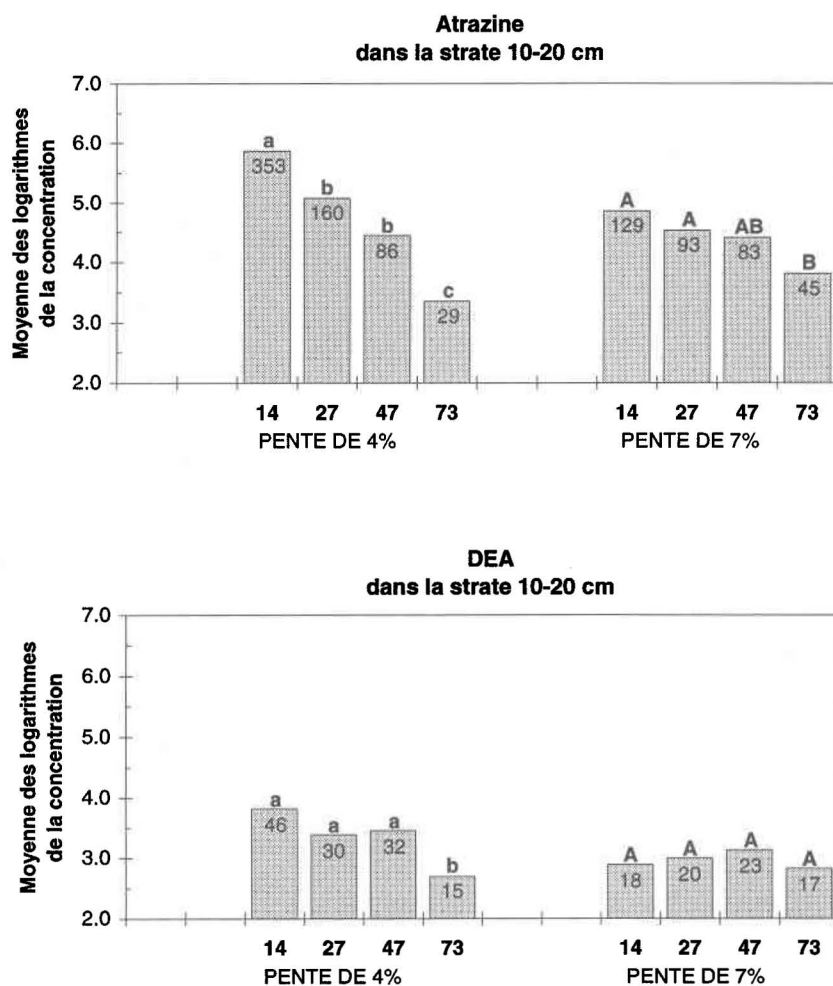


Figure 4.9: Comparaison des moyennes 14, 27, 47 et 73 pour l'atrazine et le DEA dans la strate 10-20 cm de chaque champ. Ces moyennes sont les moyennes associées à l'interaction Intervalle*Champ. (Voir notes explicatives à la page 63.)

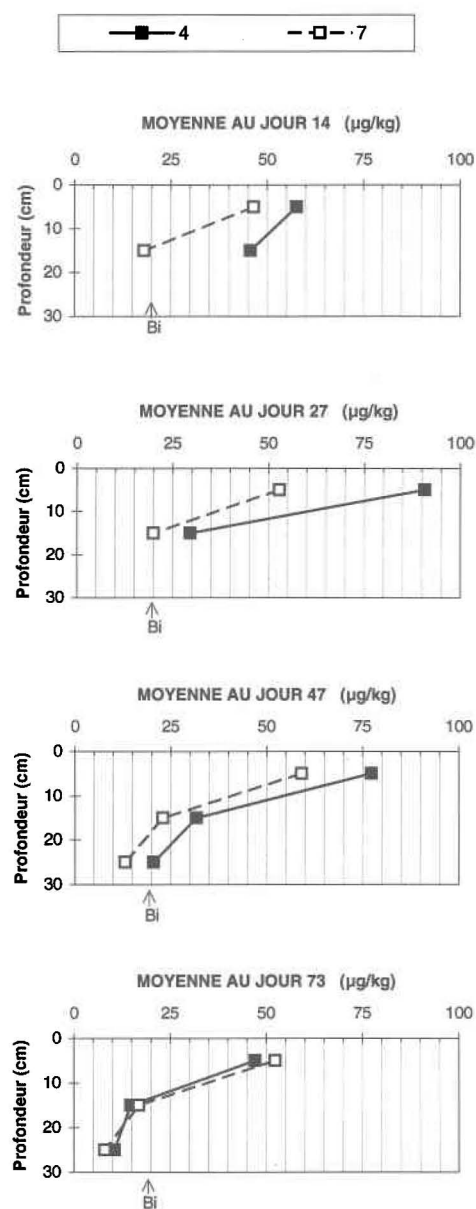


Figure 4.10: Distribution verticale du DEA dans le sol selon le champ. Chaque graphique présente les moyennes géométriques 4 et 7 pour un des jours d'échantillonnage. (Voir notes explicatives à la page 66.)

4.3.4 Effets de la période d'épandage du lisier et du travail du sol

Les analyses de la variance des mesures répétées révèlent que l'interaction entre la période d'épandage du lisier, le travail du sol, et le temps écoulé depuis l'application des herbicides est significative ($p \leq 0.05$) pour le métolachlore dans la strate 0-10 cm (tableau 4.3). Cela signifie que, dans la strate 0-10 cm, l'évolution temporelle de la concentration de métolachlore diffère selon la combinaison de période d'épandage et de travail. Cette situation est illustrée par la figure 4.11. En effet, cette figure montre que la concentration moyenne de métolachlore dans la strate 0-10 cm: 1) décroît continuellement du jour 3 au jour 73 dans le cas des combinaisons automne/charrue et printemps/chisel; et 2) croît du jour 3 au jour 6, puis décroît par la suite jusqu'au jour 73 dans le cas des combinaisons automne/chisel et printemps/charrue. Cette différence dans l'évolution temporelle des concentrations de métolachlore demeure inexpliquée puisque l'on ne peut l'attribuer ni à la période d'épandage du lisier ni au travail du sol. De fait, l'évolution temporelle de la concentration de métolachlore n'est différente qu'entre le jour 0 et le jour 14 et il n'y a pas eu de travail du sol ou d'épandage de lisier durant cette période, l'épandage printanier de lisier n'ayant été réalisé qu'au jour 16.

L'interaction entre la période d'épandage du lisier et le travail du sol est également significative ($p \leq 0.05$) pour le métolachlore et l'atrazine dans la strate 10-20 cm (tableau 4.3). Cependant, selon les tests de comparaison de moyennes effectués (tests de Tukey avec un α de 0.05), les moyennes associées à cette interaction ne sont pas significativement différentes les unes des autres, sauf pour le métolachlore de la strate 10-20 cm où, dans le cas du travail conventionnel, la moyenne pour l'épandage automnal est significativement différente ($p \leq 0.05$) de celle pour l'épandage printanier. La figure 4.12 présente les moyennes associées aux deux interactions Période*Travail significatives, ainsi que les résultats des tests de comparaison de moyennes par paires.

La période d'épandage du lisier et le travail primaire du sol n'ont eu aucun effet à long terme sur les concentrations de métolachlore, d'atrazine et de DEA dans le sol. En effet, les analyses de la variance au jour 73 ne révèlent aucun effet significatif ($p \leq 0.05$) des facteurs étudiés, exception faite de l'effet de la période d'épandage du lisier pour l'atrazine et le DEA dans la strate 10-20 cm (tableau 4.4). Cependant, il est très probable que ces

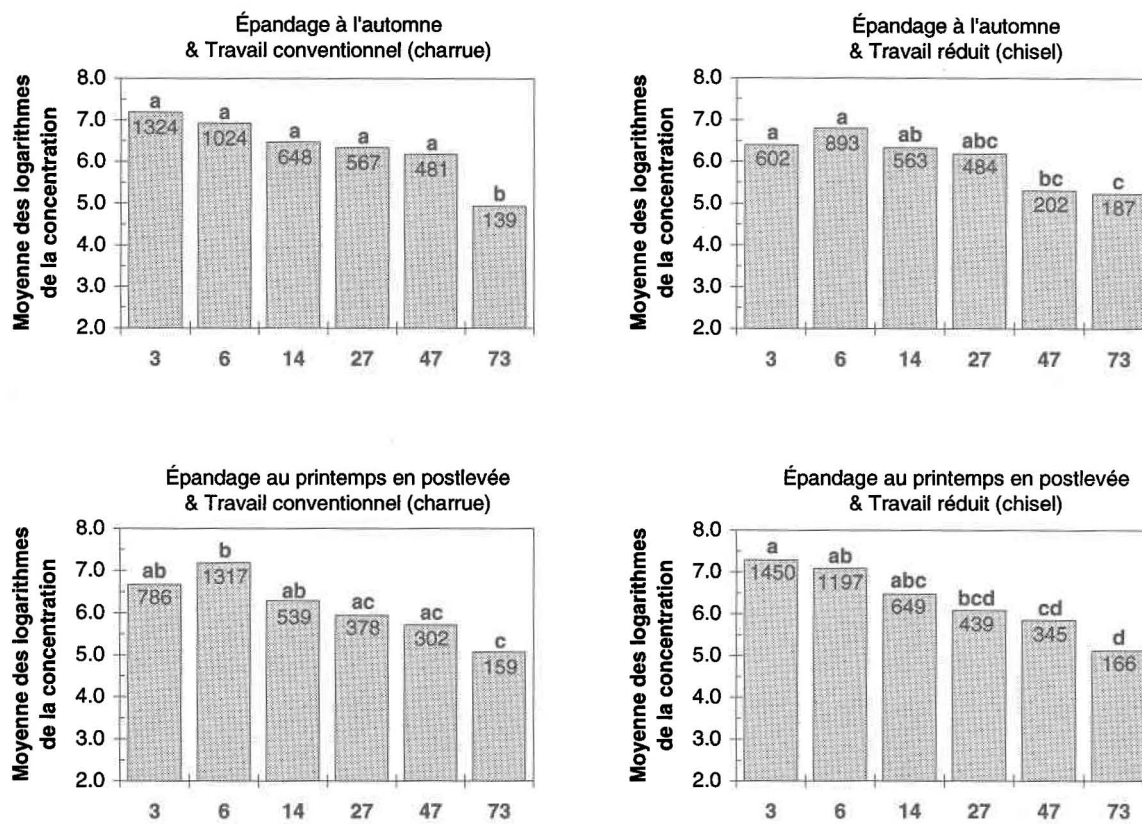


Figure 4.11: Comparaison des moyennes 3, 6, 14, 27, 47 et 73 de chacune des combinaisons de période d'épandage de lisier et de travail du sol pour le métolachlore dans la strate 0-10 cm. Ces moyennes sont les moyennes associées à l'interaction Période*Travail*Intervalle. (Voir notes explicatives à la page 63.)

deux effets aient été faussement déclarés significatifs (erreur statistique de type I). En effet, 54 tests de F avec un seuil de signification de 0.05 ont été réalisés lors des analyses de la variance au jour 73 et on peut s'attendre à ce qu'en moyenne approximativement trois effets (54×0.05) soient faussement déclarés significatifs si les différences ne sont presque jamais significatives, ce qui est le cas ici. Selon toute probabilité, donc, les facteurs étudiés n'ont aucun effet significatif sur les concentrations de métolachlore, d'atrazine et de DEA observées au jour 73, et il est raisonnable de supposer qu'il en est également ainsi après le jour 73. En fait, même si l'effet de la période d'épandage du lisier était *réellement* significatif pour l'atrazine et le DEA au jour 73, cela n'impliquerait pas un effet à long terme important de la période d'épandage de lisier. En effet, tel que l'indique la figure 4.13: 1) la concentration moyenne d'atrazine dans la strate 10-20 cm au jour 73

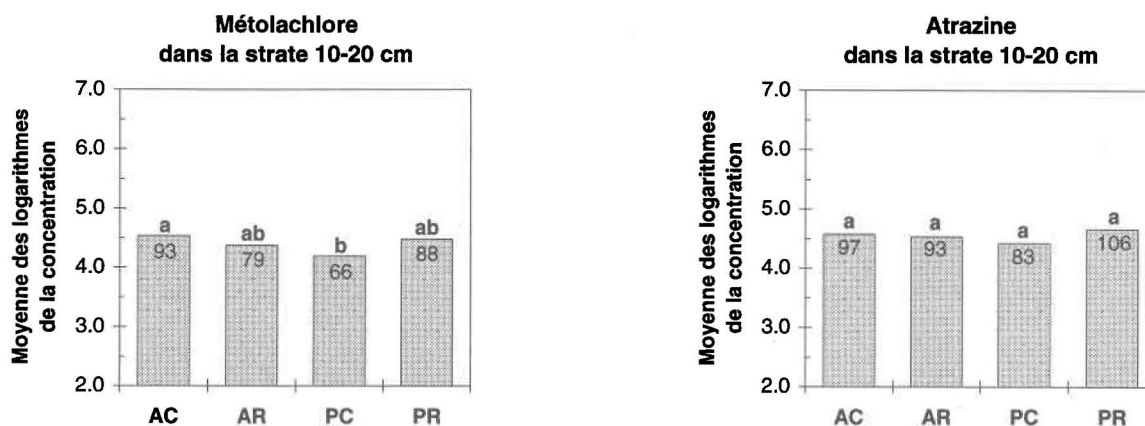


Figure 4.12: Comparaison des moyennes AC, AR, PC et PR pour le métolachlore et l'atrazine dans la strate 10-20 cm. Ces moyennes sont les moyennes associées à l'interaction Période*Travail. (Voir notes explicatives à la page 63.)

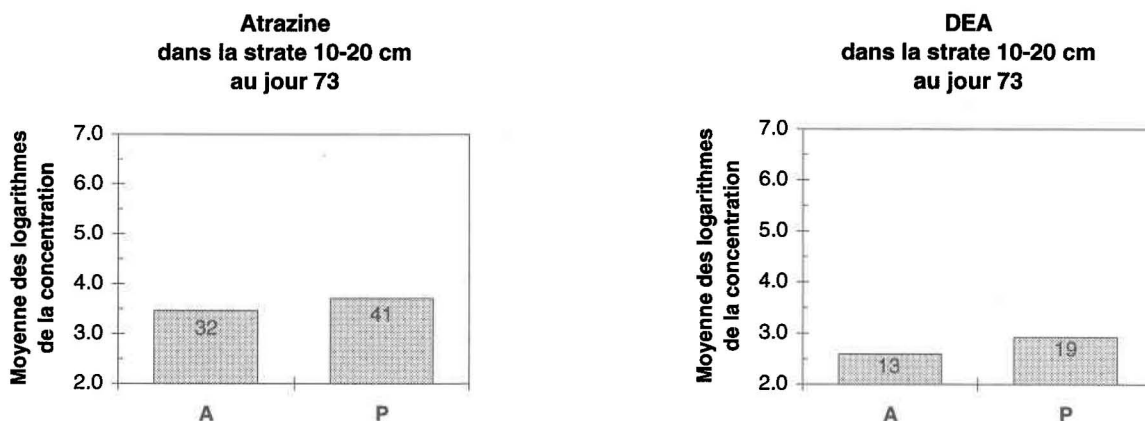


Figure 4.13: Comparaison^a des moyennes A et P pour l'atrazine et le DEA dans la strate 10-20 cm au jour 73. Ces moyennes sont les moyennes associées à l'effet de la période d'épandage du lisier. (Voir notes explicatives à la page 63.)

(^a Dans le cas de l'atrazine comme du DEA, les deux moyennes n'ont pas été comparées à l'aide du test de Tukey puisque l'analyse de la variance indiquait déjà qu'elles étaient significativement différentes.)

est de 32 µg/kg pour l'épandage automnal et de 41 µg/kg pour l'épandage printanier; et
 2) la concentration moyenne de DEA dans la strate 10-20 cm est de 13 µg/kg pour l'épandage automnal et de 19 µg/kg pour l'épandage printanier.

Même si, en général, les moyennes AC, AR, PC et PR ne sont pas significativement différentes les unes des autres, il demeure intéressant de les comparer et d'analyser leur évolution en fonction du temps et de la profondeur.

Métolachlore dans la strate 0-10 cm

La figure 4.14 présente, pour le métolachlore, l'évolution temporelle dans la strate 0-10 cm des concentrations moyennes AC, AR, PC et PR. La figure 4.14 révèle plusieurs tendances intéressantes. Ainsi:

- **Sous travail conventionnel (charrue)**, la concentration moyenne de métolachlore diminue davantage du jour 14 au jour 27 pour l'épandage printanier (de ~550 à ~350 µg/kg) que pour l'épandage automnal (de ~650 à ~600 µg/kg). Elle demeure plus faible pour l'épandage printanier au jour 47 (~300 *versus* ~500 µg/kg) mais est similaire pour les deux périodes d'épandage au jour 73 (~150 µg/kg).
- **Sous travail réduit (chisel)**, la concentration moyenne de métolachlore diminue également plus du jour 14 au jour 27 pour l'épandage printanier (de ~650 à ~450 µg/kg) que pour l'épandage automnal (de ~550 à ~500 µg/kg). Au jour 47, cependant, elle est plus faible pour l'épandage automnal (~200 *versus* ~300 µg/kg), tandis qu'au jour 73, elle est similaire pour les deux périodes d'épandage (~150 µg/kg).

Quoiqu'il n'y ait pas de différence significative entre les concentrations au jour 14 et celles au jour 27 (figure 4.11), l'épandage de lisier semble avoir stimulé la dégradation du métolachlore puisque les concentrations moyennes dans la strate 0-10 cm diminuent plus rapidement pour l'épandage printanier du jour 14 au jour 27. Puisque le lisier contient une fraction d'éléments nutritifs rapidement assimilables [Gaudette et Zizka, 1980; Barnett, 1980], cette augmentation du taux de disparition du métolachlore est vraisemblablement due à une stimulation rapide de l'activité microbiologique du sol en général, résultant en une biodégradation accrue du métolachlore. Cette hypothèse n'est toutefois pas corroborée par l'analyse des concentrations d'atrazine dans la strate 0-10 cm puisque celle-ci ne révèle pas d'effet significatif ($p \leq 0.05$) de la saison d'épandage du lisier, seule ou en combinaisons avec d'autres facteurs.

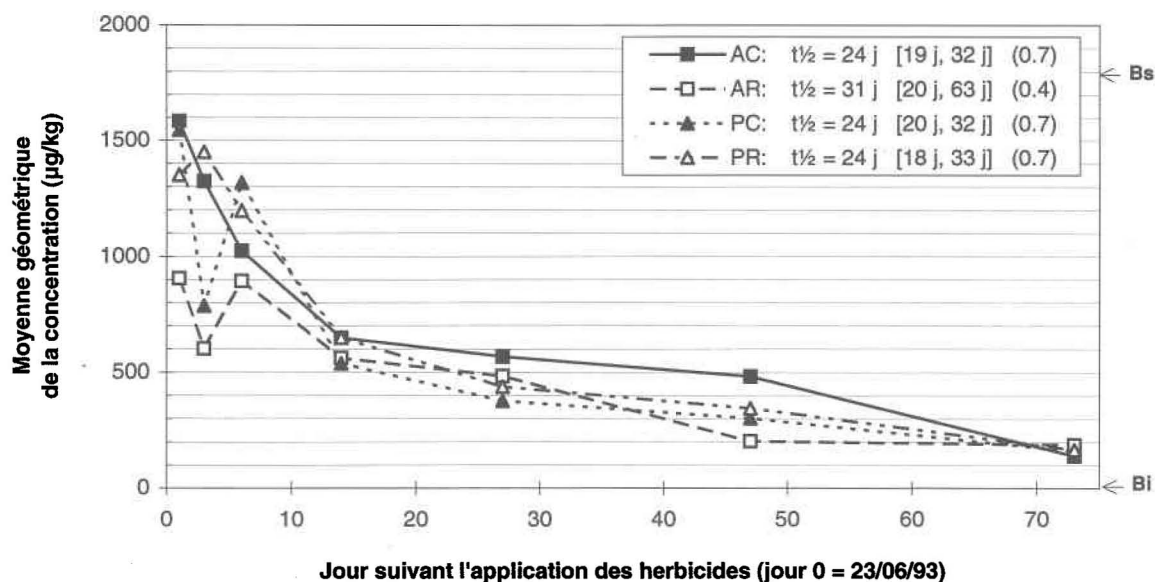


Figure 4.14: Évolution temporelle, pour le métolachlore, des concentrations moyennes AC, AR, PC et PR dans la strate 0-10 cm. (Voir notes explicatives à la page 66.)

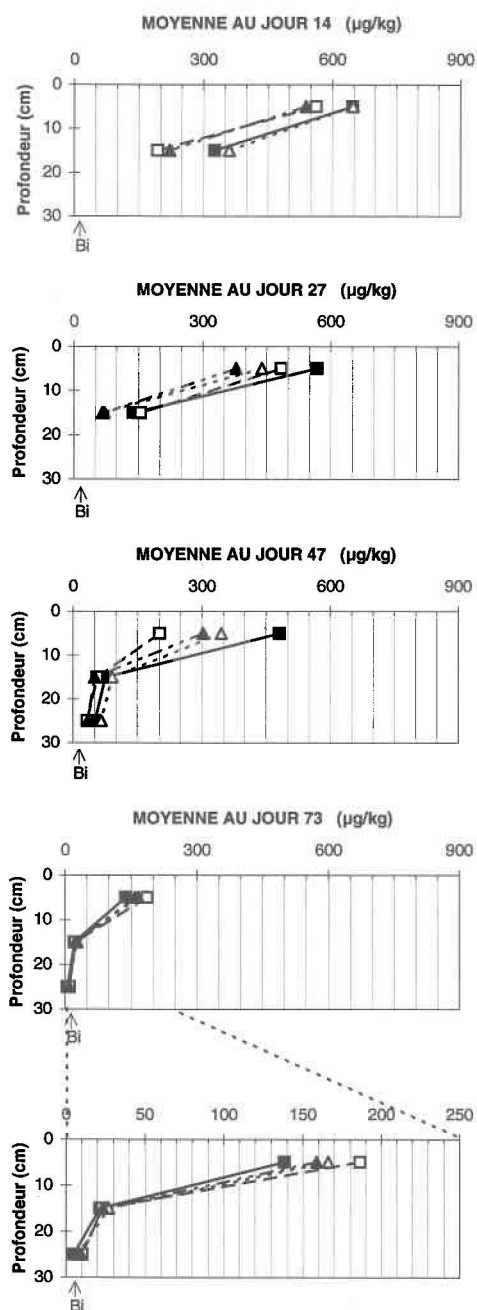
Métolachlore et atrazine dans les strates 10-20 cm et 20-30 cm

La figure 4.15 présente la distribution verticale du métolachlore et de l'atrazine dans le sol selon la période d'épandage du lisier et le travail du sol. La figure 4.15 révèle plusieurs tendances intéressantes. Ainsi:

- **Sous travail conventionnel (charrue)**, les concentrations d'herbicides dans la strate 10-20 cm sont apparemment plus faibles pour l'épandage printanier aux jours 14 (moyennes géométriques [$m_{\text{géo}}$] de ~200 *versus* ~350 µg/kg pour le métolachlore [M] et de ~200 *versus* ~250 µg/kg pour l'atrazine [A]) et 27 ($m_{\text{géo}}$ de ~75 *versus* ~150 µg M/kg et de ~100 *versus* ~125 µg A/kg), mais elles sont apparemment similaires pour les deux périodes d'épandage aux jours 47 ($m_{\text{géo}}$ de ~50-75 µg M/kg et de ~50-75 µg A/kg) et 73 ($m_{\text{géo}}$ de ~20 µg M/kg et de ~30-40 µg A/kg).
- **Sous travail réduit (chisel)**, les concentrations d'herbicides dans la strate 10-20 cm sont apparemment plus faibles pour l'épandage automnal au jour 14 ($m_{\text{géo}}$ de ~200 *versus* ~350 µg M/kg et de ~150 *versus* ~275 µg A/kg), mais plus faibles pour l'épandage printanier au jour 27 ($m_{\text{géo}}$ de ~75 *versus* ~150 µg M/kg et de ~100 *versus* ~150 µg A/kg). Elles semblent cependant similaires pour les deux périodes



a) Métolachlore



b) Atrazine

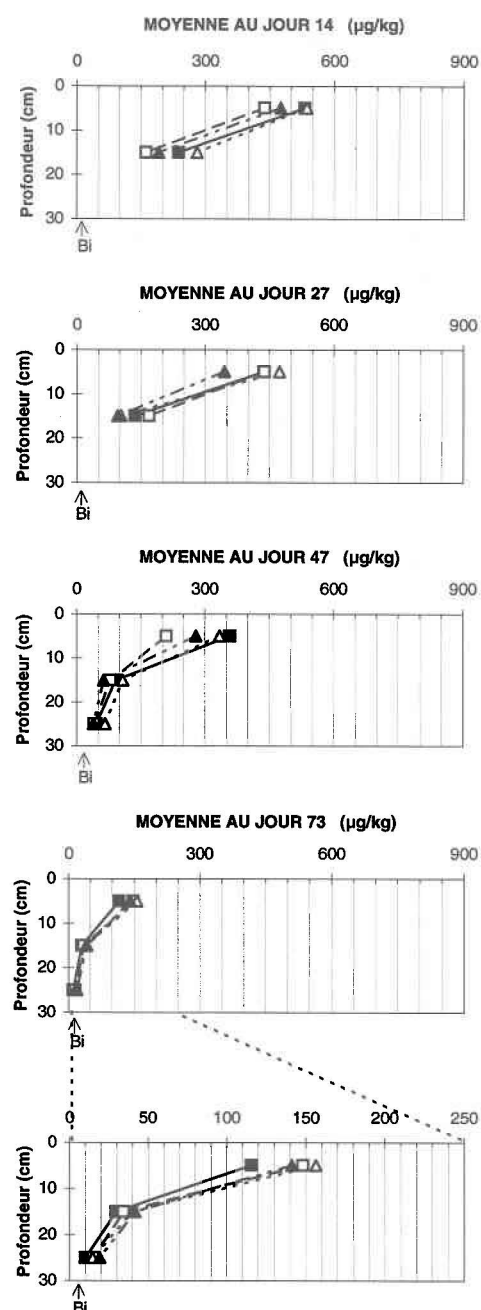


Figure 4.15:

Distribution verticale du métolachlore et de l'atrazine dans le sol selon la période d'épandage du lisier et le travail primaire du sol. Chaque graphique présente les moyennes géométriques AC, AR, PR et PC pour un des jours d'échantillonnage. (Voir notes explicatives à la page 66.)

d'épandage aux jours 47 ($m_{\text{géo}}$ de $\sim 50\text{-}75 \mu\text{g M/kg}$ et de $\sim 50\text{-}75 \mu\text{g A/kg}$) et 73 ($m_{\text{géo}}$ de $\sim 20 \mu\text{g M/kg}$ et de $\sim 30\text{-}40 \mu\text{g A/kg}$).

- **Sous travail conventionnel comme sous travail réduit**, la période d'épandage ne semble pas affecter les concentrations d'herbicides dans la strate 20-30 cm.

Quel que soit le travail, l'épandage de lisier au jour 16 (épandage printanier) n'a pas augmenté la concentration des herbicides dans la strate 10-20 cm. Par conséquent, la diminution de la concentration de métolachlore dans la strate 0-10 cm, du jour 14 au jour 27, n'est vraisemblablement pas due à une perte de métolachlore par migration. En fait, la concentration moyenne d'herbicides dans la strate 10-20 cm n'a pas été affectée par l'épandage printanier sous travail conventionnel et a décru suite à l'épandage printanier sous travail réduit. Dans ce dernier cas, il est possible que, tel que l'a rapporté Zolnay [1992], l'épandage de lisier ait ralenti la migration des herbicides dans le sol. Cette possibilité est toutefois bien hypothétique puisque: 1) il n'a pas été établi que les concentrations avaient significativement décru du jour 14 au jour 27 suite à l'épandage printanier sous travail réduit; et 2) l'étude de Zolnay [1992] a été réalisée à l'aide de colonnes de sol en laboratoire, sous des conditions différentes des conditions au champ.

4.3.5 Amplitude des persistances et des migrations observées

Tel que l'indiquent les analyses de la variance des mesures répétées (tableau 4.3), l'effet de l'intervalle de temps sur les concentrations des composés dans le sol est très significatif. Plus précisément: 1) l'effet du temps est hautement significatif ($p \leq 0.001$) pour le métolachlore dans les strates 10-20 et 20-30 cm, pour l'atrazine dans les strates 0-10 et 20-30 cm, et pour le DEA dans la strate 0-10 cm; et 2) l'effet du temps est très significatif ($p \leq 0.01$) pour le DEA dans la strate 20-30 cm. Dans le cas des autres combinaisons de composé et de strate, l'effet du temps est également significatif par le biais d'interactions significatives ($p \leq 0.05$) ou très significatives ($p \leq 0.01$) avec un ou plusieurs autres facteurs. Le fait que le temps se démarque comme étant un facteur très significatif indique qu'il y a eu une dégradation et un transport substantiels des herbicides durant la période de l'étude. La figure 4.16 présente les moyennes associées à chacun des effets Intervalle significatifs, ainsi que les résultats des tests de comparaison de moyennes par paires.

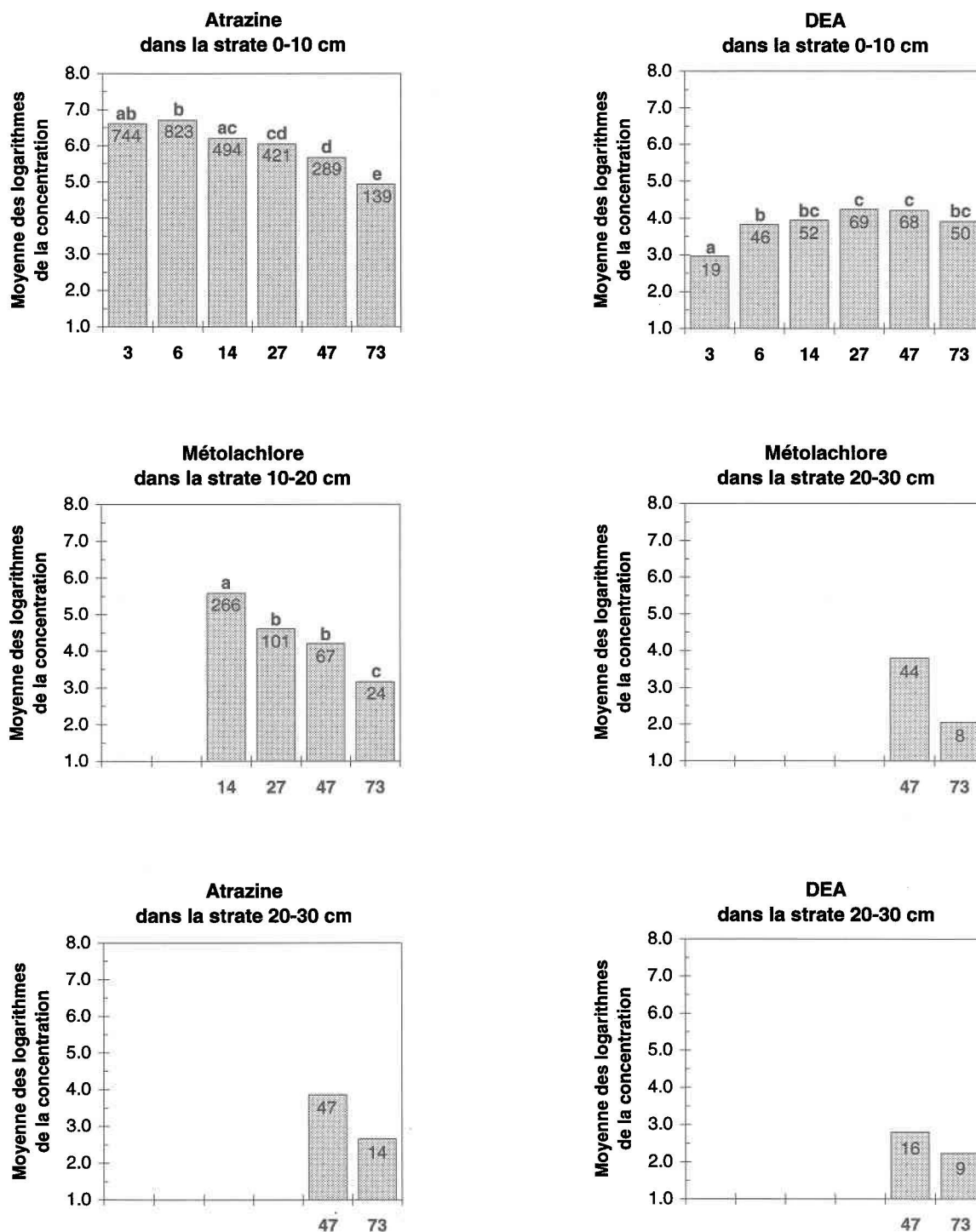


Figure 4.16:

Comparaison^a des moyennes des différents jours d'échantillonnage de la strate pour l'atrazine et le DEA dans la strate 0-10 cm, le métolachlore dans la strate 10-20 cm, et le métolachlore, l'atrazine et le DEA dans la strate 20-30 cm. (Voir notes explicatives à la page 63.)

(^a Dans le cas de la strate 20-30 cm, les deux moyennes n'ont pas été comparées à l'aide du test de Tukey puisque l'analyse de variance indiquait déjà qu'elles étaient significativement différentes.)

Persistance

La figure 4.17 présente l'évolution des concentrations moyennes de métolachlore, d'atrazine et de DEA en fonction du temps et de la profondeur. Tel que l'indique cette figure, les demi-vies moyennes du métolachlore et de l'atrazine dans la strate 0-10 cm ont été respectivement de 26 et 29 jours. Selon la combinaison de travail du sol et de champ, la demi-vie moyenne du métolachlore varie de 23 à 29 jours, tandis que celle de l'atrazine varie de 22 à 32 jours (figure 4.6). Ces demi-vies sont similaires à celles rapportées par plusieurs études pour divers loams et pour des taux d'application approchant ceux utilisés dans la présente étude. Ainsi, dans le cas du métolachlore: Zimdahl et Clark [1982] ont

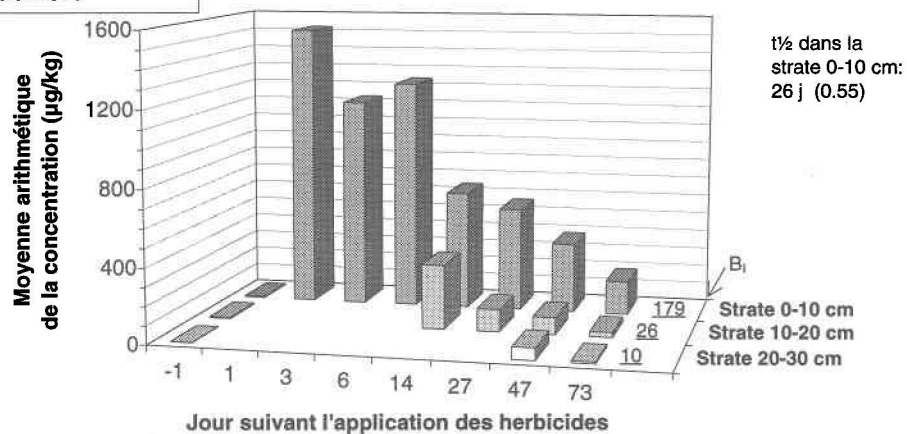
NOTES EXPLICATIVES CONCERNANT LE GRAPHIQUE PRÉSENTANT L'ÉVOLUTION SPATIO-TEMPORELLE DES CONCENTRATIONS (FIGURE 4.17):

- Chacune des trois sous-figures présente un graphique de la moyenne arithmétique de la concentration en fonction du temps et de la profondeur. Les valeurs numériques des moyennes du jour 73 (soulignées d'un trait) sont indiquées à la droite des colonnes de ce jour.

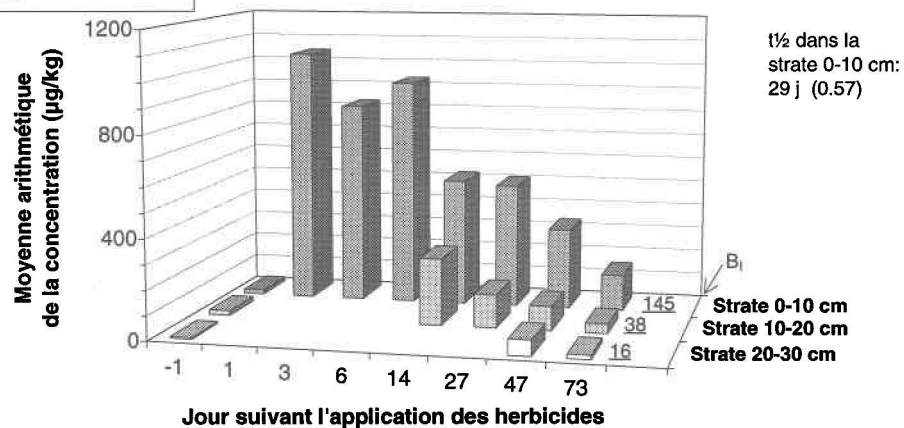
Chacune des moyennes présentée est la moyenne de la concentration du composé pour les 16 échantillons de sol prélevés le même jour à la même profondeur (dans le cas du jour 1, la moyenne a été calculée pour 15 échantillons de sol car les concentrations étaient manquantes pour une des parcelles). Lors du calcul de la moyenne, la concentration d'un composé non détecté est estimée nulle.

- La demi-vie ($t_{1/2}$) moyenne de chacun des deux herbicides dans la strate 0-10 cm est indiquée à la droite de leur graphique respectif. La demi-vie moyenne de chaque herbicide dans la strate 0-10 cm est obtenue à partir de l'ensemble des concentrations mesurées dans cette strate. Pour ce faire, il est supposé que la disparition de l'herbicide suit une cinétique d'ordre 1. Dans ce cas, $t_{1/2} = -\ln[2] / m$, où m est la pente obtenue en effectuant une régression linéaire du logarithme népérien de la concentration du composé sur J , le jour suivant l'application des herbicides. Le coefficient de détermination (R^2) de la régression effectuée pour déterminer la valeur de $t_{1/2}$ est indiqué à la droite de cette dernière, entre parenthèses. Les régressions effectuées pour calculer les $t_{1/2}$ sont présentées en détail à l'annexe C.
- Lorsqu'elles sont comprises à l'intérieur de la plage de concentration représentée graphiquement, les bornes inférieure (B_i) et supérieure (B_s) du domaine d'application du protocole d'analyse pour le composé sont indiquées. B_i est approximativement égal au seuil de détection du composé.

a) Métolachlore



b) Atrazine



c) DEA

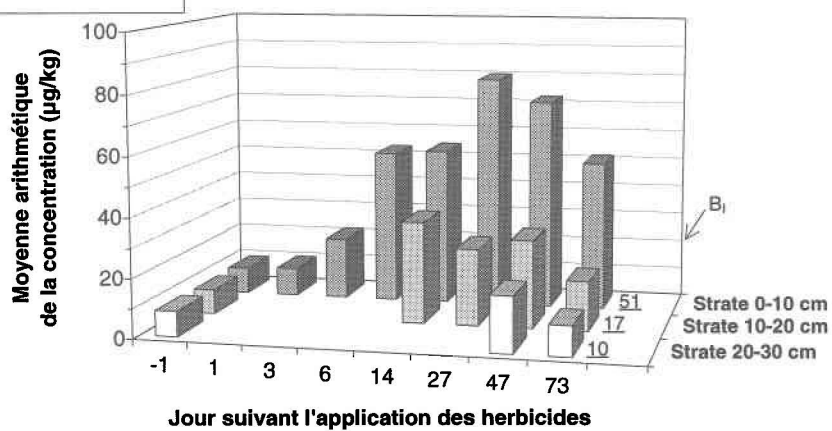


Figure 4.17: Évolution spatio-temporelle de la concentration moyenne de métolachlore (sous-figure a), d'atrazine (sous-figure b) et de DEA (sous-figure c). (Voir notes explicatives à la page 86).

observé en 1978 des demi-vies de 17 et 23 jours respectivement pour un loam argileux et un loam sablonneux du Colorado (application de 2.2 kg/ha de métolachlore); Gaynor et Bissonnette [1992] ont observé en 1990 des demi-vies variant de 28 à 40 jours selon le travail du sol (conventionnel, billons et semis direct) pour un loam argileux de l'Ontario (2.6 kg/ha de métolachlore). Dans le cas de l'atrazine: Muir et Baker [1978] ont observé en 1973, 1974 et 1975 des demi-vies de 14, 33 et 40 jours respectivement pour un loam sablonneux du Québec (application de 2.2-2.5 kg/ha d'atrazine); Baker et Johnson [1979] ont observé en 1973 une demi-vie de ~31 jours pour un loam limoneux de l'Iowa (application de 2.2 kg/ha d'atrazine); et Isensee et Sadeghi [1994] ont observé en 1987, 1988, 1990 et 1991 des demi-vies comprises entre 26 et 35 jours pour un loam limoneux du Maryland (1.3 kg/ha d'atrazine).

La figure 4.18 présente l'évolution temporelle de la concentration moyenne de dé-éthyle-atrazine (DEA) dans la strate 0-10 cm. La concentration moyenne de DEA dans la strate 0-10 cm a augmenté rapidement du jour 1 au jour 6 (de ~10 à ~50 µg/kg), puis lentement jusqu'au jour 27, où elle est de ~70 µg/kg; au jour 47, elle est toujours de ~70 µg/kg mais, au jour 73, elle a diminué à 50 µg/kg. Cette évolution est due au fait que l'atrazine est dégradée plus rapidement que le DEA [Skipper et Volk, 1972; Schiavon, 1988a]. Ainsi, tant qu'une quantité importante d'atrazine subsiste dans le sol, l'apport de DEA par dégradation de l'atrazine est plus important que la disparition du DEA par dégradation. Par la suite, cependant, la situation s'inverse et la quantité de DEA dans le sol décroît lentement.

Muir et Baker [1978], qui ont étudié pendant trois ans un loam sablonneux québécois sous culture de maïs, ont observé une évolution similaire à celle décrite au paragraphe précédent: chaque année, suite à l'application annuelle de 2.2-2.5 kg/ha d'atrazine, la concentration moyenne de DEA dans les 20 premiers centimètres de sol augmentait rapidement à 40-70 µg/kg en 1-3 semaines, puis se stabilisait ou décroissait lentement durant les semaines suivantes. En outre, et tel que cela été observé par Muir et Baker [1978], la majeure partie de l'atrazine qui est dégradée est assurément dégradée en des sous-produits autres que le DEA puisque, même en tenant compte de la perte par infiltration et d'une perte importante par volatilisation de l'ordre de 5-10% de la quantité d'atrazine appliquée [Wienhold et Gish, 1994], l'augmentation de la concentration en DEA est très faible par rapport à la diminution de la concentration en atrazine. En fait,

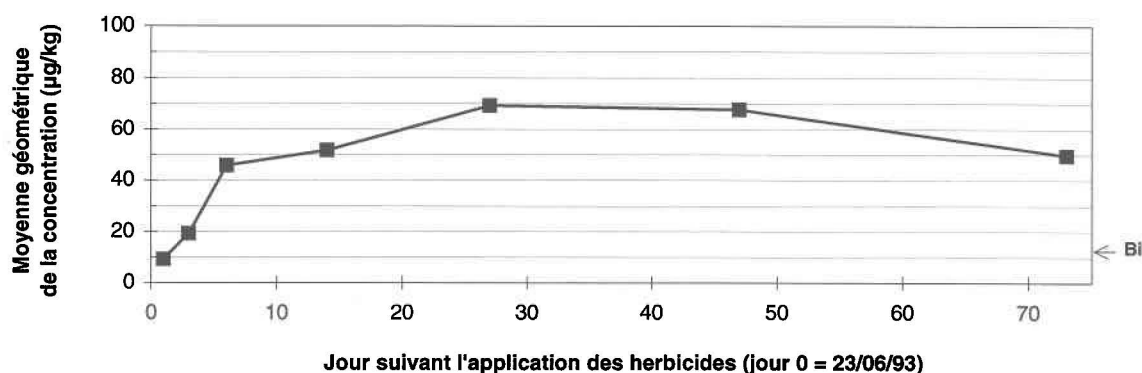


Figure 4.18: Évolution temporelle de la concentration moyenne de DEA dans la strate 0-10 cm. (Voir notes explicatives à la page 66.)

le principal sous-produit de dégradation de l'atrazine dans la présente étude est vraisemblablement l'hydroxy-atrazine, tel que l'ont rapporté plusieurs chercheurs [Khan et Marriage, 1977; Muir et Baker, 1978; Hance et Segal, 1980]. Muir et Baker [1978], par exemple, ont observé des concentrations d'hydroxy-atrazine dans le sol de l'ordre de 200 à 400 µg/kg suite à l'application de l'atrazine.

Quoiqu'il n'ait pu être quantifié pour des raisons techniques, le dé-isopropyle-atrazine (DIA) a également été détecté dans de nombreuses parcelles et dans toutes les strates étudiées, tel que l'indique le tableau 4.6. Sa concentration dans le sol a probablement été non négligeable lors de la durée de l'étude, mais la littérature indique qu'elle devait être inférieure à la concentration de DEA [Beynon *et al.*, 1972; Khan et Marriage, 1977; Muir et Baker, 1978; Schiavon, 1988a].

Migration

La figure 4.17 (page 87) présente la migration moyenne du métolachlore, de l'atrazine et du DEA aux jours 14, 27, 47 et 73. Au jour 47, les strates 0-10, 10-20 et 20-30 cm contiennent en moyenne respectivement ~360, ~80 et ~60 µg/kg de métolachlore; ~300, ~90 et ~60 µg/kg d'atrazine; et ~65, ~30 et ~20 µg/kg de DEA. Au jour 73, ces mêmes strates contiennent en moyenne respectivement ~180, ~25 et ~10 µg/kg de métolachlore; ~145, ~40 et ~15 µg/kg d'atrazine; et ~50, ~20 et ~10 µg/kg de DEA.

Tableau 4.6: Pour chaque groupe de 16 échantillons de sol prélevés le même jour à la même profondeur: Nombre d'échantillons où le DIA a été détecté^a.

Strate	Jour d'échantillonnage							
	-1	1	3	6	14	27	47	73
0-10 cm	14	0	4	14	9	15	16	13
10-20 cm	15				9	5	10	1
20-30 cm	5						13	0

^a L'analyse du DIA n'a pu être correctement effectuée pour un des échantillons du jour 1. Par conséquent, il n'y a que 15 échantillons (et non 16) au jour 1.

Hall *et al.* [1989] ainsi que Huang et Frink [1989] ont étudié la migration du métolachlore au champ sous conditions naturelles, mais leurs études ne rapportent pas de profil de concentrations dans les premiers décimètres de sol. Dans le cas de l'atrazine, cependant, deux études réalisées sur des loams limoneux, sous conditions naturelles et avec des taux d'application de 1-2 kg/ha rapportent des profils de concentration comparables à ceux observés dans la présente étude. Ainsi:

- Baker et Johnson [1979] ont étudié la migration de l'atrazine en Iowa, suite à une application de 2.2 kg/ha. En 1972, les strates 0-10 et 10-20 cm contenaient respectivement ~260 et ~25 µg/kg d'atrazine au jour 46, et ~160 et ~15 µg/kg d'atrazine au jour 76. En 1973, ces mêmes strates contenaient respectivement ~560 et ~25 µg/kg d'atrazine au jour 34, et ~190 et ~15 µg/kg d'atrazine au jour 62.
- Isensee et Sadeghi [1994] ont étudié la migration de l'atrazine sous travail conventionnel au Maryland, suite à une application de 1.3 kg/ha. En moyenne, les strates 0-10, 10-20 et 20-30 cm contenaient respectivement ~120, ~20 et ~15 µg/kg d'atrazine au jour 48 en 1987, et ~160, ~30, ~10 µg/kg d'atrazine au jour 41 en 1988.

Compte tenu des quantités d'atrazine appliquées, les concentrations susmentionnées semblent un peu plus faibles que celles observées dans la présente étude, mais ceci pourrait être dû au climat relativement plus chaud de l'Iowa et du Maryland.

Comparativement à l'atrazine, le DEA est moins retenu par la matière organique du sol [Brouwer *et al.*, 1990], plus soluble (tableau 2.1) et donc plus mobile. D'ailleurs - et

quoiqu'ils n'aient pu évaluer le rapport entre la fraction de DEA ayant migré des strates supérieures du sol et celle provenant d'une dégradation directe de l'atrazine dans la strate observée -, Muir et Baker [1978] ainsi que Bowman [1990] ont observé que la proportion de DEA dans les strates inférieures du sol était égale ou supérieure à la proportion d'atrazine dans les strates inférieures du sol. Ainsi, par exemple, Muir et Baker [1978] ont observé en 1974, 12 mois après l'application de l'atrazine, que la quantité de DEA dans la strate 20-40 cm correspondait à 87% de celle dans la strate 0-20 cm, tandis que la quantité d'atrazine dans la strate 20-40 cm ne correspondait qu'à 65% de celle dans la strate 0-20 cm.

Il n'est pas aisé d'estimer quelles quantités ou concentrations d'herbicides atteindront la nappe phréatique. Au jour 47, il y avait en moyenne ~60 µg/kg de métolachlore et d'atrazine dans la strate 20-30 cm, ce qui, par un calcul similaire à celui présenté à la section 4.3.3, équivaut à environ 4-6% de la quantité d'herbicide appliquée. Au jour 73, cependant, il n'y avait plus que ~10 µg/kg de métolachlore et ~15 µg/kg d'atrazine en moyenne, soit 0.6-1.5% de la quantité appliquée. En 1984 et 1985, Hall *et al.* [1989] ont étudié la migration et la distribution du métolachlore et de l'atrazine dans un loam argilo-limoneux (2.0% de matière organique dans la strate 0-15 cm) de la Pennsylvanie sous culture de maïs, avec travail conventionnel. Les taux d'application des herbicides étaient de 2.2 kg/ha de métolachlore et de 1.7 kg/ha d'atrazine (comparativement à 2.2 kg/ha de métolachlore et 1.4 kg/ha d'atrazine dans la présente étude). En 1984, 79 jours après l'application des herbicides, les concentrations en métolachlore et en atrazine étaient respectivement: de 52 µg/kg et de 82 µg/kg dans la strate 0-30 cm; de 2 µg/kg et de 22 µg/kg dans la strate 30-61 cm; de 0 µg/kg et de 4 µg/kg dans la strate 61-91 cm; et de 0 µg/kg et de 2 µg/kg dans la strate 91-122 cm. Telles que déterminées à l'aide de trois lysimètres, les pertes annuelles moyennes de métolachlore et d'atrazine par eau de percolation à 1.2 m de profondeur ont été de 0.8 g/ha et 1.3 g/ha respectivement, ce qui correspond à 0.04% et 0.08% de la quantité d'herbicide appliquée. En 1985, cependant, cette même perte a été environ dix fois plus élevée, soit de 10 g/ha de métolachlore et de 13 g/ha d'atrazine (soit respectivement 0.4% et 0.8% de la quantité appliquée), ce que les auteurs attribuent à deux infiltrations d'eau importantes moins de trois semaines après l'application. À la lumière de ces résultats, il semble raisonnable de supposer que, dans la présente étude, la perte annuelle moyenne de métolachlore et d'atrazine par infiltration a été inférieure à 1% de la quantité appliquée à ~1 m de profondeur et - *a fortiori* - à plus

de 1 m de profondeur. S'il n'y a pas d'autre application d'herbicides, la perte par infiltration diminuera considérablement après la première année suite à la dégradation des herbicides et à la formation de résidus liés [Schiavon, 1988a; *idem*, 1988b]. Hall *et al.* [1989] rapportent qu'à 1.2 m de profondeur, l'eau de percolation contenait en moyenne de 0.6 µg/L de métolachlore et 1.9 µg/L d'atrazine en 1984, et 9 µg/L de métolachlore et 16 µg/L d'atrazine en 1985. Ces concentrations sont inférieures aux normes canadiennes pour l'eau potable qui sont de 50 µg/L pour le métolachlore et de 60 µg/L pour l'atrazine [Santé et Bien-être Social Canada, 1987] mais les concentrations de 1985 sont supérieures aux normes recommandées pour la protection de la vie aquatique qui sont de 8 µg/L pour le métolachlore et de 2 µg/L pour l'atrazine [Conseil Canadien des Ministres des Ressources et de l'Environnement, 1989; *idem*, 1991].

Comparaison entre le métolachlore et l'atrazine

Au jour 1, dans la strate 0-10 cm, la concentration moyenne en métolachlore (~1500 µg/kg) est approximativement égale à 1.5 fois celle en atrazine (~1000 µg/kg) (figure 4.17), ce qui correspond bien au rapport théorique de 1.6 de ces composés dans le mélange commercial appliqué au champ (le Primextra®). Au jour 73, cependant, le rapport entre les concentrations moyennes de métolachlore et d'atrazine dans la strate 0-10 cm est de 1.2 (figure 4.17). Par conséquent, il appert que l'atrazine est un peu plus persistante que le métolachlore dans cette strate superficielle. Cette plus grande persistance de l'atrazine par rapport au métolachlore n'est pas exceptionnelle puisqu'elle est également rapportée par Hall *et al.* [1989] et par Bowman [1990]. Par contre, Gaynor et Bissonnette [1992], qui ont étudié un loam argileux ontarien sous travail conventionnel pendant trois ans, rapportent que le métolachlore a été plus persistant que les "s-triazines" (atrazine et DEA combinés) en 1988 (demi-vie de 68 *versus* 62 jours), mais moins persistant que les "s-triazines" en 1989 (demi-vie de 43 *versus* 62 jours) et en 1990 (demi-vie de 40 *versus* 51 jours). Walker et Zimdahl [1981], qui ont étudié la persistance du métolachlore et de l'atrazine pendant deux ans sur un loam du Colorado, un loam limoneux du Mississippi et un loam sablonneux de l'état de New-York, ont quant à eux observé que, selon l'année et le site, le métolachlore était plus ou moins persistant que l'atrazine. En définitive, donc, on ne peut faire de généralisation quant à la persistance relative du métolachlore et de l'atrazine car elle varie en fonction du site et du climat.

On peut se demander si la persistance plus faible du métolachlore dans la strate 0-10 cm est due à une plus grande migration de ce composé dans le sol. Quoique le métolachlore soit plus soluble que l'atrazine (530 *versus* 33 mg/L, tableau 2.1), il semble présenter une plus grande affinité pour la matière organique (K_{oc} moyen de 263 L/kg *versus* 163 L/kg, section 2.2.1), et il est difficile d'affirmer *a priori* qu'il est plus mobile que l'atrazine. D'après les études de Hall *et al.* [1989], Bowman [1990] et Wietersen [1993], le métolachlore est moins mobile que l'atrazine dans le sol. Cependant, l'étude de Huang et Frink [1989], qui porte sur un sable loameux et un loam sableux du Connecticut ayant reçu des applications d'atrazine et de métolachlore, semble indiquer que le métolachlore est aussi mobile que l'atrazine dans certains cas; en effet, ces chercheurs ont échantillonné des strates successives de 30 à 60 cm d'épaisseur jusqu'à plus de 2 m de profondeur et ont trouvé que les concentrations de métolachlore et d'atrazine étaient similaires dans toutes les strates. La figure 4.8 (page 73) indique que la quantité de métolachlore migrant dans le sol n'est pas supérieure à la quantité d'atrazine migrant dans le sol (en fait, elle serait même généralement légèrement inférieure). Par conséquent, la persistance plus faible du métolachlore dans la strate 0-10 cm est vraisemblablement due à une plus grande dégradation et/ou une plus grande volatilisation, plutôt qu'à une plus grande migration. Une plus grande volatilisation du métolachlore n'est pas impossible étant donné que la pression de vapeur du métolachlore est environ 50 fois plus élevée que celle de l'atrazine (section 2.1).

4.4 Forces et faiblesses de l'étude

La présente étude comporte deux forces méthodologiques. La première est l'utilisation d'une méthode d'extraction du métolachlore et de l'atrazine très efficace, capable d'extraire jusqu'à la fraction d'herbicide la plus retenue au sol (section 3.5 et section A.5.2 de l'annexe A). Les méthodes conventionnelles, moins performantes, sont telles que plus l'intervalle entre l'application des herbicides et l'échantillonnage du sol est grand, plus les concentrations d'herbicides dans le sol sont sous-estimées. La méthode utilisée dans la présente étude, par contre, n'entraîne pas de sous-estimation des concentration d'herbicides dans le sol et ce, quelle que soit la date d'échantillonnage. La seconde force méthodologique de l'étude est l'application de mesures de contrôle de la qualité permettant de s'assurer de la justesse du dosage et d'en évaluer la précision (section 4.2).

D'un autre côté, la présente étude comporte trois faiblesses:

- 1) Il n'y avait que deux répétitions de chaque traitement (combinaison des deux facteurs étudiés) par champ et le dispositif statistique utilisé n'était donc pas très puissant, au sens statistique du terme. Conséquemment, qu'un effet n'ait pas été déclaré significatif ne signifie pas nécessairement qu'il n'existe pas; il pourrait de fait exister mais ne pas avoir été mis en évidence.
- 2) L'étude n'a duré qu'un an et est donc limitée par un manque possible de représentativité au niveau de l'influence du climat sur la persistance et la migration des composés étudiés. Néanmoins, il est important de souligner que la saison de culture de 1993 a été normale pour ce qui est des précipitations atmosphériques et de la température.
- 3) Il n'y a pas eu d'échantillonnage exhaustif des parcelles au jour 0. L'échantillonnage de plusieurs échantillons de sol par parcelle au jour 0 et leur analyse subséquente auraient en effet permis d'établir hors de tout doute qu'il n'y avait pas de biais systématique entre les différentes parcelles (hétérogénéité inter-parcelle) ni de biais temporaire lors de l'échantillonnage ponctuel d'une parcelle en quatre points (hétérogénéité intra-parcelle). Toutefois, il doit être souligné que l'utilisation d'une rampe munie de plusieurs buses permet normalement d'appliquer la dose correcte d'herbicide et qu'il est rare qu'un tel échantillonnage exhaustif soit réalisé. En fait, le coût d'un tel échantillonnage est quasi prohibitif, de telle sorte que, lorsqu'il est réalisé, c'est ordinairement dans le cadre d'une étude portant exclusivement sur la variabilité spatiale des concentrations d'un herbicide dans le sol.

Un autre élément méthodologique - la stratégie d'échantillonnage des parcelles - mérite d'être discuté, même s'il ne peut être qualifié ni de force ni de faiblesse de l'étude. En effet, la stratégie d'échantillonnage des parcelles est un élément crucial étant donné la variabilité spatiale des concentrations d'herbicides à l'intérieur d'une même parcelle, variabilité qui peut résulter d'une part d'une application non uniforme de l'herbicide et d'autre part de différences spatiales dans les divers processus de transformation et de transport des herbicides [Rao et Wagenet, 1985]. Taylor *et al.* [1971], par exemple, ont étudié la variabilité de la concentration en dieldrine peu après l'application de ce pesticide dans une parcelle de 0.13 ha. Ils ont prélevé 108 échantillons de sol, soit trois de

différentes tailles à chacun des 36 points d'une grille à carreaux de 6 m x 6 m, et rapportent que les concentrations de dieldrine varient par un facteur de 50 (coefficient de variation global de 0.8) et ne sont pas normalement distribuées. Selon les auteurs, la grande variabilité observée est due à une application avec une rampe de pulvérisateur hydraulique (*boom sprayer*) et au travail du sol subséquent. Fryer et Kirkland [1970], Wauchope *et al.* [1977] ainsi que Walker et Brown [1983] rapportent des variabilités similaires de concentrations de pesticides quoique, dans le cas de Walker et Brown [1983], le coefficient de variation ait été considérablement réduit (à 0.14) suite à l'application au "knapsack sprayer" sur des petites parcelles. Afin de tenir compte de la variabilité spatiale considérable des concentrations de pesticides, Rao et Wagenet [1985] recommandent que l'échantillonnage soit effectué de manière à ce que des analyses géostatistiques puissent être effectuées en plus des analyses de la variance plus traditionnelles. De plus, ils estiment que jusqu'à 25 échantillons par strate de sol et par date pourraient être requis pour identifier la distribution de la concentration (normale, log-normale ou autre) et estimer adéquatement les moments statistiques (moyenne, variance, etc.) de la population des concentrations. Cependant, ces auteurs reconnaissent: 1) que moins d'échantillons pourraient suffire à caractériser statistiquement les concentrations; et 2) que l'analyse d'un nombre élevé d'échantillons est sujette à des contraintes financières. Dans la présente étude, seulement quatre sous-échantillons de sol ont été prélevés et agrégés pour chacune des parcelles à chacune des strates et dates (section 3.4), ce qui constitue assurément un minimum, même en tenant compte de la faible dimension des parcelles (10 m x 3 m). D'un autre côté, la stratégie d'échantillonnage de la présente étude était adéquate dans le sens qu'elle empêchait tout biais systématique et minimisait les "effets de bordure" (section 3.4 et section A.4.4 de l'annexe A). Qui plus est, le nombre total d'échantillons de sol dosés est élevé (208 après l'application) et permet d'affirmer que, dans le cas de la présente étude, les concentrations d'herbicides dans le sol étaient log-normalement distribuées (section A.6.4 de l'annexe A).

5 CONCLUSION

La présente étude portait sur les effets du travail primaire du sol et de la période d'épandage du lisier de porc sur la persistance et l'infiltration dans un sol sous culture de maïs du métolachlore, de l'atrazine, du dé-éthyle-atrazine (DEA) et du dé-isopropyle-atrazine (DIA). Deux travaux primaires, le labour à la charrue à versoirs et le labour au chisel, et deux périodes d'épandage, l'automne et le printemps en postlevée, ont été étudiés. Le dispositif statistique utilisé était constitué de deux groupes de huit parcelles expérimentales situées respectivement sur deux champs adjacents. Les deux champs, deux loams limoneux dont les pentes étaient de 4% et de 7% respectivement, étaient situés à Saint-Lambert-de-Lévis. Chacune des parcelles a reçu une dose identique d'un mélange de métolachlore et d'atrazine le 23 juin 1993 (jour 0), puis a été échantillonnée à huit reprises, soit aux jours -1, 1, 3, 6, 14, 27, 47 et 73. Trois profondeurs (0-10 cm, 10-20 cm et 20-30 cm) ont été échantillonnées. La strate 0-10 cm a été échantillonnée à tous les jours d'échantillonnage, la strate 10-20 cm aux jours -1, 14, 27, 47 et 73, et la strate 20-30 cm aux jours -1, 47 et 73. Chaque échantillon de sol a été dosé pour les composés étudiés. En cours d'analyse, cependant, le DIA a été exclu de l'étude car il n'était pas correctement dosé. Les objectifs de l'étude concernaient la culture de maïs au Québec sur des pentes susceptibles d'engendrer du ruissellement et visaient à minimiser le risque de contamination des nappes phréatiques par le métolachlore, l'atrazine et les sous-produits de dégradation de l'atrazine.

Le premier objectif de l'étude était de déterminer si, par rapport au labour à la charrue à versoirs (la pratique culturale conventionnelle), le labour au chisel (une des pratiques de conservation recommandées) réduisait la migration verticale des composés étudiés vers la nappe phréatique. À ce sujet, les analyses statistiques indiquent que, quel que soit le champ ou la date, il n'y a presque jamais de différences significatives ($p \leq 0.05$) entre le labour au chisel et le labour à la charrue quant aux concentrations de métolachlore, d'atrazine et de DEA dans les strates 0-10, 10-20 et 20-30 cm. On peut en déduire que, **par rapport au labour à la charrue, le labour au chisel n'a ni réduit ni augmenté significativement la migration verticale des composés étudiés vers la nappe phréatique**. On doit souligner cependant que cela ne signifie pas nécessairement qu'il n'y avait pas de différence entre les deux travaux étudiés. Plutôt, cela signifie que, compte tenu de la variabilité expérimentale observée, l'étude n'a pu mettre en évidence une telle différence.

Les profils de concentration en fonction de la profondeur obtenus pour les jours 14, 27, 47 et 73 suggèrent que, dans le champ de 4% de pente, trois fois plus de métolachlore et d'atrazine pourraient avoir migré sous travail réduit (chisel) que sous travail conventionnel (charrue). Toutefois, les analyses de la variance ne corroborent que faiblement cette hypothèse puisque, lorsque l'ensemble des dates d'échantillonnage est considéré, les concentrations pour les deux travaux ne sont significativement ($p \leq 0.05$) différentes que pour l'atrazine dans la strate 10-20 cm du champ de 4% de pente, la concentration sous travail réduit étant dans ce cas significativement plus élevée.

Le deuxième objectif de l'étude était de déterminer si, par rapport à l'épandage de lisier de porc à l'automne (la pratique courante), l'épandage de lisier de porc au printemps en postlevée (la pratique recommandée) réduit la migration verticale des composés étudiés vers la nappe phréatique. À ce sujet, les analyses statistiques indiquent que, quel que soit le travail du sol ou la date, il n'y a presque jamais de différences significatives ($p \leq 0.05$) entre l'épandage à l'automne et l'épandage au printemps en postlevée quant aux concentrations de métolachlore, d'atrazine et de DEA dans les strates 0-10, 10-20 et 20-30 cm. On peut en déduire que, **par rapport à l'épandage de lisier à l'automne, l'épandage de lisier au printemps en postlevée n'a ni réduit ni augmenté significativement la migration verticale des composés étudiés vers la nappe phréatique.** Encore une fois, cela ne signifie pas nécessairement qu'il n'y avait pas de différence entre les deux périodes d'épandage mais, plutôt, que l'étude n'a pas pu mettre en évidence une telle différence. En outre, les analyses de la variance effectuées comme les profils de concentration en fonction de la profondeur obtenus pour les jours 14, 27, 47 et 73 ne démontrent ni ne suggèrent une migration accrue des herbicides et du DEA suite à l'épandage printanier de lisier, au jour 16.

Quoique les concentrations du champ de 4% de pente n'aient pu être comparées statistiquement à celles du champ de 7% de pente, l'«effet du champ» sur les concentrations de métolachlore et d'atrazine dans la partie supérieure du sol (0-30 cm) est, dans le cas du travail réduit, très prononcé jusqu'au jour 47. En effet, dans le cas du travail réduit, les concentrations du sol en herbicides sont considérablement plus faibles dans le champ de 7% de pente que dans celui de 4% de pente. L'«effet du champ» est un effet global constitué non seulement de l'effet de la pente mais également de l'effet de tout autre facteur affectant différemment les deux champs: l'exposition à la battance de la pluie,

l'ensoleillement, la texture du sol, le contenu en matière organique du sol, etc. Les résultats obtenus ne permettent pas de relier cet «effet du champ» à une différence au niveau de la pente, du contenu en sable ou en matière organique du sol. Cependant, ils indiquent qu'un tel effet peut affecter substantiellement les concentrations d'herbicides dans le sol.

Portée de l'étude

Il est important de souligner que l'étude ne permet pas de généraliser les conclusions susmentionnées à des conditions météorologiques extrêmes ou à des sites dissemblables de celui étudié. En effet:

- L'ampleur des pertes en pesticides vers les eaux souterraines est fortement reliée à la distribution des précipitations [Hall *et al.*, 1989; Isensee *et al.*, 1990]. En particulier, la quantité d'eau s'infiltrant dans le sol peu après l'application des pesticides est critique. Isensee *et al.* [1990], par exemple, ont analysé l'eau d'une nappe phréatique non confinée (< 1.5 m) située sous un loam limoneux en culture de maïs, où 1.3 kg/ha d'atrazine était appliqué annuellement. En 1986 et 1987, les concentrations d'atrazine sont demeurées inférieures à 2 µg/L en tout temps, mais elles ont dépassé 10 µg/L pendant plusieurs mois en 1988, suite une pluie prolongée (48 mm en deux jours) qui avait commencé 12 heures après l'application. Dans ce cas, l'atrazine a été rapidement transportée au delà des profondeurs anticipées et les auteurs croient qu'il y a eu un transport préférentiel au travers des macropores du sol. Apparemment, un tel transport préférentiel d'une quantité considérable d'herbicide aurait aussi été mis en évidence par Bowman [1990] ainsi que par Starr et Glotfelty [1990], qui ont simulé des pluies importantes peu de temps après l'application d'atrazine. De toute évidence, donc, les conclusions de la présente étude ne peuvent pas, du moins jusqu'à preuve du contraire, être généralisées à toutes les années puisque la distribution des précipitations influence fortement la migration des herbicides dans le sol.
- Les caractéristiques pédologiques du site régissent en grande partie les processus de transformation et de transport du métolachlore, de l'atrazine, du DEA et du DIA. En effet, tel qu'indiqué dans la revue de la littérature (chapitre 2): 1) la température, le contenu en eau, le pH, l'activité microbiologique, la teneur en matière organique et en argile du sol peuvent affecter la dégradation et la rétention par le sol des composés xénobiotiques étudiés; et 2) le flux massique de composés xénobiotiques migrant vers la nappe phréatique dépend non seulement de leur rétention par le sol et des précipi-

tations, mais également de la texture, du degré d'hétérogénéité verticale et de la structure du sol, ainsi que de l'humidité du sol lors de la précipitation. Par conséquent, les conclusions de la présente étude ne peuvent pas, du moins jusqu'à preuve du contraire, être généralisées à des sites très différents du site étudié au niveau d'une ou de plusieurs des caractéristiques susmentionnées. Les sols sablonneux, les sols pauvres en matière organique et les sols argileux où il y a formation de fissures lors de l'assèchement du sol, entre autres, sont assurément des cas d'exception car la migration des herbicides y est favorisée et pourrait obéir à une dynamique différente.

Indications quant à l'orientation de futures recherches

La présente étude indique que le travail primaire du sol - chisel *versus* charrue à versoirs - et la période d'épandage du lisier de porc - automne *versus* printemps en postlevée - n'influencent pas significativement la persistance et la migration du métolachlore, de l'atrazine et du DEA. Cependant, elle n'impliquait qu'un seul site et une seule année d'étude et était en outre limitée au niveau statistique par un faible nombre de répétitions. Afin de confirmer les résultats de la présente étude, des études de longue durée sur plusieurs types de sol, préférablement à l'aide de dispositifs statistiques comprenant plus de répétitions, seront nécessaires. D'un autre côté, et tel que le soulignent Van Scoyoc et Kladvko [1989] ainsi que Fawcett *et al.* [1994], il est important que les critères et objectifs environnementaux soient clairement définis. Désire-t-on réduire la concentration d'herbicides dans l'eau ou la perte totale en terme de pourcentage de ce qui a été appliqué? Étant donné que les concentrations de pesticides mesurées dans les eaux de surface sont souvent mille fois plus élevées que celles mesurées dans les eaux souterraines, veut-on privilégier les pertes vers les eaux souterraines au détriment des pertes par ruissellement de surface, ou vice-versa? D'autre part, l'emploi de traitements phytosanitaires alternatifs réduisant la quantité d'herbicides appliquée (application des herbicides en bande, utilisation de cultures intercalaires, etc.), ainsi que la mise en place de mesures empêchant tout déversement accidentel d'herbicides, constituent également des avenues intéressantes pour diminuer les pertes d'herbicides, que ce soit vers les eaux souterraines ou vers les eaux de surface.

6 BIBLIOGRAPHIE

- Aitchison, J. et J. A. C. Brown (1957).** *The lognormal distribution*. The Syndics of the Cambridge University Press, Cambridge, Grande-Bretagne, 176 p.
- Agricultural Institute of Canada [AIC] (1981).** *Pesticides, agriculture and the environment: A statement prepared by the agricultural institute of Canada*. The Agricultural Institute of Canada, Ottawa, Ontario, K1P 5H4. 10 p.
- Agriculture Canada (1989a).** *Regulatory Information of Pesticide Products. RIPP Database (CCINFODISK)*. Agriculture Canada, distribué par le Centre canadien pour l'hygiène de l'environnement et du milieu du travail.
- Agriculture Canada (1989b).** *Résultats d'échantillonnage de l'eau pour les années 1987 et 1988; Résultats de pesticides dans l'eau des puits à la ferme (Québec 1988); résidus de pesticides dans l'eau des aqueducs municipaux (Québec 1987)*. Agriculture Canada. Documents de travail.
- Agriculture Canada (1992).** *Résidus de pesticides dans l'eau de puits à la ferme (Québec 1989 et 1990)*. Agriculture Canada. Documents de travail.
- Apostolides, Z., N. M. J. Vermeulen, D. J. J. Potgieter, N. H. S. Smith et P. C. Nel (1982).** *Determination of atrazine in soils*. Proc. Natl. Weeds Conf. S. Afr., 4: 175-180.
- Armstrong, D. E. et G. Chesters (1968).** *Adsorption catalyzed chemical hydrolysis of atrazine*. Environ. Sci. Technol., 2: 683-689.
- Armstrong, D. E., G. Chesters et R. F. Harris (1967).** *Atrazine hydrolysis in soils*. Environ. Sci. Technol., 2: 683-689.
- Asselin, R. (1992).** *Problématique à l'échelle de la ferme*. Dans: *Colloque sur la gestion des fumiers: Rien ne se perd, rien ne se crée*, Conseil des Productions Végétales du Québec, Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec, p. 11-25. Drummondville, Québec, 20-21 octobre 1992.

- Asselin, R. et J. Gill (1992).** *Épandage en post-levée versus compaction du sol.* Direction régionale des Bois-Franc, Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec. Rapport interne.
- Asselin, R., G. Desmarais, C. Desmarais, P. Fournier, P. Lachance et T.-L. Simard (1992).** *Projet d'aménagement intégré du bassin de la rivière Duncan - Municipalité de Wickham.* Direction régionale des Bois-Franc, Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec.
- Baker, J. L. (1987).** *Hydrologic effects of conservation tillage and their importance relative to water quality.* Dans: *Effects of conservation tillage on groundwater quality: Nitrates and pesticides*, T. J. Logan et al. (eds.), Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, États-Unis, p. 113-124.
- Baker, J. L. et H. P. Johnson (1979).** *The effect of tillage system on pesticides in runoff from small watersheds.* Trans. AESE, 22: 554-559.
- Baker, J. L. et J. M. Laflen (1983).** *Water quality consequences of conservation tillage.* J. Soil Water Conserv., 38: 186-193.
- Baker, J. L., J. M. Laflen et H. P. Johnson (1978).** *Effect of tillage systems on runoff losses of pesticides: A rainfall simulation study.* Trans. AESE, 21: 886-892.
- Barnett, G. M. (1980).** *Les conséquences agronomiques.* Dans: *Colloque sur les fumiers*, Conseil des Productions Végétales du Québec, Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec, p.139-187. La Pocatière, Québec, 9 octobre 1980.
- Barnett, G. M. (1991).** *Deleterious effects of animal manure.* Dans: *Proceedings of the national workshop on land application of animal manure.* Conseil des Recherches Agricoles du Canada. Ottawa, Ontario, juin 1991.
- Bauman, T. T. et M. A. Ross (1983).** *Effect of three tillage systems on the persistence of atrazine.* Weed Sci., 31: 423-426.

- Behki, R. M. et S. U. Khan (1986).** *Degradation of atrazine by Pseudomonas: N-dealkylation and dehalogenation of atrazine and its metabolites.* J. Agric. Food. Chem., 34: 746-749.
- Behki, R. M., E. Topp, W. Dick et P. Germon (1993).** *Metabolism of the herbicide atrazine by Rhodococcus strains.* Appl. Environ. Microbiol., 59: 1955-1959.
- Bennett, H. H. (1939).** *Soil conservation.* McGraw-Hill, New York, États-unis.
- Bernard, C. (1990).** *Mesure de l'érosion hydrique en parcelles.* Service des sols, Ministère de l'Agriculture des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec. Rapport final, Projet R-1204-86-034, 4 p.
- Bernard, C. (1991).** *La conservation du sol et de l'eau à l'échelle du bassin versant.* Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec, Agrosol IV: 39-44.
- Bernard, C. (1992).** *Problématique à l'échelle du bassin.* Dans: *Colloque sur la gestion des fumiers: Rien ne se perd, rien ne se crée*, Conseil des Productions Végétales du Québec, Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec, p. 29-46. Drummondville, Québec, 20-21 octobre 1992.
- Bernier, D. (1991).** *Une saine gestion des mauvaises herbes: Rêve ou réalité.* Dans: *Journée d'information sur la malherbologie: Vers une gestion intégrée de la lutte aux mauvaises herbes*, Conseil des Productions Végétales du Québec, Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec, p. 7-11. Drummondville, Québec, 28 novembre 1992.
- Berryman, D. et I. Giroux (1993).** *Suivi de la contamination du milieu aquatique par les pesticides utilisés dans la culture du maïs.* Direction de la qualité des cours d'eau et Direction du milieu agricole et du contrôle des pesticides, Ministère de l'Environnement du Québec. Rapport d'étape interne, 38 p.

- Beynon, K. I., G. Stoydin and A. N. Wright (1972).** *A comparison of the breakdown of the triazine herbicides cyanazine, atrazine and simazine in soils and in maize.* Pestic. Biochem. Physiol., 2: 153-161.
- Bollag, J.-M. et S.-Y. Liu (1990).** *Biological transformation processes of pesticides.* Dans: *Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling*, H. H. Cheng (ed.), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, États-Unis, p. 169-212.
- Bouchard, D. C., T. L. Lavy et D. B. Marx (1982).** *Fate of metribuzin, metolachlor, and flumetron in soil.* Weed Sci., 30: 629-632.
- Bowman, B. T. (1990).** *Mobility and persistence of alachlor, atrazine and metolachlor in Plainfield sand, and atrazine and isazofos in Honeywood silt loam, using field lysimeters.* Environ. Toxicol. Chem., 9: 453-461.
- Bowman, B. T., G. J. Wall et D. J. King (1994).** *Transport of herbicides and nutrients in surface runoff from corn cropland in Southern Ontario.* Can. J. Soil Sci., 74: 59-66.
- Boyd, S. A., J. Xiangcan, et J. Lee (1990).** *Sorption of nonionic organic compounds by corn residues from a no-tillage field.* J. Environ. Qual., 19: 734-738.
- Brock, T. D. (1970).** *Biology of microorganisms.* Prentice Hall, Englewoog Cliffs, New Jersey, États-Unis, 737 p.
- Brouwer, W. W. M., J. J. T. I. Boesten et W. G. Siegers (1990).** *Adsorption of transformation products of atrazine by soil.* Weed Res., 30: 123-128.
- Burford, J. R. et J. M. Bremner (1975).** *Relationship between the denitrification capacities of soils and total water-soluble and readily decomposable organic matter.* Soil. Biol. Biochem., 7: 389-94.

- Burkhard, N. et J. A. Guth (1981a).** *Chemical hydrolysis of 2-chloro-4,6-bis(alkylamino)-1,3,5-triazine herbicides and their breakdown in soil under the influence of adsorption.* Pestic. Sci., 12: 45-52.
- Burkhard, N. et J. A. Guth (1981b).** *Rate of volatilization of pesticides from soil surfaces: Comparison of calculated results with those determined in a laboratory model system.* Pest. Sci., 12: 37-44.
- Burt, G. W. (1974).** *Volatility of atrazine from plant, soil and glass surfaces.* J. Environ. Qual., 3: 114-117.
- Carey, A. E., G. B. Wiersma et H. Tai (1976).** *Pesticides residues in urban soils from 14 United States cities.* Pest. Monit. J., 10: 54-60.
- Caulcutt, R. et R. Boddy (1983).** *Statistics for analytical chemists.* Chapman et Hall, New York, New York, États-Unis, 253 p.
- Chau, A. S. et B. K. Afghan (1982).** *Analysis of nitrogen-containing pesticides, volume III.* CRC Reprint, Franklin, États-Unis, 264 p.
- Cheng, H. H. (1990).** *Pesticide in the soil environment - An overview.* Dans: *Pesticides in the soil environment: Processes, impacts and modeling*, H. H. Cheng (ed.), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, États-Unis, p. 1-6.
- Cheng, H. H. et R. G. Lehmann (1985).** *Characterization of herbicide degradation under field conditions.* Weed Sci., 33: 7-10.
- 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., 110: 1-74.

Chiou, C. T. (1989). *Partition and adsorption on soil and mobility of organic pollutants and pesticides.* Dans: *Toxic organic chemicals in porous media.* Z. Gerstl et al. (eds), Springer-Verlag, New York, États-Unis, p. 163-175.

Chiou, C. T., L. J. Peters et V. H. Freed (1979). *A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds.* Science, 206: 831-832.

Clay S. A. et W. C. Koskinen (1990). *Characterization of alachlor and atrazine desorption from soils.* Weed Sci., 38: 74-80.

Clay, S. A., R. R. Allmaras, W. C. Koskinen et D. L. Wyse (1988). *Desorption of atrazine and cyanazine from soil.* J. Environ. Qual., 17: 719-723.

Comité Sénatorial Permanent de l'Agriculture, des Pêches et des Forêts (1984). *Nos sols dégradés.* Comité sénatorial permanent de l'agriculture, des pêches et des forêts, Ottawa, Ontario. 143 p.

Conseil Canadien des Ministres des Ressources et de l'Environnement [CCMRE] (1987). *Recommandations pour la qualité des eaux au Canada.* Document préparé par le Groupe de travail sur les recommandations pour la qualité des eaux du Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement.

Conseil Canadien des Ministres des Ressources et de l'Environnement [CCMRE] (1989). *Annexe V - Recommandations pour la qualité de l'eau au Canada: Mise à jour (septembre 1989).* Dans: *Recommandations pour la qualité des eaux au Canada*, document préparé par le Groupe de travail sur les recommandations pour la qualité des eaux du Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement, p. V-1 à V-29.

Conseil Canadien des Ministres des Ressources et de l'Environnement [CCMRE] (1991). *Annexe VIII - Recommandations pour la qualité de l'eau au Canada: Mise à jour (avril 1991).* Dans: *Recommandations pour la qualité des eaux au Canada*, document préparé par le Groupe de travail sur les recommandations pour la qualité

des eaux du Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement, p. VIII-1 à VIII-10.

Conseil des Productions Végétales du Québec [CPVQ] (1986). *La dégradation des sols agricoles: Causes, effets, prévention et correction*, Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec, Québec. AGDEX 570, 147 p.

Conseil des Productions Végétales du Québec [CPVQ] (1989). *Mauvaises herbes: Renseignements généraux sur la répression*, Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec, Québec. AGDEX 640, 37 p.

Conseil des Productions Végétales du Québec [CPVQ] (1993). *Mauvaises herbes: Répression*, Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec, Québec. AGDEX 640, 194 p.

Conservation Tillage Infomation Center (1985). *National surveys conservation tillage practices*. Conservation Tillage Information Center, Wayne, Indiana, États-Unis.

Cook, A. M. et R. Huetter (1984). *Deethylsimazine: Bacterial dechlorination, deamination and complete degradation*. J. Agric. Food Chem., 32: 581-585.

Côté, D. (1991). *Gestion des résidus de récolte du maïs et des céréales par différentes pratiques culturales*. Dans: *Colloque sur les amendements organiques et la productivité du sol*, Conseil des Productions Végétales du Québec, Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec, p. 45-82. Drummondville, Québec, 7 octobre 1991.

Cotterill, E. G. (1980). *The efficiency of methanol for the extraction of some herbicide residues from soil*. Pest. Sci., 11: 23-28.

Council of Environmental Quality(1981). *Contamination of groundwater by toxic organic chemicals*. Executive office of the president, Washington D. C., États-Unis.

- Couture, J.-N. (1988).** *Les fumiers*. Dans: *Conservation des sols et de l'eau - Journée d'information*, Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec, p.2-8. Saint-Joseph de Beauce, Québec, 2 février 1988.
- Couture, J.-N., M. Trudelle et M. Perron (1992).** *Situation de la valorisation des engrais de ferme*. Dans: *Colloque sur la gestion des fumiers: Rien ne se perd, rien ne se crée*, Conseil des Productions Végétales du Québec, Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec, p. 183-198. Drummondville, Québec, 20-21 octobre 1992.
- Crow, E. L. et K. Shimizu (1988).** *Lognormal distributions: Theory and applications*. Marcel Dekker, New York, New York, États-Unis, 387 p.
- Cruz, J. C. (1982).** *Effect of crop rotation and tillage system on some soil physical properties, root distribution and crop production*. Ph. D. Thesis, Purdue University, Lafayette, Indiana, États-unis.
- Dao, T. H. (1991).** *Field decay of wheat straw and its effect on metribuzin and s-ethyl metribuzin sorption and elution from crop residues*. J. Environ. Qual., 20: 203-208.
- Dean, D. M. et M. E. Foran (1991).** *The effect of farm liquid waste application on receiving water quality*. Ausable-Bayfield Conservation Authority, Exeter, Ontario. 93 p.
- Dick, W. A. et T. C. Daniel (1987).** *Soil chemical and biological properties as affected by conservation tillage: Environmental implications*. Dans: *Effects of conservation tillage on groundwater quality: Nitrates and pesticides*, T. J. Logan et al. (eds.), Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, États-Unis, p. 125-148.
- Doran, J. W. et J. F. Power (1983).** *The effects of tillage on the nitrogen cycle in corn and wheat production*. Dans: *Nutrient cycling in agricultural ecosystems*, R. R. Lawrence (ed.), University of Georgia, Spec. Pub. 23.

- Duchaufour, P. (1991).** *Pédologie: Sol, végétation, environnement*. Masson, Paris, France, 289 p.
- Duff, S. N., D. P. Stonehouse, S. G. Hilts et D. J. Blackburn (1991).** *Soil conservation behavior and attitudes among Ontario farmers toward alternative government policy responses*. J. Soil Water Cons., 46: 215-219.
- Dynamac Corporation (1986).** *Metolachlor final registration standard and tolerance reassessment*. Final Rept. Contract No 68-02-4266. Submitted to USEPA, Arlington, Virginia, États-Unis.
- Elektorowicz, M. et R. N. Yong (1992).** *Vulnerability of inland waters to leachate from animal wastes*. Dans: *27th Canadian symposium on water pollution research*. Burlington, Ontario, février 1992.
- Embling, S. J., E. G. Cotterill et R. J. Hance (1983).** *Effect of heat-treating soil and straw on the subsequent adsorption of chlortoluron and atrazine*. Weed Res., 23: 357-363.
- Enfield, C. G. et S. R. Yates (1990).** *Organic chemical transport to groundwater*. Dans: *Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling*, H. H. Cheng (ed.), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, États-Unis, p. 271-302.
- Environnement Canada (1985).** *Protocol development and study of pesticides in groundwater*. Contamination and Hydrogeology Section, National Hydrology Research Institute, Environment Canada. Progress report, 8 p.
- Environnement Canada (1991).** *L'état de l'environnement au Canada*. Groupe de communication Canada, Ottawa, Ontario. 101 p.
- Erickson, L. E. et K. H. Lee (1989).** *Degradation of atrazine and related s-triazines*. Critical Reviews in Environmental Control, 19: 1-14.

- Fawcett, R. S., B. R. Christensen et D. P. Tierney (1994).** *The impact of conservation tillage on pesticide runoff into surface water: A review and analysis.* J. Soil Water Conserv., 49: 126-135.
- Ferris, I. G. et B. M. Haigh (1987).** *A rapid and sensitive HPLC procedure for the determination of atrazine residues in soil water- extracts.* J. Chr. Sci., 25: 170-173.
- Forrest et Caux (1990).** *Pesticides in tributaries of the Saint-Lawrence river 1987-1988, program report.* Saint-Lawrence Center, Water Quality Branch, Inland Water Directorate, Environment Canada. 104 p.
- Fryer, J. D. et K. Kirkland (1970).** *Field experiments to investigate long term effects of repeated applications of MCPA, triallate, simazine and linuron: Report after 6 years.* Weed Res., 10: 133-158.
- Gadhiri, H. et C. W. Rose (1991a).** *Water erosion processes and the enrichment of sorbed pesticides: Part 1 - Enrichment mechanism and the degradation of applied pesticides.* Journal of Environmental Management, 37: 23-35.
- Gadhiri, H. et C. W. Rose (1991b).** *Water erosion processes and the enrichment of sorbed pesticides: Part 2 - Enrichment under rainfall dominated erosion processus.* Journal of Environmental Management, 37: 37-50.
- Gaudette, A. et J. Zizka (1980).** *Valeur fertilisante des excréments d'animaux à la ferme.* Dans: *Colloque sur les fumiers*, Conseil des Productions Végétales du Québec, Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec, p. 4-19. La Pocatière, Québec, 9 octobre 1980.
- Gaynor, J. et D. Bissonnette (1992).** *The effect of conservation tillage practices on the losses of phosphorus and herbicides in surface and subsurface drainage waters.* Southwestern Ontario Agricultural Research Corporation pour Agriculture Canada, Programme d'amélioration du milieu pédologique et aquatique, Harrow, Ontario, NOR 1G0. Rapport final, 134 p.

- Germann, D. E., W. M. Edwards et L. B. Owens (1984).** *Profile of bromide and increased soil moisture after infiltration into soils with macropores.* Soil Sci. Soc. Am. J., 48: 237-244.
- Ghadiri, H., P. J. Shea et G. A. Wicks (1984).** *Interception and retention of atrazine by wheat (*Triticum aestivum* L.) stubble.* Weed Sci., 32: 24-27.
- Giardi, M. T., M. C. Giardina et G. Filachionni (1985).** *Chemical and biological degradation of primary metabolites of atrazine by a *Nocardia* strain.* Agric. Biol. Chem., 49: 1551-1558.
- Giardina, M.C., M. T. Giardi et G. Filachionni (1980).** *4-Amino-2-chloro-1,3,5-triazine: A new metabolite of atrazine by a soil bacterium.* Agric. Biol. Chem., 44: 2067-2072.
- Giardina, M.C., M. T. Giardi et G. Filachionni (1982).** *Atrazine metabolism by *Nocardia*: elucidation of initial pathway and synthesis of potential metabolites.* Agric. Biol. Chem., 46: 1439-1445.
- Gilley, J. E., S. C. Finker, R. G. Spomer et L. N. Mielke (1986).** *Runoff and erosion as affected by corn residue: Part II - Rill and interrill components.* Trans. AESE, 29: 157-160.
- Giroux, I. (1991).** *Île d'Orléans, Interprétation des résultats d'analyse des pesticides.* Direction du milieu agricole et du contrôle des pesticides, Ministère de l'Environnement du Québec. Document de travail, 13 p.
- 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.* Programme de formation des conseillers des clubs-conseil, Direction du milieu agricole et du contrôle des pesticides, Ministère de l'environnement du Québec. 7 p.

- Gish, T. J., A. R. Isensee, R. G. Nash et C. S. Helling (1989).** *Effects of tillage on the preferential movement of pesticides.* Paper no. 89-2505, American Society of Agricultural Engineer, St. Joseph, Michigan, États-Unis.
- Glenn, S. et J. S. Angle (1987).** *Atrazine and simazine in runoff from conventional and no-till corn watersheds.* Agric. Ecosystems and 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*, T. J. Logan et al. (eds.), Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, États-Unis, p. 169-179.
- Glotfelty, D. E., A. W. Taylor, A. R. Isensee, J. Jersey et S. Glenn (1984).** *Atrazine and simazine movement to Wye river estuary.* J. Environ. Qual., 13: 115-121.
- Gold, A. J. et T. L. Loudon (1982).** *Nutrient, sediment, and herbicide losses in tile drainage under conservation and conventional tillage.* Paper No. 82-2549, American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, Michigan, États-Unis.
- Gold, A. J. et T. L. Loudon (1989).** *Tillage effects on surface water quality from artificially drained cropland.* Trans. AESE, 32: 1329-1334.
- Goswami, K. P. et R. E. Green (1971).** *Microbial degradation of the herbicide atrazine and its 2-hydroxy analog in submerged soils.* Environ. Sci. Technol., 5: 426-429.
- Gray, T. R. G. (1970).** *Microbial growth in soils.* Dans: *Pesticides in the soil: Ecology, degradation and movement*, G. F. Guyer (ed.), Michigan State University, East Lansing, Michigan, États-Unis, p. 36-41.
- Green, R. E. et S. W. Karickhoff (1990).** *Sorption estimates for modeling.* Dans: *Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling*, H. H. Cheng (ed.), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, États-Unis, p. 79-102.

- Griffith, D. R., J. V. Mannering et J. E. Box (1986).** *Soil and moisture management with reduced tillage.* Dans: *No-tillage and surface tillage agriculture*, M. A. Sprague et G. B. Triplett (eds.), Wiley and Sons, New York, New York, États-Unis, p. 19-57.
- Grundl, T. et G. Small (1993).** *Mineral contributions to atrazine and alachlor sorption in soil mixtures of variable organic carbon and clay content.* *Journal of Contaminant Hydrology*, 14: 117-128.
- Guertin, S. (1989).** *Machinerie utilisée en conservation des sols.* Dans: *Journée d'information sur la malherbologie*, Conseil des Productions Végétales du Québec, Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec, p. 11-31. Drummondville, Québec, 15 novembre 1989.
- Guimond, M.-C. (1995).** *Impacts de pratiques culturales sur l'exportation d'herbicides par ruissellement.* Mémoire de maîtrise, INRS-Eau, Université du Québec, C. P. 7500, Sainte-Foy, Québec, G1V 4C7.
- Hall, J. K., M. R. Murray et N. L. Hartwig (1989).** *Herbicide leaching and distribution in tilled and untilled soil.* *J. Environ. Qual.*, 18: 439-445.
- Hall, J. K., R. O. Mumma et D. W. Watts (1991).** *Leaching and runoff losses of herbicides in a tilled and untilled field.* *Agric. Ecosystems and Environ.*, 37: 303-314.
- Hamel, Beaulieu et associés (1991).** *Impact des périodes d'épandage du lisier de porc sur la qualité des eaux de drainage.* Projet #3B1-18480260-023, entente auxiliaire Canada-Québec sur le développement agro-alimentaire. Rapport final, 59 p.
- Hance, R. J. (1967a).** *Decomposition of herbicides in the soil by non-biological processes.* *J. Sci. Fd. Agric.*, 18: 544-547.
- Hance, R. J. (1967b).** *The speed of attainment of sorption equilibria in some systems involving herbicides.* *Weed Res.*, 7: 29-36.

- Hance, R. J. (1969).** *The adsorption of linuron, atrazine, and EPTC by model aliphatic adsorbents and soil organic preparations.* Weed Res., 9: 108-113.
- Hance, R. J. et G. Chesters (1969).** *The fate of hydroxyatrazine in a soil and a lake sediment.* Soil. Biol. Biochem., 1: 309-315.
- Hance, R. J. et C. E. McKone (1971).** *Effect of concentration on the decomposition rates in soil of atrazine, linuron and picloram.* Pestic. Sci., 2: 31-34.
- Hance, R. J. et G. M. Segal (1980).** *A comparison of the decomposition of atrazine and diuron in soils of different fertilizer content and pH.* Agrochemica, XXIV: 265-273.
- Harris, C. I. (1967).** *Fate of 2-chloro-s-triazine herbicides in soil.* Weeds, 15: 214-216.
- Hayes, M. H. B. (1970).** *Adsorption of triazine herbicides on soil organic matter, including a short review on soil organic matter chemistry.* Residue Rev., 31: 131-174.
- Hess, P. J. (1986).** *Groundwater use in Canada, 1981.* National Research Hydrology Institute, Environment Canada. Paper no. 28, IWD Technical Bulletin no. 140, 43 p.
- Hillel, D. (1980).** *Applications of soil physics.* Academic Press, New York, New York, États-Unis, 385 p.
- Hillel, D. (1989).** *Movement and retention of organics in soil: A review and a critique of modeling.* Dans: *Petroleum contaminated soils: Remediation techniques, environmental fate, risk assessment*, D. Hillel et al. (eds.), Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, États-Unis, p. 81-86.
- Horrobin, S. (1963).** *The hydrolysis of some chlor-1,3,5-triazines: Mechanisms, structure and reactivity.* J. Chem. Soc., 4130-4145.

- Huang, L. Q. (1989).** *Simultaneous determination of alachlor, metolachlor, atrazine and simazine in water and soil by isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry.* J. Assoc. Off. Anal. Chem., 72: 349-354.
- Huang, L. Q. et C. R. Frink (1989).** *Distribution of atrazine, simazine, alachlor, and metolachlor in soil profiles in Connecticut.* Bull. Environ. Contam. Toxicol., 43: 159-164.
- Huang, L. Q. et J. J. Pignatello (1990).** *Improved extraction of atrazine and metolachlor in field soil samples.* J. Assoc. Off. Anal. Chem., 73: 443-446.
- INRS-Eau et F. Bernard inc. (1993a).** *Évaluation environnementale des pratiques culturales sur maïs pour la réduction des pertes d'herbicides: Rapport d'étape no. 1 - Revue de littérature.* INRS-Eau, Université du Québec, C.P. 7500, Sainte-Foy, Québec, G1V 4C7. 25 p.
- INRS-Eau et F. Bernard inc. (1993b).** *Évaluation environnementale des pratiques culturales sur maïs pour la réduction des pertes d'herbicides: Rapport d'étape no. 2.* INRS-Eau, Université du Québec, C. P. 7500, Sainte-Foy, Québec, G1V 4C7. 57 p.
- Integrated Dairy Energy System Project (1986).** Department of Agricultural Engineering, Cornell University, Ithaca, New York, États-Unis. Rapport final.
- Isensee, A. R. et A. M. Sadeghi (1994).** *Effects of tillage and rainfall on residue levels in soil.* Weed Sci., 42: 462-467.
- 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.
- Jordan, G. L. (1978).** *Environmental factors and soil relationships influencing the activity of acetanilide herbicides.* Ph. D. Thesis, Department of Agronomy, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin, États-Unis, 82 p.

- Jutzi, K., A. M. Cook et R. Huetter (1982).** *The degradative pathway of the s-triazine melamine.* Biochem. J., 208: 679-684.
- Karickhoff, S. W. (1984).** *Organic pollutant sorption in aquatic systems.* J. Hydraul. Eng., 110: 707-735.
- Kaufman, D. D. et J. Blake (1970).** *Degradation of atrazine by soil fungi.* Soil Biol. Biochem., 2: 73-80.
- Kerney, P. C., T. J. Sheets et J. M. Smith (1964).** *Volatility of seven s-triazines.* Weeds, 12: 83-87.
- Khan, S. U. et P. B. Marriage (1977).** *Residues of atrazine and its metabolites in an orchard soil and their uptake by oat plants.* J. Agric. Food Chem., 25: 1408-1413.
- Koopmans, L. H. (1981).** *An introduction to contemporary statistics.* Duxbury Press, Boston, Massachusett, États-Unis, 599 p.
- Koskinen, W. C. et S. S. Harper (1990).** *The retention process: Mechanisms.* Dans: *Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling*, H. H. Cheng (ed.), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, États-Unis, p. 51-78.
- Kramer, L. A. (1986).** *Runoff and soil loss by cropstage from conventional and conservation tilled corn.* Trans. AESE, 29: 774-779.
- Krause, A., W. G. Hancock, R. D. Minard, A. J. Freyer, R. C. Honeycutt, H. M. LeBaron, D. L. Paulson, S. Y. Lieu et J. M. Bollag (1985).** *Microbial transformation of the herbicide metolachlor by a soil actinomycete.* J. Agric. Food Chem., 33: 584-589.
- Leonard, R. A. (1988).** *Herbicides in surface waters.* Dans: *Environmental chemistry herbicides*, R. Grover (ed.), CRC Publ. Co., Boca Raton, Floride, États-Unis, p. 45-89.

- Leonard, R. A. (1990).** *Movement of pesticides into surface waters.* Dans: *Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling*, H. H. Cheng (ed.), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, États-Unis, p. 303-350.
- Leroux, G. D., M. Laganière et A. Vanasse (1990).** *Méthodes alternatives de répression des mauvaises herbes dans les cultures fourragères, céréalières, le maïs et le soya.* Département de phytologie, Université Laval, Sainte-Foy, Québec. 135 p.
- Levallois, P., M. Lavoie et S. Théberge (1987).** *Étude de l'impact du lisier de porc sur la qualité de l'eau dans le bassin de la rivière Beaurivage en regard de la santé humaine.* Département de santé communautaire, Centre hospitalier de l'Université Laval, Sainte-Foy, Québec.
- 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.
- Li, G.-C. et G. T. Felbeck (1972).** *Atrazine hydrolysis as catalyzed by humic acids.* Soil Sci., 114: 201-209.
- Logan, T. J., J. M. Davidson, J. L. Baker et M. R. Overcash (1987).** *Preface.* Dans: *Effects of conservation tillage on groundwater quality: Nitrates and pesticides*, T. J. Logan et al. (eds.), Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, États-Unis, p. iii-v.
- Lopez-Avila, V., P. Hirata, S. Kraska, M. Flanagan, J. H. Taylor et S. C. Hern (1985).** *Determination of atrazine, lindane, pentachlorophenol, and diazinon in water and soil by isotope dilution gas chromatography / mass spectroscopy.* Anal. Chem., 57: 2797-2801.
- 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*, T. J. Logan et al. (eds.), Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, États-Unis, p. 3-17.

- Martin, C. D., J. L. Baker, D. C. Erbach et H. P. Johnson (1978).** *Washoff of herbicides applied to corn residue.* Trans. AESE, 21: 1164-1168.
- Masse, L., N. K. Patni, S. Clegg et P. Jui (1992).** *Tillage effects on groundwater quality.* 1992 International Winter meeting, American Society of Agricultural Engineer. Nashville, Tennessee, États-Unis, 15-18 décembre 1992.
- McCormick, L. L. et A. E. Hitbold (1966).** *Microbial degradation of atrazine and diuron in soil.* Weeds, 14: 77-82.
- McGahen, L. L. et J. M. Tiedje (1978).** *Metabolism of two new acylalanide herbicides, Antor herbicide (H-22234) and Dual (metolachlor) by the soil fungus Chaetomium globosum.* J. Agric. Food Chem., 26: 414-419.
- McGill, W. B., K. R. Cannon, J. A. Robertson et F. D. Cook (1986).** *Dynamics of soil microbial biomass and water-soluble organic C in Breton L after 50 years of cropping to two rotations.* Can. J. Soil Sci., 66: 1-19.
- McGlamery, M. D., F. W. Slife et H. Butler (1967).** *Extraction and determination of atrazine from soil.* Weeds, 15: 35-38.
- Miller, M. H. (1991).** *Environmental considerations in land applications of animal manure - Water pollution.* Dans: *Proceedings of the national workshop on land application of animal manure.* Conseil des Recherches Agricoles du Canada. Ottawa, Ontario, juin 1991.
- Milliken, G. A. et D. E. Johnson (1984).** *Analysis of messy data - Volume I: Designed experiments.* VNR, New York, New York, États-Unis, 473 p.
- Ministère de l'Environnement du Québec [MENVIQ] (1988).** *L'environnement au Québec, un premier bilan: Synthèse.* Direction des communications et de l'éducation, Ministère de l'Environnement du Québec, Québec. 429 p.

Ministère de l'Environnement du Québec [MENVIQ] (1992). *Contamination du milieu aquatique et des eaux souterraines par les pesticides au Québec: Revue des différentes activités d'échantillonnage réalisées de 1980 à 1991.* Direction du milieu agricole et du contrôle des pesticides, Ministère de l'Environnement du Québec, Québec. 74 p.

Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec [MEF] (1994a). *Procédures d'assurance et de contrôle de la qualité pour les travaux analytiques contractuels en chimie.* Direction des laboratoires, Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec, Québec. 10 p.

Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec [MEF] (1994b). *Protocole de définitions et conventions pour la fiabilité et la validation d'une méthode d'analyse en physico-chimie.* Direction des laboratoires, Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec, Québec. 11 p.

Moore, I. D. (1981). *Effect of surface sealing on infiltration.* Trans. AESE, 24: 1546-1552.

Morissette, P. (1990). *État de la situation dans les grandes cultures.* Dans: *Colloque sur la diversification des grandes cultures*, Conseil des Productions Végétales du Québec, Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec, p. 13-46.

Moyer, J. R., R. J. Hance et C. E. McKone (1972). *The effect of adsorbents on the rate of degradation of herbicides incubated with the soil.* Soil Biol. Biochem., 4: 307-311.

Muir, D. C. G. (1988). *Dissipation and transformations in water and sediment.* Dans: *Environmental chemistry of herbicides - Volume II*, R. Grover et A. J. Cessna (eds.), CRC Press, Boca Raton, Floride, États-Unis, p. 1-88.

Muir, D. C. G. et B. E. Baker (1978). *The disappearance and movement of three triazine herbicides and several of their degradation products in soil under field conditions.* Weed Res., 18: 111-120.

- N'Dayegamiye, A. (1988).** *Amendements, fertilisants et rotations ou étude des effets des pratiques culturales sur la conservation du sol et de l'eau.* Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec, Agrosol I: 49-57.
- N'Dayegamiye, A., D. Côté et D. Angers (1993).** *Effets du travail du sol sur l'évolution de l'activité biologique et de la matière organique du sol.* Eurêka, Bulletin de la direction de la recherche et du développement en agro-alimentaire, Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec, 34: 9-11.
- Nielson, E. G. et L. K. Lee (1987).** *The magnitude and costs of ground water contamination from agricultural chemicals: A national perspective.* Res. and Tech. Div., Econ. Res. Serv., USDA Econ. Rep. no. 576, U. S. Gov. Print. Office, Washington D. C., États-Unis.
- Obien S. R. et R. E. Green (1969).** *Degradation of atrazine in four Hawaiian soils.* Weed Sci., 17: 509-514.
- Obrigawitch, T., F. M. Hons, J. R. Abernathy et J. R. Gipson (1981).** *Adsorption, desorption and mobility of metolachlor in soils.* Weed Sci., 29: 332-336.
- Onstad, C. A. et W. B. Voorhees (1987).** *Hydrologic soil parameters affected by tillage.* Dans: *Effects of conservation tillage on groundwater quality: Nitrates and pesticides*, T. J. Logan et al. (eds.), Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, États-Unis, p. 95-112.
- Patny, N. K. et J. L. B. Culley (1989).** *Corn silage yield, shallow groundwater quality and soil properties under different methods and times of manure application.* Trans. ASAE, 32: 2123-2129.
- Pearlman, W. M. et C. K. Banks (1948).** *Substituted chlorodiamino-s-triazines.* J. Am. Chem. Soc., 70: 3726-3728.

- Pelletier, F. (1992).** *Impact de différentes pratiques culturales sur la persistance de l'herbicide atrazine et sur la biomasse microbienne du sol.* Mémoire de maîtrise, INRS-Eau, Université du Québec, C. P. 7500, Sainte-Foy, Québec, G1V 4C7.
- Piché, I. et G. Gangbazo (1992).** *Incidence des tas de fumier sur les eaux de surface et les organismes benthiques.* Direction du milieu agricole et du contrôle des pesticides, Ministère de l'Environnement du Québec, Ministère de l'Environnement du Québec, Québec.
- Poliquin, B. et G. Thompson (1991).** *Le rôle et l'impact des herbicides dans la gestion intégrée des mauvaises herbes.* Dans: *Journée d'information sur la malherbologie: Vers une gestion intégrée de la lutte aux mauvaises herbes*, Conseil des Productions Végétales du Québec, Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec, p. 81-87. Drummondville, Québec, 28 novembre 1992.
- Priebe, D. L. et A. M. Blackmer (1989).** *Preferential movement oxygen-18-labeled water and nitrogen-15-labeled urea through macropores through a Nicollet soil.* J. Environ. Qual., 18: 66-72.
- Quisenberry, V. L. et R. E. Phillips (1978).** *Displacement of soil water by simulated rainfall.* Soil Sci. Soc. Am. J., 42: 675-679.
- Raman, S., M. Krishna et P. S. C. Rao (1988).** *Adsorption-desorption of atrazine on four soils of Hyderabad.* Water, Air, and Soil Pollution, 40: 177-184.
- Ramsteiner, K., W. D. Hoermann et D. O. Eberle (1974).** *Multiresidue method for the determination of triazine herbicides in field-grown agricultural crops, water, and soils.* J. Assoc. Off. Anal. Chem., 57: 192-201.
- Rao, P. S. C. et J. M. Davidson (1982).** *Retention and transformation of selected pesticides and phosphorus in soil-water systems: A critical review.* National Technical Information Service document PB82-256884 (EPA 600/3-82-060), U. S. Department of Commerce, Springfield, Virginia, États-Unis.

- Rao, P. S. C. et R. J. Wagenet (1985).** *Spatial variability of pesticides in field soils: Methods for data analysis and consequences.* Weed Sci., 33: 18-24.
- Ritter, W. F., H. P. Johnson, W. G. Lovely et M. Molnau (1974).** *Atrazine, propachlor, and diazinon residues on small agricultural watersheds: Runoff losses, persistence and movement.* Environ. Sci. Technol., 8: 38-42.
- Russel, J. D., M. Cruz, J. L. White, G. W. Bailey, W. R. Payne, J. D. Pope et J. I. Teasley (1968).** *Mode of chemical degradation of s-triazines by montmorillonite.* Science, 160: 1340-1342.
- Sadeghi, A. M. et A. R. Isensee (1992).** *Effect of tillage systems and rainfall pattern on atrazine distribution in soil.* J. Environ. Qual., 21: 464-469.
- Santé et Bien-être Social Canada (1987).** *Recommandation pour la qualité de l'eau potable au Canada 1987.* Document préparé par le sous-comité fédéral-provincial sur l'eau potable du Comité consultatif fédéral-provincial de l'hygiène du milieu et du travail.
- SAS Institute Inc. (1988).** *SAS/STAT™ User's Guide, Release 6.03 Edition,* SAS Institute Inc., Cary, Caroline du Nord, États-Unis, p. 596-610.
- Sauer, T. J. et T. C. Daniel (1987).** *Effect of tillage system on runoff losses of surface-applied pesticides.* Soil Sci. Soc. Am. J., 51: 410-415.
- Saxena, A., R. Zhang et J. M. Bollag (1987).** *Microorganisms capable of metabolizing the herbicide metolachlor.* Appl. Environ. Microbiol., 53: 390-396.
- Scheunert, I. (1992).** *Physical and physico-chemical processes governing the residue behaviour of pesticides in terrestrial ecosystems.* Dans: *Chemistry of plant protection, volume 8.* Springer-Verlag, New York, New York, États-Unis, p. 1-22.

- Schiavon, M. (1988a).** *Studies of the leaching of atrazine, of its chlorinated derivatives, and of hydroxyatrazine from soil using ^{14}C ring-labeled compounds under outdoor conditions.* *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 15:46-54.
- Schiavon, M. (1988b).** *Studies of the movement and the formation of bound residues of atrazine, of its chlorinated derivatives, and of hydroxyatrazine in soil using ^{14}C ring-labeled compounds under outdoor conditions.* *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 15: 55-61.
- Schiavon, M., J. M. Portal et F. Andreux (1992).** *Données actuelles sur les transferts d'atrazine dans l'environnement.* *Agronome*, 12: 129-139.
- Sigua, G. C., A. R. Isensee et A. M. Sadeghi (1993).** *Influence of rainfall intensity and crop residue on leaching of atrazine in intact no-till soil cores.* *Soil Sci.*, 156: 225-232.
- Singh, G., W. F. Spencer, M. M. Cliath et M. T. van Genuchten (1990).** *Dissipation of s-triazines and thiocarbamates from soil as related to soil moisture content.* *Environmental Pollution*, 66: 253-262.
- Skipper, H. D. et V. V. Volk (1972).** *Biological and chemical degradation of atrazine in three Oregon soils.* *Weed Sci.*, 4: 344-347.
- Skipper, H. D., C. M. Gilmour et W. R. Furtik (1967).** *Microbial versus chemical degradation of atrazine in soils.* *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 31: 653-656.
- Skipper, H. D., V. V. Volk, M. M. Mortkand et K. V. Raman (1978).** *Hydrolysis of atrazine on soil colloids.* *Weed Sci.*, 26: 46-51.
- Smith, A. E. et A. Walker (1989).** *Prediction of the persistence of the triazine herbicides atrazine, cyanazine, and metribuzin in Regina heavy clay.* *Can. J. Soil Sci.*, 69: 587-595.

- Smith, M. S. et R. L. Blevins (1987).** *Effect of conservation tillage on biological and chemical soil conditions: Regional and temporal variability.* Dans: *Effects of conservation tillage on groundwater quality: Nitrates and pesticides*, T. J. Logan et al. (eds.), Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, États-Unis, p. 149-168.
- Soil and Water Conservation Society (1991).** *Crop residue management for conservation.* Dans: *Proceedings of a national conference*, Soil and Water Conservation Society. Lexington, Kentucky, États-Unis, 8-9 août 1991.
- Starr, J. L. et D. E. Glotfelty (1990).** *Atrazine and bromide movement through a silt loam soil.* J. Environ. Qual., 19: 552-558.
- Stratton, G. W. (1984).** *Effects of the herbicide atrazine and its degradation products, alone and in combination, on phototropic microorganisms.* Arch. Environ. Contam. Toxicol., 13: 35-42.
- Strek, H. J. et J. B. Weber (1982).** *Adsorption, mobility, and activity comparisons between alachlor (Lasso) and metolachlor (Dual).* Proc. South. Weed Sci. Soc. Am., 35: 332-338.
- Taylor, A. W. et W. F. Spencer (1990).** *Volatilization and vapor transport processes.* Dans: *Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling*, H. H. Cheng (ed.), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, États-Unis, p. 213-270.
- Taylor, A. W., H. P. Freeman et W. M. Edwards (1971).** *Sample variability and the measurement of dieldrin content of a soil in the field.* J. Agric. Food Chem., 19: 832-836.
- Theilard de Chardin, B. (1990).** *Gestion des déjections de bovins et pollution par les nitrates.* Études et recherches sur les systèmes agraires et le développement, I. N. R. A., France, no. 18.

- Triplett, G. B., B. J. Conner et W. M. Edwards (1978).** *Transport of atrazine and simazine in runoff from conventional and no-tillage corn.* J. Environ. Qual., 7: 77-83.
- United States Environmental Protection Agency [USEPA] (1980).** *Metolachlor: Pesticide registration standard.* USEPA, Washington D. C., États-Unis. NTIS No PB81-123820, 183 p.
- United States Environmental Protection Agency (1990).** *National pesticide survey: Phase I report.* USEPA, Washington D. C., États-Unis. EPA 57019-90-015, 90 p.
- Van Rensburg, E. (1985).** *Extraction of alachlor and metolachlor from soil assay by gas chromatography.* Analyst, 110: 733.
- Van Scoyoc, G. E. et E. J. Kladvko (1989).** *Movement of pesticides and nutrients into tile drainage water.* Purdue Research Foundation, Department of Agronomy, Purdue University, West Lafayette, Indiana, États-Unis. Rapport final, 89 p.
- Wagenet, R. J. (1986).** *Principles of modeling pesticide movement in the unsaturated zone.* Dans: *Evaluation of pesticides in groundwater*, W. Y. Garner et al. (eds.), Am. Chem. Soc. Symposium Series, No. 315, Am. Chem. Soc., Washington, D. C., États-Unis, p. 330-341.
- Wagenet, R. J. (1987).** *Processes influencing pesticides loss with water under conservation tillage.* Dans: *Effects of conservation tillage on groundwater quality: Nitrates and pesticides*, T. J. Logan et al. (eds.), Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, États-Unis, p. 189-204.
- Wagenet, R. J. et J. L. Hutson (1986).** *Predicting the fate of nonvolatile pesticides in the unsaturated zone.* J. Environ. Qual., 15: 315-322.
- Walker, A. et D. V. Crawford (1968).** *The role of organic matter in the adsorption of the triazine herbicides by soils.* Isotop. Radiat. Soil Org.-Matter Stud., Proc. Symp., 2nd, p. 91-105.

- Walker, A. et R. L. Zimdhal (1981).** *Simulation of the persistence of atrazine, linuron and metolachlor in soil at different sites in the USA.* Weed Res., 21: 255-265.
- Walker, A. et P. A. Brown (1983).** *Spatial variability in herbicide degradation rates and residues in soil.* Crop. Prot., 2: 17-25.
- Walker, A. et P. A. Brown (1985).** *The relative persistence in soil of five acetanilide herbicides.* Bull. Environ. Contam. Toxicol., 34: 143-149.
- Wang, Z.-D., D. S. Gamble et C. H. Langford (1990).** *Interaction of atrazine with Laurentian fulvic acid: Binding and hydrolysis.* Analytica Chimica Acta, 232: 181-188.
- Wauchope, R. D. (1978).** *The pesticide content of surface water draining from agricultural fields - A review.* J. Environ. Qual., 7: 459-472.
- Wauchope, R. D. (1987).** *Effects of conservation tillage on pesticide loss with water.* Dans: *Effects of conservation tillage on groundwater quality: Nitrates and pesticides*, T. J. Logan et al. (eds.), Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, États-Unis, p. 205-216.
- Wauchope, R. D. et R. S. Myers (1985).** *Adsorption-desorption kinetics of atrazine and linuron in fresh water-sediment aqueous slurries.* J. Environ. Qual., 14: 132-136.
- Wauchope, R. D., J. M. Chandler et K. E. Savage (1977).** *Soil sample variation and herbicide incorporation uniformity.* Weed Sci., 25: 193-196.
- Weber, J. B. et C. J. Peter (1982).** *Adsorption, bioactivity, and evaluation of soil tests for alachlor, acetochlor, and metolachlor.* Weed Sci., 30: 14-20.
- Weed Science Society of America (1989).** *Herbicide Handbook, Sixth Edition.* WSSA, Champaign, Illinois, États-Unis, 301 p.

- Whang, J. M., C. J. Schomburg, D. E. Glotfelty et A. W. Taylor (1993).** *Volatilization of fonofos, chlorpyrifos, and atrazine from conventional and no-till surface soils in the field.* J. Environ. Qual., 22: 173-180.
- 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.
- Wischmeier, W. H. et D. D. Smith (1978).** *Predicting rainfall erosion losses: A guide to conservation planning.* Agriculture Handbook No. 537, U. S. Department of Agriculture, U. S. Government Printing Office, Washington D. C., États-Unis. 58 p.
- Witt, W. W. et K. W. Sander (1990).** *Movement of triazine herbicides in conventional, reduced tillage and no-tillage corn production.* University of Kentucky Dept. Agron. Soil Sc. News and Views, 11(5).
- Wolfe, N. L., U. Mingelgrin et G. C. Miller (1990).** *Abiotic transformations in water, sediments, and soil.* Dans: *Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling*, H. H. Cheng (ed.), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, États-Unis, p. 104-168.
- Xu, Y., W. Lorenz, G. Pfister, M. Bahadir et F. Korte (1986).** *Residue analysis of triazine herbicides in soil: Comparison of a gas chromatographic and a high performance liquid chromatographic method.* Fresenius Z. Anal. Chem., 325: 377-380.
- Zachar, D. (1982).** *Soil erosion.* Elsevier Scientific Publishing Co., New York, New York, États-Unis, 547 p.
- Zimdahl, R. L. et S. K. Clark (1982).** *Degradation of three acetanilide herbicides in soil.* Weed Sci., 30: 545-548.

Zsolnay, A. (1992). *Effect of an organic fertilizer on the transport of the herbicide atrazine in soil.* Chemosphere, 24: 663-669.

ANNEXE A

Méthodologie détaillée

Cette annexe présente des précisions sur le matériel et les méthodes utilisés pour l'étude et complète ainsi le chapitre 3 (méthodologie). Afin d'en faciliter la consultation, ses six grandes divisions sont les mêmes que celles du chapitre 3, soit: 1) Plan d'expérience; 2) Site expérimental de culture; 3) Activités agronomiques; 4) Suivi des herbicides dans la partie supérieure du sol; 5) Dosage des herbicides dans le sol; et 6) Analyses statistiques.

A.1 Plan d'expérience

Tel qu'indiqué à la section 3.1, l'absence de répétition au niveau du champ a deux conséquences importantes. Elles sont décrites ici avec plus de détails.

La première conséquence de l'absence de répétitions au niveau du facteur C est que l'effet de la dénivellation est confondu avec tout autre effet pouvant affecter spécifiquement un des deux champs. En effet, supposons par exemple que la texture du sol soit relativement homogène à l'intérieur de chaque champ mais que les textures X_1 et X_2 des deux champs soient substantiellement différentes. L'effet de la texture du sol sur la disparition et la migration des herbicides ne pourrait pas alors être distingué de celui de la dénivellation parce que la texture du sol des parcelles de 4% de pente serait toujours X_1 et celle des parcelles de 7% de pente serait toujours X_2 .

L'impossibilité de déterminer si le champ a un effet significatif constitue la deuxième conséquence de l'absence de répétition au niveau du facteur C. En effet, les deux blocs du champ de 4% de pente (champ A) ne constituent pas deux répétitions indépendantes de la modalité "champ A" du facteur C. Ils constituent plutôt deux sous-échantillons d'une seule répétition de cette modalité puisque c'est le champ où $C=\text{champ A}$ - et non ses deux sous-divisions - qui est un individu de la population des champs similaires au champ A. (Ce même raisonnement tient évidemment pour la modalité "champ B" du facteur C.) L'application des techniques d'analyse de la variance dans un tel cas pourrait conduire à des conclusions erronées quant à l'effet du champ étant donné que, pour un facteur donné, la variabilité observée entre différents sous-échantillons est généralement considérablement moindre que celle observée entre différentes répétitions [Milliken et Johnson, 1984].

A.2 Site expérimental de culture

Le labour de l'automne 1991 a été effectué avec une charrue à versoirs, sur 15-20 cm de profondeur. Au printemps 1992, le hersage a été effectué à plusieurs reprises, sur 10-15 cm de profondeur. Le hersage comme le labour ont été effectués en travers de la pente, afin d'homogénéiser quelque peu le sol des différentes parcelles et de minimiser les pertes de sol par érosion hydrique.

A.2.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est décrit à la section 3.2. Les parcelles situées d'un même côté du ruisseau étaient disposées à égale distance les unes des autres, deux parcelles adjacentes étant séparées par une bande enherbée de 1 m de large. La distance entre l'extrémité inférieure de chacune des parcelles et le ruisseau était approximativement de 25 m. Les inclinaisons des parcelles situées sur le champ au nord-ouest du ruisseau (parcelles 1 à 8) étaient supérieures à 6% mais inférieures à 8%, l'inclinaison moyenne de ces parcelles étant de 7%. Les inclinaisons des parcelles situées sur le champ au sud-est du ruisseau (parcelles 11 à 18) étaient comprises entre 3% et 5%, l'inclinaison moyenne étant de 4%. Les inclinaisons ont été déterminées à l'aide d'un niveau d'arpentage, en mesurant la dénivellation de la parcelle sur toute la longueur de celle-ci (10 m), le long d'une ligne droite parallèle au plus long côté de la parcelle. Pour chacun des deux champs, la plus grande dénivellation - à partir d'un point donné et telle qu'observée sur quelques mètres - était presque toujours celle mesurée en suivant vers le ruisseau une droite tirée perpendiculairement à ce dernier.

Une attention particulière devait être portée à la contamination potentielle du sol d'une parcelle donnée par l'eau de ruissellement provenant, d'une part, des parties du champ non semées et, d'autre part, des parcelles adjacentes. En effet, le volume d'eau ruisselé, comme la concentration de l'eau de ruissellement en herbicides, en matière organique dissoute et en particules en suspension, est relié au type de végétation (maïs dans les parcelles, herbe hors des parcelles), au travail du sol, ainsi qu'au type de fertilisation. Or, si aucune mesure n'avait été prise pour isoler les parcelles, de l'eau de ruissellement provenant d'une zone aux caractéristiques différentes aurait certainement atteint la parcelle et aurait peut-être influencé la disparition et la migration des herbicides, nuisant ainsi à la mise en évidence des effets des facteurs étudiés. Afin d'empêcher un tel apport

externe d'eau de ruissellement, des feuilles d'acier galvanisé de 2.4 m x 10 cm ont été enfoncées verticalement dans le sol jusqu'à une profondeur d'environ quinze centimètres, les feuilles adjacentes se chevauchant de manière à ce qu'il n'y ait pas de fuite. À la limite inférieure de chaque parcelle, une auge en acier galvanisé de 15 cm de diamètre a été enfoncée dans le sol jusqu'à ce que ses bords soient au ras du sol. Cette auge était connectée perpendiculairement en son centre à une deuxième auge qui était dirigée vers le bas de la pente, de manière à ce que l'eau de ruissellement recueillie soit évacuée hors de la parcelle. La figure A.1 illustre l'isolement de la parcelle par les feuilles et l'auge métalliques.

A.2.2 Caractéristiques pédologiques des parcelles

La granulométrie, les contenus en matière organique et en azote, ainsi que la capacité d'échange ionique du sol de chacune des parcelles à l'automne 1991, soit quelques mois avant la mise en place du dispositif expérimental, sont présentés au tableau A.1. Au tableau A.2 sont présentés le pH et les contenus en P, K, Ca, Mg, Mn, Cu, et Zn du sol de chacune des parcelles en date du 5 mai 1993, soit immédiatement avant que ne débute le suivi des herbicides dans le sol, en juin 1993. Dans les deux cas, les analyses ont été réalisées par le Service des sols du Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec sur des échantillons de sol prélevés en surface (0-15 cm).

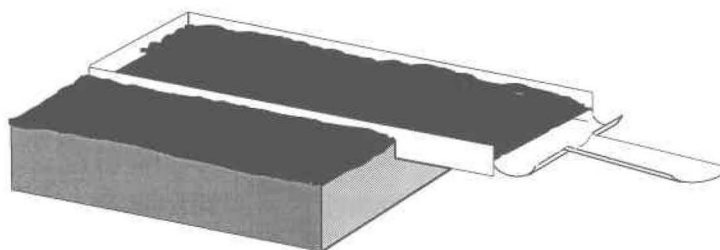


Figure A.1: Schéma d'une parcelle expérimentale isolée.

Tableau A.1: Granulométrie, contenus en matière organique et en azote, et capacité d'échange ionique (CEC) de la partie supérieure (0-15 cm) du sol de chacune des parcelles à l'automne 1991. (Source: Service des sols du Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec.)

Parcelle	Sable (%)	Limon (%)	Argile (%)	Mat. org. (%)	Azote (%)	CEC (meq/100 g)
1	37	45	18	1.9	0.08	9.4
2	28	50	22	2.5	0.11	10.2
3	35	47	18	3.2	0.14	11.5
4	37	46	17	3.2	0.14	10.5
5	37	47	16	2.8	0.16	10.2
6	35	46	19	2.6	0.12	9.7
7	23	54	23	1.9	0.10	9.5
8	28	52	20	2.2	0.13	10.2
11	45	40	15	2.7	0.13	9.3
12	60	29	11	3.0	0.14	8.2
13	62	28	10	2.9	0.12	8.5
14	51	35	14	2.4	0.10	8.6
15	49	36	15	2.3	0.11	8.3
16	49	35	16	2.3	0.12	8.1
17	34	46	20	2.7	0.14	8.8
18	46	38	16	2.5	0.13	9.6

Tableau A.2: pH et contenus en P, K, Ca, Mg, Mn, Cu, et Zn de la partie supérieure (0-15 cm) du sol de chacune des parcelles en date du 5 mai 1993. (Source: Service des sols du Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec.)

Parcelle	pH	P (mg/kg)	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)
1	6.0	37	111	664	293	52	2.9	2.8
2	6.0	58	126	851	206	49	2.7	3.5
3	6.4	49	152	1027	93	24	2.8	4.2
4	6.5	73	133	1077	96	32	3.5	4.2
5	6.7	64	129	1173	135	52	3.8	4.4
6	6.3	65	139	1017	182	51	3.6	4.0
7	6.6	69	120	1042	229	49	3.2	4.1
8	6.9	65	113	1129	218	42	3.7	4.0
11	6.8	52	106	1247	85	29	2.7	3.5
12	6.9	90	138	1214	71	30	2.8	5.5
13	6.8	114	167	1219	72	29	2.8	6.5
14	6.7	85	164	1193	84	44	2.6	4.7
15	6.7	74	145	1100	93	56	2.5	4.8
16	6.8	53	100	956	104	61	2.5	3.7
17	6.7	21	112	944	172	92	2.6	3.3
18	6.3	30	113	975	135	60	2.6	3.4

A.3 Activités agronomiques

Les sections A.3.1 (description des activités), A.3.2 (saison de culture 1992) et A.3.3 (saison de culture 1993) apportent des précisions sur les activités agronomiques réalisées entre la mise en place du dispositif, en mai 1992, et la fin de la saison de culture de 1993.

A.3.1 Description des activités

TRAVAIL DU SOL: Le travail était toujours effectué parallèlement à la pente.

FERTILISATION ORGANIQUE: Le lisier était épandu à l'aide d'une rampe à épandage et le sol des parcelles était toujours hersé sur 10-15 cm immédiatement avant et après l'épandage du lisier, de manière à faciliter son incorporation au sol et à prévenir son ruissellement le long de la pente. Lors de chaque épandage, les parcelles ne recevant pas de lisier étaient également hersées sur une quinzaine de centimètres afin d'obtenir le même état de surface sur toutes les parcelles. L'état de la surface du sol peut influencer le ruissellement, l'érosion et l'infiltration et il était donc important de minimiser les différences d'état de surface entre les parcelles.

SEMIS DU MAÏS: Une fertilisation inorganique - 150 kg/ha de 0-20-20, soit 30 kg/ha de P_2O_5 et de K_2O - était toujours épandue lors du semis du maïs.

TRAITEMENT PHYTOSANITAIRE: La rampe utilisée pour appliquer les herbicides couvrait la largeur de la parcelle, de telle sorte qu'un seul passage suffisait pour traiter la parcelle en entier. Les herbicides étaient appliquées sur toute la surface de la parcelle.

RÉCOLTE ET RENDEMENT: Pour chaque parcelle, le rendement était déterminé à partir du maïs situé au centre de la parcelle (les 5 m centraux des deux rangs du milieu) pour éviter des «effets de bordure».

A.3.2 Saison de culture de 1992

Les formulations commerciales appliquées le 11 juin étaient l'Aatrex, qui contient 480 g/L d'atrazine, et le Bladex, qui contient 480 g/L de cyanazine. L'Aatrex a été pulvérisé au taux de 2.8 L/ha et le Bladex, au taux de 4.5 L/ha.

A.3.3 Saison de culture de 1993

MAI 1993: Le hersage a été effectué sur un environ 15 cm de profondeur.

OCTOBRE 1993: Le 6 octobre, le maïs a été récolté et le rendement de chacune des parcelles a été déterminé (ces rendements sont présentés à l'annexe C). Les parcelles 8, 13, 14, 15 et 17 présentent de faibles rendements comparativement aux autres parcelles. Cela pourrait être expliqué - du moins en partie - par un effet néfaste des herbicides sur le maïs, les herbicides ayant été appliqués vers la fin de la période

d'application recommandée par le Conseil des Productions Végétales du Québec (CPVQ). Pour l'application en postlevée, la directive du CPVQ est d'appliquer le Primextra avant que le maïs n'ait trois feuilles [CPVQ, 1993].

A.4 Suivi des herbicides dans la partie supérieure du sol

A.4.1 Fréquence d'échantillonnage des parcelles

La première campagne d'échantillonnage a été effectuée dès le jour 1 afin d'obtenir une bonne estimation de la quantité d'herbicides initialement présente sur chacune des parcelles (une première campagne au jour 0 n'a pas été retenue car il y a une forte concentration d'herbicides dans l'air le jour même de l'application).

Étant donné que Q , la quantité d'herbicide persistant dans le sol au jour J , peut généralement être estimée par une loi exponentielle décroissante du premier ordre (du type $Q=Q_0.e^{-\lambda J}$ où Q_0 est la quantité initiale d'herbicide dans le sol et λ est une constante), une caractérisation adéquate de la persistance des herbicides ne pouvait être réalisée qu'en procédant à des campagnes d'échantillonnage rapprochées en début d'étude, puis de plus en plus espacées dans le temps par la suite. En effet, cette décroissance exponentielle implique que la quantité d'herbicides dans le sol décroît rapidement immédiatement après l'application, puis de plus en plus lentement par la suite, d'où l'importance de procéder à des campagnes d'échantillonnage rapprochées en début d'étude pour bien caractériser la disparition des herbicides. La série de dates de campagne choisie - jours 1, 3, 6, 14, 27, 47 et 73 - répondait à ce critère et était, *a priori*, appropriée. Cette série de dates était de plus adéquate pour l'étude de la migration des herbicides dans le sol. En effet, les campagnes des jours 1, 27, 47 et 73 couvraient bien la durée de l'étude et étaient presque également espacées dans le temps, ce qui devait permettre une évaluation correcte de la migration des composés dans le sol.

A.4.2 Strates de sol étudiées

Le choix de trois strates de sol, 0-10 cm, 10-20 cm et 20-30 cm, était un compromis entre une "discrétisation" fine (strates minces) et une "discrétisation" grossière (strates épaisses) de la partie du sol étudiée (profondeur 0-30 cm). Une discrétisation fine aurait permis d'établir avec détail la distribution verticale des herbicides dans le sol mais aurait été onéreuse, alors qu'une discrétisation grossière n'aurait pas permis d'établir une distribution verticale acceptable des herbicides dans le sol.

A.4.3 Échantillonnage des parcelles

Échantillonnage de la strate 0-10 cm

La stratégie d'échantillonnage qui a été retenue pour la strate 0-10 cm de chacune des parcelles est la suivante (se référer à la figure A.2):

- 1) Le centre de la parcelle est défini comme étant la parcelle moins une bordure de 50 cm pour les côtés les plus longs de la parcelle et de 60 cm pour les côtés les plus courts (le centre de la parcelle est donc de 2.0 m x 8.8 m).
- 2) Le centre de la parcelle est divisé en quatre sous-parcelles de 2.0 m x 2.2 m et chacune des sous-parcelles est divisée en 440 carrés de 0.1 m x 0.1 m.
- 3) Lors de chacune des campagnes d'échantillonnage, un carré est tiré au hasard dans chacune des sous-parcelles (un carré donné ne pouvant cependant pas être tiré plus d'une fois). Un sous-échantillon de sol est prélevé sur chacun des quatre carrés tirés au hasard et les quatre sous-échantillons sont par la suite homogénéisés afin de former un échantillon de sol représentatif de la strate 0-10 cm de la parcelle.

La stratégie d'échantillonnage retenue pour la strate 0-10 cm a été jugée adéquate pour les trois raisons suivantes:

- 1) Le prélèvement de sous-échantillons de sol au seul centre de la parcelle minimisait les risques de prélever des sous-échantillons altérés par des "effets de bordure". En effet, en bordure de la parcelle, la disparition et la migration des herbicides dans le sol auraient pu être affectées par divers artefacts; par exemple, l'activité microbiologique du sol - et donc la cinétique de biodégradation des herbicides - aurait pu y être différente du fait que le sol et les plants situés en bordure de la parcelle sont davantage exposés au soleil et au vent que ceux situés au centre de la parcelle. Le prélèvement de sous-échantillons de sol provenant de la bordure de la parcelle

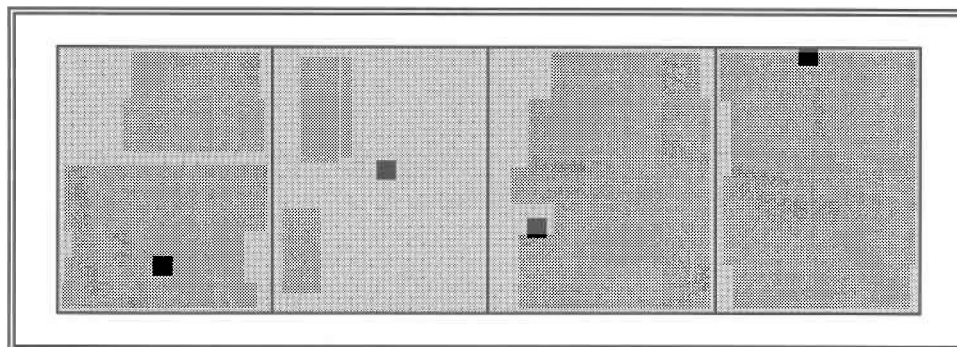


Figure A.2: Illustration de la stratégie d'échantillonnage utilisée pour la strate 0-10 cm d'une parcelle. Le centre de parcelle (en gris) est divisé en quatre sous-parcelles qui contiennent chacune 440 carrés (quelques uns sont représentés en noir).

était donc indésirable parce que: 1) le sol en bordure pourrait avoir été affecté non seulement par les facteurs étudiés (travail du sol, fertilisation et pente) mais également par des facteurs propres à la bordure de la parcelle; et 2) le plan d'expérience ne permettait pas de distinguer ces "effets de bordure" de l'effet des facteurs étudiés.

- 2) La division du centre de la parcelle en quatre sous-parcelles et le prélèvement aléatoire d'un sous-échantillon de sol dans chacune de ces sous-parcelles maximisait les chances de constituer un échantillon de sol représentatif de la parcelle. En effet, les vitesses de disparition et de migration des herbicides dépendent des propriétés physiques, chimiques et biologiques du sol, et ces propriétés étaient susceptibles de varier même au centre de la parcelle, du fait de l'hétérogénéité intrinsèque du sol et de la non-uniformité - à l'échelle du décimètre - du travail du sol et de la fertilisation effectués sur la parcelle. De plus, la quantité d'herbicides appliquée par dm^2 de surface était également susceptible de varier à la suite, par exemple, de variations de vitesse momentanées de la rampe d'épandage lors de l'application des herbicides. Ainsi, la constitution d'un échantillon de sol représentatif du centre de la parcelle rendait nécessaire le prélèvement aléatoire de plusieurs sous-échantillons de sol (quatre, dans ce cas-ci). Il est à noter, cependant, que le prélèvement des quatre sous-échantillons n'a pas été complètement randomisé pour la raison suivante. Si le prélèvement des quatre sous-échantillons avait été entièrement randomisé (tirage de quatre carrés au hasard, sans soucis de leur provenance), il aurait été possible que, pour une campagne d'échantillonnage donnée, les quatre sous-échantillons

proviennent de la même sous-parcelle. Or, les parcelles étaient toutes inclinées et l'apport d'eau de ruissellement et de sédiments en un point donné d'une parcelle était possiblement proportionnel à la distance entre ce point et le haut de la parcelle. Ceci signifie qu'un échantillon de sol constitué de quatre sous-échantillons provenant de la même sous-parcelle n'aurait peut-être pas permis une bonne estimation de la concentration moyenne d'herbicides dans le centre de la parcelle. C'est donc dans le but d'éliminer ce biais potentiel que le centre de la parcelle a été divisé, dans le sens de la pente, en quatre sous-parcelles d'aires identiques et qu'un sous-échantillon a été prélevé au hasard dans chacune de ces sous-parcelles.

- 3) Le fait de procéder au tirage au hasard des quatre carrés lors de *chacune* des campagnes d'échantillonnage éliminait les risques que l'échantillon de sol de la parcelle soit biaisé. En effet, si les sous-échantillons d'une parcelle avaient toujours été prélevés aux mêmes endroits, la situation suivante serait devenue possible. Sur la parcelle X, les herbicides n'ont pas été uniformément appliqués. Lors de la première campagne d'échantillonnage, la concentration en herbicides de l'échantillon de sol de cette parcelle est, par hasard, supérieure à la concentration moyenne du sol de cette parcelle - la concentration de l'échantillon représente donc, pour cette campagne, une mauvaise estimation de la concentration moyenne de la parcelle. Le taux de disparition des herbicides peut ne pas varier beaucoup à l'intérieur de la parcelle X de sorte que, lors des campagnes suivantes, la concentration de l'échantillon de sol de cette parcelle est *systématiquement* supérieure à la concentration moyenne de cette parcelle. Un tel biais peut potentiellement fausser les conclusions des tests statistiques et est donc fortement indésirable. Si les prélèvements sont effectués d'une manière aléatoire lors de chacune des campagnes, ce type de biais est improbable.

Échantillonnage des strates 10-20 cm et 20-30 cm

La stratégie d'échantillonnage qui a été retenue pour les strates 10-20 cm et 20-30 cm de chacune des parcelles est identique à celle retenue pour la strate 0-10 cm, à une exception près: pour une sous-parcelle donnée, le sous-échantillon de sol de la strate 10-20 cm et celui de la strate 20-30 cm étaient toujours prélevés au même endroit que le sous-échantillon de la strate 0-10 cm. Pour une parcelle et une campagne d'échantillonnage données, le tirage des quatre carrés de 1 dm² où devait être effectué le prélèvement des sous-échantillons n'était donc effectué qu'une seule fois, les mêmes carrés étant utilisés

pour toutes les strates. Cette stratégie d'échantillonnage a été jugée adéquate pour deux raisons. La première est d'ordre théorique: étant donné que les propriétés du sol varient à l'intérieur même d'une parcelle, le fait de prélever les sous-échantillons des strates 10-20 cm et 20-30 cm aux mêmes endroits que ceux de la strate 0-10 cm permettait d'obtenir des profils de concentration (concentrations en composés en fonction de la profondeur) plus cohérents. La deuxième raison est d'ordre pratique: le prélèvement des sous-échantillons des différentes strates aux mêmes emplacements requérait moins de temps et permettait d'échantillonner chacune des strates avec plus de précision et avec une meilleure reproductibilité.

Protocole pour le prélèvement des échantillons de sol d'une parcelle

- 1) Les quatre sous-échantillons de sol de la strate 0-10 cm étaient prélevés. La sonde, de 30 cm de long et de 18 mm de diamètre interne, était enfoncée de 10 cm dans le sol du premier carré choisi au hasard, tournée de manière à détacher la carotte de sol, puis retirée, le sol contenu dans la sonde étant alors mis dans un sac en plastique. On procédait de même pour les autres carrés choisis au hasard, les carottes de sol étant chaque fois mises dans le même sac de plastique. Le sac était par la suite fermé hermétiquement, le contenu du sac constituant l'échantillon de sol pour la strate 0-10 cm.
- 2) Aux dates requises, les quatre sous-échantillons de sol de la strate 10-20 cm étaient prélevés. La sonde était introduite dans le premier trou créé à l'étape précédente, enfoncée de 10 cm supplémentaire dans le sol, tournée de manière à détacher la carotte de sol, puis retirée, le sol contenu dans la sonde étant mis dans un sac en plastique. On procédait de même pour les autres trous créés pour le prélèvement de la strate 0-10 cm, les carottes de sol étant chaque fois mises dans le même sac de plastique. Le sac était par la suite fermé hermétiquement, le contenu du sac constituant l'échantillon de sol pour la strate 10-20 cm.
- 3) Aux dates requises, les quatre sous-échantillons de sol de la strate 20-30 cm étaient prélevés de la même façon que ceux de la strate 20-30 cm, mais en enfonçant cette fois-ci la sonde dans le sol jusqu'à une profondeur de 30 cm dans le sol.

La sonde était toujours enfoncée verticalement. Elle était essuyée entre chaque strate et utilisée de manière à ce qu'il n'y ait pas d'effondrement des parois du trou et de

contamination subséquente de la carotte de la strate inférieure. Afin de minimiser l'impact des trous créés par le prélèvement des échantillons sur les phénomènes étudiés, ces trous étaient comblés le jour même à l'aide de carottes de sol prélevées juste en haut de la limite supérieure de la parcelle, les activités agronomiques (culture du maïs, travail du sol, etc.) effectuées pour la parcelle se continuant toujours sur quelques mètres après cette limite supérieure.

A.5 Dosage des herbicides dans le sol

A.5.1 Pré-traitement de l'échantillon de sol

Dans les heures suivant le prélèvement des échantillons, chaque échantillon de sol a été homogénéisé dans une assiette d'aluminium à l'aide d'une fourchette métallique, puis séparé en deux sous-échantillons: le sous-échantillon A (environ 50 g) et le sous-échantillon B (approximativement 200 g).

Afin que le contenu en eau du sol puisse être déterminé, le sous-échantillon A a été rapidement pesé (à l'intérieur d'un quart d'heure). Puis, il a été séché à l'étuve à 105°C pendant un minimum de 12 h et repesé dès sa sortie de l'étuve. Le contenu en eau du sol est égal à la masse d'eau présente dans le sol divisée par la masse du sol sec.

Le sous-échantillon B a été séché à l'air libre quelques heures (au maximum 48 h), afin qu'il puisse être tamisé sans difficulté. Puis, il a été broyé à l'aide d'un mortier et d'un pilon en céramique, tamisé avec un tamis métallique à mailles de 2 mm et homogénéisé de nouveau. Ensuite, approximativement 50 g ont été placés dans un sac en plastique complètement imperméable à l'eau qui a été aussitôt scellé et entreposé à -20°C. Le reste du sous-échantillon B a été immédiatement pesé; puis, il a été séché à l'étuve à 105°C pendant un minimum de 12 h et repesé dès sa sortie de l'étuve, afin que le contenu en eau du sol mis dans le sac soit connu.

Le matériel utilisé pour contenir ou manipuler le sol était toujours exempt de contamination: soit qu'il n'avait jamais été utilisé (sacs), soit que les particules de sol avaient été enlevées lors d'un nettoyage à l'eau et à la brosse.

A.5.2 Extraction du sol

La méthode utilisée pour extraire le métolachlore, l'atrazine, le DIA et le DEA du sol était celle retenue par Huang et Pignatello [1990]. Elle consistait à extraire le sol à l'aide d'une solution de méthanol et d'eau (80+20) durant 4 h à 75°C et avec une forte agitation. Cette méthode a été choisie pour son efficacité à extraire le métolachlore et l'atrazine d'échantillons de sol "âgés", c'est-à-dire prélevés plusieurs mois après l'application des herbicides.

Généralement, le métolachlore et l'atrazine sont extraits du sol par agitation à la température de la pièce avec du méthanol, de l'acétonitrile ou du dichlorométhane pendant 2-24 h [Ramsteiner *et al.*, 1974; Carey *et al.*, 1976; Cotterill, 1980; Apostolides *et al.*, 1982; van Rensburg, 1985; Ferris et Haigh, 1987; Huang, 1989], ou par sonification avec une solution d'acétone et d'hexane [Lopez-Avila *et al.*, 1985]. McGlamery *et al.* [1967] ont trouvé que, pour des échantillons de sol fortifiés en atrazine (c'est-à-dire auxquels une quantité connue d'atrazine a été ajoutée), une récupération optimale était obtenue par une extraction au Soxhlet de 2 h avec du méthanol ou du chloroforme. Xu *et al.* [1986] ont utilisé une extraction au Soxhlet de 24 h avec du méthanol. Même des conditions très douces, telle une agitation de 2 h avec une solution méthanol-eau (90+10), permettent des récupérations satisfaisantes du métolachlore et de l'atrazine d'échantillons fortifiés en ces herbicides. Cependant, Huang et Pignatello [1990] ont démontré que, pour des échantillons de sol "âgés", leur méthode au solvant chaud extrait plus efficacement le métolachlore et l'atrazine du sol que les méthodes faisant appel à des extractions à la température de la pièce ou au Soxhlet. Lors de leurs essais sur deux sols différents, seulement 55% à 62% des quantités extraites à 75°C ont été récupérées lors d'une extraction par agitation de 2 h à 21°C, et un prolongement de l'agitation de 2 h à 24 h n'a conduit qu'à une faible augmentation des quantités récupérées. Par ailleurs, l'extraction des échantillons au Soxhlet n'a permis de récupérer que de 56% à 77% des quantités extraites à 75°C. Les deux sols utilisés lors de cette étude étaient différents quant à leur composition et avaient reçu leur dernière application d'herbicides 8 à 15 mois avant leur prélèvement. Selon Huang et Pignatello [1990], la méthode au solvant chaud serait plus efficace parce qu'elle permettrait une meilleure extraction des "résidus liés" de métolachlore et d'atrazine, discutés à la section 2.3 de la revue de littérature. D'autre part, Huang et Pignatello [1990] ont vérifié que la dégradation (par hydrolyse ou autres réactions) du métolachlore et de l'atrazine lors de l'extraction de 4 h à 75°C était négligeable (inférieure à 1%).

Chacun des échantillons de sol a été extrait selon le protocole qui suit. Exception faite des quantités impliquées qui sont différentes, il est identique à celui de Huang et Pignatello [1990]. L'échantillon de sol entreposé à -20°C est dégelé. Une masse équivalant à 15 g de sol sec est mise dans une bouteille de verre de 120 mL munie d'un couvercle vissant dont la face interne est en Téflon. Le contenu en eau du sol est ensuite amené à 1.00 (de manière à ce qu'il y ait 15.0 mL d'eau dans la bouteille), puis 50.0 mL de méthanol sont ajoutés dans la bouteille afin d'obtenir une solution comprenant 77% de méthanol et 23% d'eau. La bouteille est scellée, fixée dans un agitateur-incubateur, puis agitée durant 4h à 300 rpm et à 75°C.

Après l'extraction, l'échantillon est laissé à refroidir et à décanter, puis le surnageant est filtré sur une membrane de 0.45 µm à l'aide d'une seringue Autovial de Whatman (seringue en polypropylène à utilisation unique munie d'un préfiltre en micro-fibre de verre et d'une membrane en nylon-66). Un volume de 50.0 mL de filtrat est recueilli dans une fiole jaugée en verre de 50 mL qui est par la suite scellée et entreposée à 4°C.

Les 16 échantillons de sol provenant de la même strate et prélevés le même jour, ainsi que les quatre échantillons de contrôle de la qualité ajoutés à ce groupe de 16 échantillons, étaient toujours extraits ensemble, la capacité de l'agitateur-incubateur étant de 40 bouteilles (soit deux groupes de 20 échantillons). Entre chaque utilisation, le matériel était nettoyé (essuyé ou lavé à l'eau et aux solvants organiques, au besoin), de manière à ce qu'il soit exempt de contamination. Les solvants utilisés étaient de qualité "pesticide".

A.5.3 Concentration de l'extrait

L'étape qui suit l'extraction du sol est la concentration de l'extrait par un facteur F approximativement égal à 100. Cette étape, qui est importante du fait qu'elle rend possible la mesure de plus faibles concentrations d'herbicides, a été effectuée conformément au protocole suivant.

Dans un premier temps: 1) les 50 mL d'extrait filtrés à l'étape précédente, ainsi que 400 mL d'eau salée (325 mL d'eau + 75 mL d'eau saturée en chlorure de sodium), sont transvasés dans une ampoule à décanter en verre de 500 mL; et 2) la solution aqueuse ainsi formée est extraite avec trois portions de 25 mL de dichlorométhane. Lors de cette

extraction liquide/liquide, les composés peu polaires tels les composés étudiés (métolachlore, atrazine, DEA et DIA) sont transférés dans la phase organique (dichlorométhane), tandis que les composés polaires demeurent dans la phase aqueuse. Le but de cette étape est d'éliminer de l'extrait des composés polaires inintéressants, qui pourraient interférer lors du dosage par chromatographie capillaire.

Dans un deuxième temps, on procède à la concentration proprement dite. Le volume de la solution de dichlorométhane est réduit de 75 mL à environ 5 mL par évaporation sous la hotte, dans un bécher en verre. La solution est séchée à l'aide d'un peu de sulfate de sodium, puis est filtrée dans un vial conique en verre de 10 mL, à l'aide d'un entonnoir Hirsh en porcelaine et d'un filtre en fibre de verre (934 AH, Whatman). Le bécher est ensuite rincé avec quelques millilitres de dichlorométhane, et la solution de rinçage est filtrée et ajoutée à l'extrait concentré. Finalement, le volume de la solution de dichlorométhane est réduit à 0.1-0.3 mL par évaporation sous jet d'azote.

Dans un troisième et dernier temps, le volume final exact de la solution de dichlorométhane est déterminé et une quantité connue d'ametryne - un composé similaire à l'atrazine et utilisé comme étalon d'injection lors du dosage - est ajoutée à l'extrait concentré. Ceci est accompli de la manière suivante. Le vial scellé ainsi que son contenu sont pesés (le vial vide et son bouchon ont été préalablement pesés). Le vial est ouvert; rapidement, 100 μ L d'une solution contenant 2 ng d'ametryne par μ L de dichlorométhane, puis 100 μ L de l'extrait concentré, sont transvasés dans un tube en verre de 250 μ L à l'aide d'une micropipette Micro-Pettor de SMI (micropipette munie d'un capillaire de verre à utilisation unique et dont la précision est de l'ordre du μ L). Immédiatement, le vial est scellé et le tube est mis dans un microvial de 2 mL qui est lui aussi scellé. Ensuite, le vial et son contenu sont repesés et le microvial est entreposé à -40°C. Le volume final de la solution de dichlorométhane après la concentration est égal à $100 \mu\text{L} \cdot P_{\text{final}} / P_{100 \mu\text{L}}$, où P_{final} est le poids final de la solution après concentration et $P_{100 \mu\text{L}}$ est le poids de 100 μ L de solution.

Entre chaque utilisation, le matériel était nettoyé à l'eau et aux solvants organiques de manière à ce qu'il soit exempt de contamination; les solvants utilisés étaient de qualité "pesticide". L'étape de concentration de l'extrait était similaire à celle de Huang et Pignatello [1990] car ces auteurs procédaient également à un transfert des herbicides

dans une solution de dichlorométhane et à une concentration subséquente de cette dernière par évaporation.

A.5.4 Dosage des extraits concentrés

Le matériel et la méthode utilisés pour le dosage sont décrits à la section 3.5. Les conditions d'opération du chromatographe sont résumées au tableau A.3.

La confirmation du métolachlore et de l'atrazine était effectuée selon l'algorithme suivant: si la concentration déterminée à l'aide de la colonne de confirmation (colonne DB1701) et celle déterminée à l'aide de la colonne primaire (colonne DB5) concordait à 20% près, la moyenne des deux concentrations était retenue; sinon, on concluait qu'il y avait eu présence de composés interférents sur la colonne où la concentration la plus élevée avait été mesurée et la concentration la plus faible était alors retenue. Quant à la confirmation du DEA et du DIA, elle n'était que partielle car ces composés n'étaient pas séparés par la DB1701 et étaient donc élués simultanément, au temps $t_{\text{DEA\&DIA}}$. Elle consistait principalement à vérifier s'il y avait, pour la DB1701, détection d'un pic à $t_{\text{DEA\&DIA}}$. Si c'était le cas, les concentrations de DEA et de DIA mesurées à l'aide de la DB5 étaient retenues. Autrement, on concluait que ce qui avait été identifié comme étant du DEA et/ou du DIA sur la DB5 était plutôt un autre composé possédant le même temps d'élution sur cette colonne (c'est-à-dire une substance interférente) et qu'en fait, ni le DEA ni le DIA n'étaient présents dans l'extrait en concentration détectable.

Tableau A.3: Conditions d'opération du chromatographe pour le dosage des extraits concentrés.

Gaz porteur: hélium.

Volume injecté: 2 μL (splitless).

Vitesse d'injection: 2 $\mu\text{L}/\text{sec}$.

Programmation de température pour l'injecteur:

120°C, 0.02 min; 150°C/min, jusqu'à 280°C; 280°C, 5 min.

Programmation de température pour les colonnes:

80°C, 1.50 min; 50°C/min, jusqu'à 150°C; 1°C/min, jusqu'à 160°C;
6°C/min, jusqu'à 225°C; 50°C/min, jusqu'à 280°C; 280°C, 5 min.

Température des détecteurs: 300°C.

A.5.5 Calcul de la concentration en composés

$C_{\text{sol}}(i)$, la concentration de i (où i = métolachlore, atrazine, DEA ou DIA) dans l'échantillon de sol en ng par g de sol sec, est:

$$C_{\text{sol}}(i) = [C_{\text{MeOH+eau}}(i) * 65 \text{ mL de solution méthanol-eau}] / [15 \text{ g de sol sec}]$$

où $C_{\text{MeOH+eau}}(i)$ est la concentration de i dans la solution méthanol-eau (77+23) ayant extrait le sol, cette concentration étant exprimée en ng par mL.

La concentration $C_{\text{MeOH+eau}}(i)$ est quant à elle obtenue par l'équation suivante:

$$C_{\text{MeOH+eau}}(i) = [F * C_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}(i) - a(i)] / b(i)$$

où $C_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}(i)$ est la concentration de i dans la solution de dichlorométhane dosée au chromatographe, cette concentration étant exprimée en ng par mL;

F est un facteur dû à la concentration de l'extrait; F est égal au volume final de l'extrait concentré divisé par 50 mL, le volume de la solution méthanol-eau d'extraction ayant subi l'étape de concentration.

$a(i)$ et $b(i)$ sont des facteurs de correction pour les pertes encourues lors de l'étape de concentration de l'extrait.

Les facteurs de correction $a(i)$ et $b(i)$, dont les valeurs sont présentées au tableau A.4, sont utilisés pour tenir compte des pertes en composés encourues lors de l'étape de concentration. Pour chacun des quatre composés étudiés, l'étape de concentration a en effet entraîné une perte fixe, définie et spécifique, qui est linéairement reliée à la concentration de ce composé dans la solution méthanol-eau d'extraction.

Essentiellement, cette perte est due à la répartition, en rapport fixe, du composé entre la phase aqueuse et le dichlorométhane lors de l'extraction liquide/liquide. Dans le cas du métolachlore, de l'atrazine et du DEA, des corrections pour cette perte ont pu être apportées avec succès, tel que le démontrent les mesures de contrôle de la qualité. Dans le cas du DIA, cependant, les mesures de contrôle de la qualité démontrent que la perte n'était pas reproductible, peut-être à cause de la faible solubilité du DIA dans le dichlorométhane (cette faible solubilité se traduit par un facteur de correction $b[\text{DIA}]$ très faible, de 0.11). On doit souligner que l'extraction liquide/liquide de la solution méthanol-eau est le

Tableau A.4: Facteurs de correction pour le métolachlore, l'atrazine, le DEA et le DIA: valeurs des facteurs (a et b), intervalle de confiance de 95% des facteurs (i.c. de a et de b) et R^2 de la régression linéaire pondérée de la concentration dosée sur la concentration réelle.

i (composé)	a(i) (ng/mL)	i.c. de a(i) (ng/mL)	b(i)	i.c. de b(i)	R^2
métolachlore	0.05	[0.00, 0.10]	0.36	[0.34, 0.37]	0.986
atrazine	0.04	[-0.01, 0.08]	0.38	[0.37, 0.40]	0.987
DEA	-0.01	[-0.13, 0.12]	0.26	[0.25, 0.28]	0.979
DIA	1.01	[0.78, 1.24]	0.11	[0.10, 0.12]	0.954

le point faible du protocole analytique utilisé pour doser les herbicides. Dans l'éventualité d'une utilisation future de ce protocole, il serait approprié de remplacer l'extraction liquide/liquide par une autre étape de "clean-up" (étape servant à éliminer de l'échantillon des composés inintéressants pouvant interférer lors du dosage). Par exemple, l'extraction liquide/liquide pourrait être remplacée par une extraction solide/liquide, qui pourrait entraîner de plus faibles pertes. Une autre solution serait d'utiliser du métolachlore et de l'atrazine radioactifs comme étalons d'extraction, et d'apporter des corrections aux concentrations mesurées à partir des pourcentages de récupération obtenus pour ces étalon d'extraction (c'est d'ailleurs ce qu'ont fait Huang et Pignatello [1990]). Toutefois, cette alternative est très onéreuse à cause du coût des produits radioactifs. De plus, elle nécessite un chromatographe équipé d'un spectromètre de masse (GC-MS) pour l'analyse des étalons d'extraction.

Afin de pouvoir déterminer la concentration de chacun des composés dans la solution méthanol-eau (77+23) d'extraction, les facteurs de correction a(i) et b(i) ont été établis de la manière suivante:

- 1) 48 solutions méthanol-eau de concentrations connues en métolachlore, atrazine, DEA et DIA ont été préparées, puis concentrées et dosées selon les protocoles des sections A.5.3 et A.5.4. Ces solutions-étalons, qui étaient identiques aux solutions méthanol-eau d'extraction quant à leur contenu en méthanol et en eau, avaient été divisées en six groupes de huit solutions (groupes 1 à 6): les huit solutions du groupe 1 contenaient ~0.3 ng de chacun des composés par mL, celles des groupes 2 à 6

contenaient respectivement ~0.9, ~5, ~24, ~90 et ~360 ng de chacun des composés par mL (les concentrations exactes sont présentées au tableau A.5). Le domaine de concentrations couvert par les six groupes était adéquat car la plus petite des concentrations, 0.3 µg/mL, était légèrement inférieure au seuil de détection estimé *a priori*, et la plus grande des concentrations, 360 µg/mL, était près de la concentration maximale attendue. En supposant un transfert intégral des composés du sol vers la solution d'extraction, 0.3 µg/mL et 360 µg/mL correspondent à des concentrations dans le sol de ~1 µg/kg et ~1500 µg/kg respectivement (se référer au tableau A.5 pour les concentrations exactes). Afin que les résultats soient représentatifs, les solutions-étalons ont été insérées parmi les extraits de sol et traitées simultanément, trois solutions de concentrations différentes - provenant alternativement des groupes impairs (1, 3 et 5) et des groupes pairs (2, 4 et 6) - étant ajoutées à chaque groupe de 16 échantillons échantillonnés le même jour et à la même profondeur. Les résultats des dosages pour les 48 solutions-étalons sont présentés à l'annexe C.

- 2) La relation entre $F \cdot C_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}(i)$ (c'est-à-dire la concentration en i de la solution méthanol-eau calculée à partir du dosage) et $C_{\text{MeOH+eau}}(i)$ (c'est-à-dire la concentration réelle de la solution méthanol-eau en i) a été établie de la manière suivante. Dans un premier temps, le seuil de détection de chacun des composés dans la solution méthanol-eau, c'est-à-dire la concentration à partir de laquelle le composé est **toujours** détecté lors du dosage, a été directement évalué. Puis, seuls les groupes de solutions-étalons dont la concentration en i était supérieure ou égale au seuil de détection pour le composé i ont été retenus pour la détermination subséquente des facteurs de correction $a(i)$ et $b(i)$. Le seuil de détection du composé i constitue par conséquent la limite inférieure du domaine de concentrations où les facteurs de correction $a(i)$ et $b(i)$ sont valides. Le seuil de détection dans la solution méthanol-eau était de 1 ng/mL pour le métolachlore, l'atrazine et le DIA, et de 4 ng/mL pour le DEA (tableau A.5). Dans un deuxième temps, les résultats pour chaque groupe de solutions retenu ont été testés à l'aide du test Dixon (seuil de 0.05) pour la présence de valeurs aberrantes et ces dernières furent rejetées (nombre de valeurs rejetées: 2 sur 40 pour le métolachlore et l'atrazine, 3 sur 32 pour le DEA, et 3 sur 40 pour le DIA). Dans un troisième et dernier temps, les résultats non rejetés ont été utilisés pour réaliser une régression linéaire pondérée par $1/s$ de $F \cdot C_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}(i)$ (concentration dosée en variable dépendante) sur $C_{\text{MeOH+eau}}(i)$ (concentration réelle en variable indépendante) pour chacun des

Tableau A.5: Concentrations en métolachlore, atrazine, DEA et DIA des six groupes de solutions ayant servi à la détermination des facteurs de corrections (en ng/mL) et concentrations équivalentes dans le sol^a (en µg/kg).

Groupe	Métolachlore		Atrazine		DEA		DIA	
	(ng/ml)	(µg/kg)	(ng/ml)	(µg/kg)	(ng/ml)	(µg/kg)	(ng/ml)	(µg/kg)
1	0.3 ^b	1 ^b	0.2 ^b	1 ^b	0.2 ^b	1 ^b	0.2 ^b	1 ^b
2	1.1 ^c	5 ^c	0.8 ^c	3 ^c	0.8 ^b	3 ^b	0.8 ^c	3 ^c
3	5.4	23	4.1	18	4.1 ^c	18 ^c	4.1	18
4	27	117	21	89	20	88	20	88
5	109	471	82	358	82	354	81	353
6	408	1768	309	1340	306	1327	305	1323

^a En supposant un transfert intégral, du sol vers la solution d'extraction, des composés.

^b Composé jamais ou pas toujours détecté à cette concentration.

^c Concentration retenue comme estimation valable du seuil de détection.

composés. La pondération par $1/s$ était nécessaire du fait de la proportionnalité entre l'écart type s de l'erreur sur $F \cdot C_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}(i)$ et $C_{\text{MeOH+eau}}(i)$. Le modèle de la régression était $y = a + bx$, les paramètres a et b étant ici respectivement égaux à $a(i)$ et $b(i)$. Les résultats des régressions (valeurs et intervalles de confiance de $a(i)$ et $b(i)$, R^2) sont présentés au tableau A.4. Les données des régressions ainsi que les régressions sont présentées graphiquement à la section C.5 de l'annexe C. Pour chacun des quatre composés, la relation entre $F \cdot C_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}(i)$ et $C_{\text{meOH+eau}}(i)$ était fortement linéaire et peu variable, tel que l'indiquent les R^2 qui sont tous supérieurs à 0.95.

A.5.6 Domaine d'application du protocole de dosage

Pour le composé i , le protocole de dosage était applicable à l'intérieur du domaine de concentration où étaient valides les facteurs de correction $a(i)$ et $b(i)$, ce domaine étant délimité par une borne inférieure, $Bi(i)$, et une borne supérieure, $Bs(i)$. En termes de concentration "mesurée" d'un composé dans le sol (c'est-à-dire déterminée conformément aux protocoles des sections précédentes), les domaines d'application pour les composés étudiés étaient les suivants (tableau A.5): de 5 µg/kg à 1768 µg/kg pour le métolachlore, de 3 µg/kg à 1340 µg/kg pour l'atrazine, de 18 µg/kg à 1327 µg/kg pour le DEA, et de 3 µg/kg à 1323 µg/kg pour le DIA.

Lorsque le composé i est détecté et que sa concentration mesurée dans le sol est inférieure à $Bi(i)$, la quantification de ce composé doit être considérée comme étant possiblement erronée. La seule chose qui peut alors être affirmée avec certitude est que la concentration mesurée est inférieure à $Bi(i)$ mais non nulle (ces faibles concentrations sont indiquées comme telles dans les tableaux et les figures). Il est à noter que, de toute manière, de telles concentrations auraient pu ne pas être détectées étant donné que $Bi(i)$ est égale au seuil de détection de i et que, par définition, une concentration inférieure au seuil de détection n'est pas toujours détectée.

Lorsque la concentration mesurée du composé i dans le sol est supérieure à $Bs(i)$, la quantification de ce composé doit être considérée comme étant possiblement erronée, la probabilité et l'importance de l'erreur augmentant avec la concentration mesurée. Seules 11 des 1024 concentrations mesurées étaient supérieures à $1.1 \cdot Bs(i)$ (sept concentrations de métolachlore et quatre d'atrazine). Ces fortes concentrations, observées dans la strate 0-10 cm dans la semaine suivant l'application, sont indiquées comme telles dans les tableaux et les figures. Par ailleurs, il est à noter que la non-validité potentielle de $a(i)$ et de $b(i)$ au delà de $Bs(i)$ ne peut entraîner une mauvaise relation d'ordre de grandeur entre deux concentrations du composé i (c'est-à-dire, par exemple, que $C1_{sol}(i)$ soit supérieure à $C2_{sol}(i)$ alors que ce n'est pas réellement le cas). En effet, si $F1 \cdot C1_{CH_2Cl_2}(i) > F2 \cdot C2_{CH_2Cl_2}(i)$, alors il est toujours vrai que $C1_{sol}(i) > C2_{sol}(i)$ puisque:

$$1) \quad C1_{sol}(i) = [F1 \cdot C1_{CH_2Cl_2}(i) - a(i)] \cdot 65 \text{ mL} / [b(i) \cdot 15 \text{ g}];$$

$$2) \quad C2_{sol}(i) = [F2 \cdot C2_{CH_2Cl_2}(i) - a(i)] \cdot 65 \text{ mL} / [b(i) \cdot 15 \text{ g}];$$

$$3) \quad b(i) > 0, \text{ et donc}$$

$$[F1 \cdot C1_{CH_2Cl_2}(i) - a(i)] \cdot 65 \text{ mL} / [b(i) \cdot 15 \text{ g}] > [F2 \cdot C2_{CH_2Cl_2}(i) - a(i)] \cdot 65 \text{ mL} / [b(i) \cdot 15 \text{ g}],$$

est équivalent à $F1 \cdot C1_{CH_2Cl_2}(i) > F2 \cdot C2_{CH_2Cl_2}(i)$.

Seuil de détection dans le sol

Si l'on définit le seuil de détection d'un composé dans le sol comme étant la plus faible concentration de ce composé dans le sol qui est toujours détectée, il est raisonnable d'estimer cette limite par le biais des seuils de détection dans la solution méthanol-eau. En effet, la méthode d'extraction qui a été utilisée pouvait efficacement extraire le métolachlore et l'atrazine d'échantillons de sol "âgés" de près d'une dizaine de mois [Huang et Pignatello, 1990], et cela avec des pertes négligeables. Or, les échantillons analysés dans le cadre de cette étude étaient "âgés" de moins de trois mois et il est donc

raisonnable de supposer que la quasi-totalité des composés est extraite par la solution méthanol-eau. Ainsi, le seuil de détection dans le sol serait de l'ordre de 5 µg/kg pour le métolachlore, l'atrazine et le DIA, et de 20 µg/kg pour le DEA.

A.5.7 Contrôle de la qualité

La qualité du dosage des échantillons de sol a été vérifiée régulièrement à l'aide de quatre types d'échantillons de contrôle de la qualité, soit des blancs de méthode (BM), des échantillons de contrôle (EC), des échantillons analysés à deux reprises (ED) et des échantillons fortifiés (EF). Pour ce faire, un BM, un EC, un ED et un EF ont, juste avant l'étape d'extraction (A.5.2), été intercalés aléatoirement dans chacun des groupes de 16 échantillons de sol ayant été prélevés le même jour et à la même profondeur. Ces échantillons de contrôle de la qualité ont été traités exactement de la même manière que les autres échantillons de sol. Les différents types d'échantillons de contrôle de la qualité sont décrits ci-après.

BLANC DE MÉTHODE: Les blancs de méthode étaient fabriqués en apportant l'unique modification suivante au protocole: lors de l'étape d'extraction (A.5.2), aucun sol n'était mis dans la bouteille. Les blancs de méthode permettent de vérifier qu'il n'y a pas contamination des échantillons en cours d'analyse.

ÉCHANTILLON DE CONTRÔLE: Les échantillons de contrôle étaient fabriqués en ajoutant des quantités connues de métolachlore, d'atrazine, de DEA et de DIA à 15 g de sol sec non contaminé provenant du site expérimental (une masse importante de sol non contaminé avait été préalablement homogénéisée à cette fin). La quantité de métolachlore ajouté équivalait à une concentration dans le sol de 136 µg/kg; les quantités d'atrazine, de DEA et de DIA ajoutées correspondaient respectivement à des concentrations dans le sol de 103, 102 et 102 µg/kg. Les échantillons de contrôle permettent: 1) de vérifier que la méthode analytique utilisée est sous contrôle; et 2) d'évaluer la justesse et la précision du dosage du composé i pour une concentration qui est du même ordre de grandeur que celles des autres échantillons.

ÉCHANTILLON ANALYSÉ À DEUX REPRISES: Les échantillons analysés à deux reprises étaient obtenus, comme leur nom l'indique, en analysant à deux reprises (15 g de sol sec à deux

reprises) un des échantillons de sol du groupe, cet échantillon étant choisi au hasard. Les échantillons analysés à deux reprises permettent d'évaluer la précision de la méthode de dosage pour tout un domaine de concentration.

ÉCHANTILLON FORTIFIÉ: Les échantillons fortifiés étaient fabriqués en ajoutant des quantités connues de métolachlore, d'atrazine, de DEA et de DIA à un sous-échantillon d'un des échantillons de sol du groupe (l'échantillon à fortifier étant choisi au hasard). La quantité de métolachlore ajoutée équivalait à une augmentation de la concentration dans le sol de 68 µg/kg; les quantités d'atrazine, de DEA et de DIA ajoutées correspondaient respectivement à des augmentations dans le sol de 52, 51 et 51 µg/kg. Les échantillons fortifiés permettent d'évaluer la justesse de la méthode de dosage pour un certain nombre de concentrations.

A.6 Analyses statistiques

Dans la présente section, les abréviations "C", "P" et "T" réfèrent respectivement aux facteurs suivants: champ (champ de 4% de pente ou de 7% de pente), période d'épandage du lisier (automne ou printemps en postlevée) et travail du sol (charrue ou chisel). L'expression "jour J" désigne la date d'une des campagnes d'échantillonnage "post-application" (jour 1, 3, 6, 14, 27, 47 ou 73); l'expression "composé A", le métolachlore, l'atrazine ou le DEA; et l'expression "strate B", une des trois strates étudiées (0-10, 10-20 ou 20-30 cm). Le plan de l'expérience sur lequel sont basées les analyses est présenté à la section 3.1. Les analyses de la variance ont été effectuées à l'aide de la procédure GLM de la version 6.08 du logiciel SAS®.

A.6.1 Analyse de la variance des mesures répétées

Neuf analyses de la variance des mesures répétées ont été réalisées, c'est-à-dire une analyse par combinaison de composé et de strate. Les neuf analyses ont été effectuées indépendamment les unes des autres.

Répétition des mesures de concentration

Puisque des mesures de la concentration des composés ont été effectuées à différents jours, le temps doit être considéré comme un des facteurs de l'expérience pour que les

concentrations des différentes campagnes d'échantillonnage puissent être analysées à partir d'un même modèle. Définissons donc un nouveau facteur pour le plan d'expérience, le facteur "I", qui est l'intervalle de temps en jour entre l'application des herbicides et la mesure de la concentration lors de la campagne d'échantillonnage. Le facteur I possède les modalités suivantes: 1, 3, 6, 14, 27, 47 et 73 jours pour la strate 0-10 cm; 14, 27, 47 et 73 jours pour la strate 10-20 cm; 47 et 73 jours pour la strate 20-30 cm.

Comparativement au plan d'expérience présenté à la section 3.1, le plan d'expérience pour les mesures répétées comporte une unité expérimentale supplémentaire: l'intervalle de temps. En effet, la mesure de la parcelle à différents temps sépare celle-ci, d'une manière conceptuelle, en plusieurs parties (intervalles de temps), chacune de ces parties étant mesurée une fois. Le plan d'expérience pour les mesures répétées comporte donc trois grandeurs d'unité expérimentale: le champ, la parcelle et l'intervalle de temps. Les champs contiennent les blocs de parcelles et chaque parcelle est constituée d'un groupe de n_B intervalles de temps, où n_B est le nombre de campagnes d'échantillonnage réalisées pour la strate B. Une modalité différente du facteur I a été attribuée à chacun des n_B intervalles d'un groupe, l'attribution ne se faisant pas aléatoirement mais en ordre croissant, de la plus petite modalité à la plus grande.

Modèle et hypothèses statistiques

Un modèle statistique décrivant l'expérience est le suivant (le modèle est séparé en parties correspondant aux trois grandeurs d'unités expérimentales):

$$\begin{aligned}
 y_{ijkmn} = & \mu + C_i + b_{j(i)} & \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} & \text{Partie du champ} \\
 & + P_k + T_m + (PT)_{km} + (CP)_{ik} + (CT)_{im} + (CPT)_{ikm} + r_{jkm(i)} & \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} & \text{Partie de la parcelle} \\
 & + I_n + (CI)_{in} + (PI)_{kn} + (TI)_{mn} + (PTI)_{kmn} + (CPI)_{ikn} & \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} & \text{Partie de l'intervalle} \\
 & + (CTI)_{imn} + (CPTI)_{ikmn} + \epsilon_{jkmn(i)} & & \text{de temps}
 \end{aligned}$$

- où:
- C, P, T et I désignent respectivement le champ, la période d'épandage du lisier, le travail primaire du sol et l'intervalle de temps entre l'application des herbicides et l'échantillonnage des parcelles.
 - $b_{j(i)}$ désigne l'effet du $j^{\text{ième}}$ bloc du champ i et constitue l'erreur associée au champ; $r_{jkm(i)}$ désigne l'erreur associée à la parcelle de période k et de travail m située dans le $j^{\text{ième}}$ bloc du champ i ; $\epsilon_{jkmn(i)}$ désigne l'erreur associée au

$n^{ième}$ intervalle de temps de la parcelle de période k et de travail m située dans le $j^{ième}$ bloc du champ i .

- $i = j = k = m = 1, 2$ et $n = 1, 2, \dots, n_B$; n_B étant le nombre de campagnes d'échantillonnage réalisées pour la strate B.

Les deux hypothèses du modèle sont les suivantes. Il est supposé:

- 1) que $b_{j(i)} \sim \text{i.i.d. } N(0, \sigma_b^2)$, $r_{jkm(i)} \sim \text{i.i.d. } N(0, \sigma_r^2)$ et $\epsilon_{jkmn(i)} \sim \text{i.i.d. } N(0, \sigma_e^2)$, la notation " $\sim \text{i.i.d. } N(0, \sigma_x^2)$ " signifiant que les valeurs sont indépendamment et identiquement distribuées selon une loi normale de moyenne zéro et de variance σ_x^2 ;
- 2) que les distributions de ces trois termes d'erreur sont indépendantes.

Analyse de la variance des mesures répétées

La concentration du composé A dans la strate 0-10 cm était manquante pour une des parcelles. Or, pour un composé et une strate donnés, toutes les mesures de concentration relatives à une parcelle devaient exister pour que cette parcelle puisse être comprise dans l'analyse de la variance des mesures répétées [SAS Institute, 1988]. Il y avait donc deux possibilités dans le cas des trois analyses (trois composés) de la strate 0-10 cm. La première possibilité était de retirer de chacune de ces analyses la parcelle pour laquelle la concentration au jour 1 était manquante, la deuxième possibilité étant de retirer le jour 1 de l'analyse. C'est cette deuxième option qui a été retenue puisque le retrait d'une des parcelles aurait laissé sans répétition une des combinaisons des facteurs C, P et T. Les concentrations du jour 1 ont donc été retirées des trois analyses de la variance des mesures répétées de la strate 0-10 cm.

Le logarithme de la concentration, plutôt que la concentration elle-même, a été analysé et ce pour deux raisons. Premièrement, il était connu que la disparition des herbicides en fonction du temps suivait, généralement et approximativement, une loi exponentielle de la forme $C = C_0 e^{-\lambda t}$ (où C est la concentration de l'herbicide dans le sol, t est le temps, et C_0 et λ , sont deux constantes). Pour le métolachlore et l'atrazine, l'application du logarithme à la concentration permettait donc d'obtenir une relation approximativement linéaire (c'est-à-dire $\ln(C) = \ln(C_0) - \lambda t$), ce qui était souhaitable étant donné que le modèle général utilisé pour l'analyse de la variance est un modèle linéaire. Deuxièmement, l'application du logarithme a permis, pour chacune des neuf analyses, d'homogénéiser la variance des erreurs et de satisfaire ainsi à la première des hypothèses du modèle.

Il n'était pas assuré que les tests univariés (tests de F) du facteur I et des interactions impliquant ce facteur soient valides. En effet, lorsque les modalités d'un facteur ne sont pas attribuées aléatoirement (comme c'est le cas pour le facteur I), les probabilités résultant des tests de F impliquant ce facteur ne sont correctes que sous certaines conditions. Plus spécifiquement, les probabilités de ces tests ne sont correctes que lorsque les données analysées remplissent la condition de Huynh-Feldt [SAS Institute, 1988]. À l'aide de SAS, il peut être vérifié que cette condition est remplie en effectuant le test dit "de sphéricité", dont le résultat est une valeur p de probabilité. Lorsque $p \geq 0.05$, on considère que la condition de Huynh-Feldt est remplie et les tests de F peuvent être utilisés. Lorsque $0.05 > p > 0.0001$, les tests de F peuvent être utilisés, à la condition que les degrés de liberté de la statistique du test soient multipliés par l'estimateur de Huynh-Feldt si ce dernier est inférieur à 1. Lorsque $p \leq 0.0001$, les tests de F de l'analyse univariée ne peuvent être utilisés et une analyse multivariée doit être effectuée [*ibid*]. Un test de sphéricité a été effectué pour chacune des analyses de la variance des strates 0-10 cm et 10-20 cm. La valeur de probabilité obtenue était supérieure à 0.05 dans tous les cas sauf pour l'atrazine de la strate 0-10 cm, où elle était de 0.04; dans ce cas cependant, l'estimateur de Huynh-Feldt était supérieur à 1. Par conséquent, ce sont les tests univariés qui ont été effectués pour chacune des analyses des strates 0-10 cm et 10-20 cm. Aucun test de sphéricité n'a été effectué pour les analyses de variance de la strate 20-30 cm car le facteur I ne possédait que deux modalités pour cette strate; dans un tel cas, les tests univariés sont toujours valides et il n'est pas nécessaire (ni possible, en fait) d'effectuer un test de sphéricité [*ibid*]. Par conséquent, ce sont également les tests univariés qui ont été effectués pour chacune des analyses de la variance de la strate 20-30 cm.

Le tableau A.6 présente les degrés de liberté et les espérances des carrés moyens des différentes sources de variation de l'analyse de la variance des mesures répétées. Les tests de F ont été effectués en utilisant les sommes de carrés de type III de SAS avec, comme guide, les espérances du tableau A.6. L'effet du champ n'a pas été testé étant donné que, comme cela a été expliqué à la section 3.1, le terme Erreur(Champ) n'est pas un estimateur valide de la variabilité associée à la pente. Un seuil de signification (α) de 0.05 a été utilisé pour les tests. Ce seuil correspond à la probabilité de commettre une erreur de type I lors d'un test, c'est-à-dire de déclarer que l'effet testé est significatif alors qu'en vérité, il ne l'est pas. Considérons N effets testés. Avec un α de 0.05, on peut

Tableau A.6: Degré(s) de liberté et espérance des carrés moyens des différentes sources de variation correspondant à l'analyse de la variance des mesures répétées du composé A dans la strate B.^a

Source de variation ^b	Degré(s) de liberté	Espérance des carrés moyens
Champ	1	$\sigma_e^2 + n_B \sigma_r^2 + 4n_B \sigma_b^2 + Q1(A, B)$
Erreur(Champ) ^c	2	$\sigma_e^2 + n_B \sigma_r^2 + 4n_B \sigma_b^2$
Période	1	$\sigma_e^2 + n_B \sigma_r^2 + Q2(A, B)$
Travail	1	$\sigma_e^2 + n_B \sigma_r^2 + Q3(A, B)$
Période*Travail	1	$\sigma_e^2 + n_B \sigma_r^2 + Q4(A, B)$
Champ*Période	1	$\sigma_e^2 + n_B \sigma_r^2 + Q5(A, B)$
Champ*Travail	1	$\sigma_e^2 + n_B \sigma_r^2 + Q6(A, B)$
Champ*Période*Travail	1	$\sigma_e^2 + n_B \sigma_r^2 + Q7(A, B)$
Erreur(Parcelle)	6	$\sigma_e^2 + n_B \sigma_r^2$
Intervalle	$n_B - 1$	$\sigma_e^2 + Q8(A, B)$
Champ*Intervalle	$n_B - 1$	$\sigma_e^2 + Q9(A, B)$
Période*Intervalle	$n_B - 1$	$\sigma_e^2 + Q10(A, B)$
Travail*Intervalle	$n_B - 1$	$\sigma_e^2 + Q11(A, B)$
Période*Travail*Intervalle	$n_B - 1$	$\sigma_e^2 + Q12(A, B)$
Champ*Période*Intervalle	$n_B - 1$	$\sigma_e^2 + Q13(A, B)$
Champ*Travail*Intervalle	$n_B - 1$	$\sigma_e^2 + Q14(A, B)$
Champ*Période*Travail*Intervalle	$n_B - 1$	$\sigma_e^2 + Q15(A, B)$
Erreur(Intervalle de temps)	$8(n_B - 1)$	σ_e^2

^a Dans le tableau, n_B est le nombre de campagnes d'échantillonnage effectuées pour la strate B (n_B égale 6 pour la strate 0-10 cm, 4 pour la strate 20-30 cm et 2 pour la strate 20-30 cm). $Q_i(A, B)$ représente le paramètre de non-centralité de la i -ième source de variation pour le composé A et la strate B.

^b P = Période d'épandage du lisier, Travail = Travail primaire du sol et Intervalle = Intervalle de temps entre l'application des herbicides et la campagne d'échantillonnage.

^c Erreur(Champ) n'est pas un estimateur valide de la variabilité associée au champ.

s'attendre à ce qu'approximativement 0.05*N de ces effets soient, en moyenne, *faussement* déclarés significatifs si pas ou peu de ces effets sont *réellement* significatifs. Lors de la réalisation de chacune des neuf analyses de la variance des mesures répétées, 14 effets ont été testés, ce qui fait que, en tout, 126 effets ont été testés. Si peu de ces effets sont *réellement* significatifs, on peut s'attendre à ce qu'approximativement six (0.05*126) de ces effets soient faussement déclarés significatifs. De plus amples renseignements sur l'analyse des mesures répétées sont présentés par Milliken et Johnson [1984].

Comparaisons multiples

Lorsque plus de deux moyennes sont testées à l'aide du test de F, ce dernier indique si les moyennes diffèrent significativement les unes des autres mais n'indique pas quelles

moyennes différent de quelles autres moyennes. Pour ce faire, on doit utiliser une méthode de comparaison multiple, telle que les méthodes de Scheffé, Tukey, Duncan ou Waller-Duncan, pour n'en nommer que quelques-unes. Ces différentes méthodes peuvent être caractérisées d'une part par leur puissance, c'est-à-dire leur capacité à déclarer que des moyennes sont significativement différentes entre elles lorsqu'elles le sont réellement, et d'autre part par leur taux d'erreur de type I, c'est-à-dire leur tendance à déclarer que des moyennes sont significativement différentes alors qu'elles ne le sont pas réellement.

À chaque fois qu'un test de F d'une analyse de variance a indiqué qu'un effet était significatif ou qu'une interaction était significative, les moyennes associées à cet effet ou interaction ont été comparées afin de déterminer quelles moyennes étaient différentes de quelles autres moyennes. Les moyennes ont toujours été comparées par groupe de deux (par paire), une comparaison donnée permettant de comparer entre elles deux moyennes particulières. Toutes les paires de moyennes possibles ont été testées lorsqu'il n'y avait pas de restriction au niveau des comparaisons (les restrictions sont présentées au paragraphe suivant). Les comparaisons par paire ont été effectuées avec la méthode de Tukey, le seuil de signification (α) utilisé étant de 0.05. La méthode de Tukey a été jugée appropriée pour les raisons suivantes: 1) elle est relativement puissante dans le cas de comparaisons par paire; et 2) avec cette méthode, la probabilité de commettre pour un effet donné une erreur de type I ou plus demeure inférieure à α , même lorsque toutes les comparaisons par paires possibles sont effectuées [SAS Institute, 1988]. Le test de Tukey est le suivant. L'hypothèse que les deux moyennes comparées sont identiques est rejetée si $|m_1 - m_2| > q(\alpha, t, \nu) (s^2/n)^{1/2}$, où: m_1 et m_2 sont les deux moyennes comparées; s^2 est la variance appropriée (voir paragraphe suivant); n est le nombre de valeurs utilisées pour calculer chacune des moyennes; et q est une valeur qui dépend de α , le seuil de signification, de t , le nombre de moyennes associées à l'effet, et de ν , le nombre de degrés de liberté de s^2 . Milliken et Johnson [1984] présentent le test en détail, ainsi qu'une table des valeurs de q .

Les analyses de la variance des mesures répétées effectuées ont révélé qu'il y avait cinq effets ou interactions qui étaient significatifs pour une combinaison ou plus de composé et de strate, soit Période*Travail, Champ*Travail, Intervalle, Champ*Intervalle et Période*Travail*Intervalle. Les comparaisons par paire qui ont été effectuées pour chacun de ces effets ou interactions sont les suivantes. Période*Travail: les quatre moyennes ont

été comparées. Champ*Travail: les deux moyennes correspondant à un même champ ont été comparées. Intervalle: toutes les moyennes ont été comparées. Champ*Intervalle: toutes les moyennes correspondant à un même champ ont été comparées. Période*Travail*Intervalle: toutes les moyennes correspondant à une même combinaison de période et de travail ont été comparées. La variance s^2 devant être utilisée pour ces comparaisons est celle du terme Erreur(Parcette) dans le cas de Période*Travail et Champ*Travail, et celle du terme Erreur(Intervalle de temps) dans le cas de Intervalle, Champ*Intervalle et Période*Travail*Intervalle.

Dans le cas de Champ*Travail et de Champ*Intervalle, les moyennes correspondant aux différents champs n'ont pas été comparées, étant donné que les résultats des comparaisons auraient été erronés. En effet, la variance s^2 devant être utilisée pour ces comparaisons est une expression incluant Erreur(Champ) et, tel qu'expliqué à la section A.1, Erreur(Champ) ne constitue pas une évaluation indépendante de la variabilité associée au champ. Dans le cas de Période*Travail*Intervalle, les moyennes correspondant à différentes combinaisons de période et de travail n'ont pas été comparées étant donné que la variance s^2 devant être utilisée pour ces comparaisons n'a pu être évaluée.

A.6.2 Analyse de la variance au jour 73

Neuf analyses de la variance au jour 73 ont été réalisées, c'est-à-dire une analyse par combinaison de composé et de strate. Les neuf analyses ont été effectuées indépendamment les unes des autres.

Modèle et hypothèses statistiques

Le modèle statistique décrivant l'expérience pour une campagne d'échantillonnage en particulier est obtenu en retirant du modèle de la section A.6.1 les termes de la partie de l'intervalle de temps. Les hypothèses du modèle sont les suivantes: il est supposé que $b_{j(i)} \sim \text{i.i.d. } N(0, \sigma_b^2)$, que $r_{jkm(i)} \sim \text{i.i.d. } N(0, \sigma_r^2)$ et que les distributions de ces deux termes d'erreur sont indépendantes.

Analyse de la variance

Le logarithme de la concentration, plutôt que la concentration elle-même, a été analysé étant donné que, pour chacune des neuf analyses, l'application du logarithme a permis

d'homogénéiser la variance des erreurs et de satisfaire ainsi à la première hypothèse du modèle. Le tableau A.7 présente les degrés de liberté et les espérances des carrés moyens des différentes sources de variation de l'analyse de la variance au jour 73. Les tests de F ont été effectués en utilisant les sommes de carrés de type III de SAS avec, comme guide, les espérances du tableau A.7. L'effet du champ n'a pas été testé étant donné que, tel qu'expliqué à la section 3.1, le terme Erreur(Champ) n'est pas un estimateur valide de la variabilité associée au champ. Un seuil de signification (α) de 0.05 a été utilisé pour les tests. Lors de chacune des neuf analyses de la variance réalisées, six effets ont été testés, ce qui fait que, en tout, 54 effets ont été testés. Si peu de ces effets sont *réellement* significatifs, on peut s'attendre à ce qu'approximativement trois (0.05×54) de ces effets soient, en moyenne, *faussement* déclarés significatifs.

Comparaisons multiples

Les analyses de la variance au jour 73 ont révélé un seul effet significatif, soit l'effet de la période d'épandage du lisier. Comme il n'y a que deux moyennes associées à cet effet (la moyenne pour l'automne et celle pour le printemps), il n'a pas été nécessaire d'effectuer un test de comparaison multiple pour cet effet, le test de F déclarant déjà que les deux moyennes étaient significativement différentes.

A.6.3 Vérification des hypothèses des analyses de la variance

Le modèle statistique utilisé pour l'analyse de la variance des mesures répétées du composé A dans la strate B comportait trois termes d'erreur, alors que celui utilisé pour l'analyse de la variance du composé A dans la strate B au jour 73 en comportait deux. Dans les deux cas cependant, l'analyse de la variance a été réalisée en faisant deux hypothèses concernant ces erreurs, et le non-respect de ces hypothèses peut conduire à des conclusions erronées. Ces hypothèses sont les suivantes: 1) pour chacune des erreurs, il est supposé que les valeurs de l'erreur sont indépendamment et identiquement distribuées selon une loi normale de moyenne zéro et de variance σ^2 (hypothèses de l'homogénéité de la variance et de la normalité des valeurs des erreurs); et 2) il est supposé que, pour une analyse particulière, les distributions de chacune des erreurs sont indépendantes (hypothèse de l'indépendance des erreurs).

Tableau A.7: Degré(s) de liberté et espérance des carrés moyens des différentes sources de variation correspondant à l'analyse de la variance du composé A dans la strate B au jour 73.^a

Source de variation ^b	Degré(s) de liberté	Espérance des carrés moyens
Champ	1	$\sigma_r^2 + 4 \sigma_b^2 + Q1(A, B)$
Erreur(Champ) ^c	2	$\sigma_r^2 + 4 \sigma_b^2$
Période	1	$\sigma_r^2 + Q2(A, B)$
Travail	1	$\sigma_r^2 + Q3(A, B)$
Période*Travail	1	$\sigma_r^2 + Q4(A, B)$
Champ*Période	1	$\sigma_r^2 + Q5(A, B)$
Champ*Travail	1	$\sigma_r^2 + Q6(A, B)$
Champ*Période*Travail	1	$\sigma_r^2 + Q7(A, B)$
Erreur(Parcette)	6	σ_r^2

^a Dans le tableau, $Q_i(A, B)$ représente le paramètre de non-centralité de la i -ième source de variation pour le composé A et la strate B.

^b Période = Période d'épandage du lisier et Travail = Travail primaire du sol.

^c Erreur(Champ) n'est pas un estimateur valide de la variabilité associée au champ.

Hypothèses d'homogénéité de la variance et de normalité

En général, les résultats des tests de F des analyses de la variance peuvent être corrects même lorsque la distribution des valeurs des erreurs n'est pas une distribution normale, le test de F étant assez "robuste" à la non-normalité [Milliken et Johnson, 1984]. Le test de F n'est toutefois pas aussi robuste à l'hétérogénéité de la variance, quoique certaines études aient démontré que les résultats des tests de F sont assez bons même dans ce cas, particulièrement si les échantillons des effets testés sont de même taille [*ibid*]. Définissons $E_{jkmn(i)}$ comme étant la dernière erreur du modèle utilisé pour l'analyse de la variance. Dans le cas des analyses de la variance des mesures répétées, $E_{jkmn(i)}$ est égal à $\epsilon_{jkmn(i)}$. Dans le cas des analyses de la variance au jour 73, $E_{jkmn(i)}$ est égal à $r_{jkmn(i)}$. Pour chacune des analyses de la variance, l'homogénéité de la variance et la normalité des valeurs des erreurs a été contrôlée à l'aide des quatre graphiques suivants: un diagramme à feuilles des valeurs de $E_{jkmn(i)}$; un diagramme en boîte représentant les quartiles et la moyenne des valeurs de $E_{jkmn(i)}$; une représentation des valeurs de $E_{jkmn(i)}$ sous la forme d'une droite de Henry; et, finalement, un graphique des valeurs de $E_{jkmn(i)}$ en fonction de $\hat{y}_{jkmn(i)}$, où $\hat{y}_{jkmn(i)} = y_{jkmn(i)} - E_{jkmn(i)}$ ($\hat{y}_{jkmn(i)}$ est la valeur prédite par le modèle, $y_{jkmn(i)}$ étant la valeur observée).

Hypothèse de l'indépendance des erreurs

Dans le cas des analyses de la variance au jour 73, l'indépendance des deux erreurs du modèle découlait du plan d'expérience et n'avait donc pas à être vérifiée. Dans le cas de l'analyse de la variance des mesures répétées, il y a indépendance des erreurs lorsque la condition de Huynh-Feldt décrite à la section A.6.1 est remplie; comme les données remplissent cette condition pour chacune des analyses de la variance des mesures répétées (voir section A.6.1), il y a également indépendance des erreurs dans ce cas.

A.6.4 Distribution des observations et mesure de la tendance centrale

Les moyennes présentées aux figures 4.6, 4.8, 4.10, 4.14, 4.15 et 4.18 sont des moyennes géométriques et non des moyennes arithmétiques. La moyenne géométrique de $x_1, x_2, \dots, x_n$ est $[\prod x_i]^{1/n}$, la moyenne arithmétique de ces mêmes nombres étant $[\sum x_i]/n$. Le raisonnement qui a conduit au choix de la moyenne géométrique est le suivant.

- 1) Quelle que soit l'analyse de la variance des mesures répétées, les valeurs de l'erreur $\epsilon_{jkmn(i)}$ sont approximativement normalement distribuées lorsque le logarithme de la concentration est analysé (voir section 4.2). Ceci indique que, dans l'ensemble, les concentrations mesurées sont approximativement log-normalement distribuées. En effet, une variable aléatoire positive X est dite log-normalement distribuée avec les paramètres μ et σ^2 lorsque $Y = \ln X$ est normalement distribuée, avec respectivement μ et σ^2 comme moyenne et variance [Crow et Shimizu, 1988]. La distribution log-normale est désignée par $\Lambda(\mu, \sigma^2)$; la distribution normale correspondante est désignée par $N(\mu, \sigma^2)$. À titre d'exemple d'une distribution log-normale, la figure A.3 présente la distribution log-normale $\Lambda(5, 1)$; la distribution normale correspondante, $N(5, 1)$, est également présentée. Rao et Wagenet [1985] indiquent que peu de chercheurs rapportent avoir vérifié la normalité de la population échantillonnée lors d'études portant sur la variabilité spatiale de pesticides. Sadeghi et Isensee [1992], qui ont étudié l'évolution de la concentration en atrazine dans quatre parcelles (deux sous semis direct et deux sous travail conventionnel) en prélevant dix échantillons de sol par parcelle, ont également observé que les concentrations d'atrazine étaient log-normalement distribuées, et ce quelle que soit la façon ou la date.

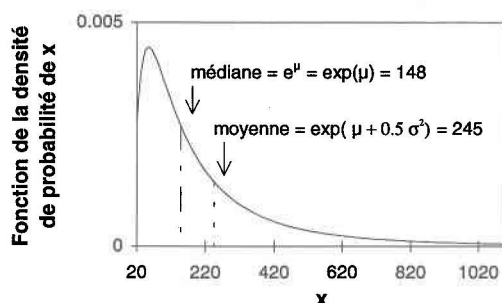
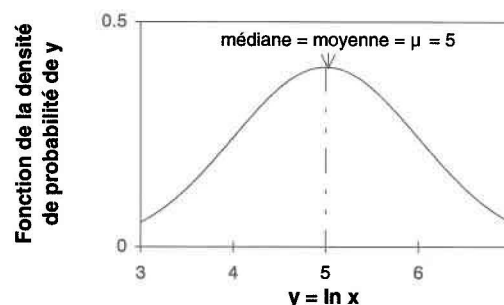
a) Distribution log-normale $\Lambda(5, 1)$ b) Distribution normale $N(5, 1)$ 

Figure A.3: Fonction de la densité de probabilité, médiane et moyenne de la distribution log-normale $\Lambda(5, 1)$ (sous-figure a) et de la distribution normale $N(5, 1)$ (sous-figure b).

- 2) La médiane d'une distribution est la valeur qui sépare la distribution en deux (exactement la moitié des valeurs de la distribution sont inférieures à la médiane). La moyenne d'une distribution est la moyenne arithmétique des valeurs de la distribution. La médiane et la moyenne d'une distribution normale $N(\mu, \sigma^2)$ sont égales car cette distribution est symétrique. La distribution log-normale $\Lambda(\mu, \sigma^2)$, elle, n'est pas symétrique; par conséquent, sa moyenne et sa médiane ne sont pas égales: la médiane de la distribution $\Lambda(\mu, \sigma^2)$ est égale à $e^\mu = \exp(\mu)$ et la moyenne, à $\exp(\mu + 0.5\sigma^2)$ [ibid]. À titre d'exemple, la médiane et la moyenne de la distribution $\Lambda(5, 1)$ sont présentées à la figure A.3.

- 3) Considérons un échantillon aléatoire de valeurs de concentration provenant d'une même population log-normalement distribuée et désignons ces valeurs par $c_1, c_2, \dots, c_n$. La moyenne arithmétique de ces valeurs est un estimateur de la moyenne de la population. En outre, la moyenne géométrique de ces valeurs est un estimateur de la médiane de la population puisque: a) $e^\mu = \exp(\mu)$ est la médiane de la distribution; b) $(\prod c_i)^{1/n} = \exp\{\ln(\prod c_i)^{1/n}\} = \exp\{[1/n] [\ln(\prod c_i)]\} = \exp\{[\sum(\ln c_i)]/n\}$; et c) $[\sum(\ln c_i)]/n$ est un estimateur de μ . Choisir entre la moyenne arithmétique et la moyenne géométrique des valeurs de l'échantillon revient donc, dans le cas d'une population log-normalement distribuée, à choisir entre un estimateur de la moyenne de la population et un estimateur de la médiane de la population. Dans le cas d'une distribution asymétrique telle que la distribution log-normale, chacun de ces deux estimateurs présente des avantages, aucun des deux

n'étant toutefois entièrement satisfaisant. Ainsi, la médiane d'un échantillon est peu influencée par des valeurs extrêmes, ce qui n'est pas le cas de la moyenne d'un échantillon [Koopmans, 1981]. De plus, la médiane de la population sépare cette dernière en deux et est donc assez représentative des concentrations observées, ce qui n'est pas toujours le cas de la moyenne de la population (par exemple, dans le cas de la distribution $\Lambda(5, 1)$, 69% des valeurs de la population sont inférieures à la moyenne [Aitchison et Brown, 1957]). D'un autre côté, la moyenne de la population est la concentration moyenne qui serait observée si un très grand nombre de mesures étaient effectuées, ce qui est évidemment très intéressant.

- 4) La médiane (et donc la moyenne géométrique des concentrations) a finalement été retenue; en partie pour ses qualités ("résistance" aux valeurs extrêmes et représentativité de la distribution), mais principalement pour maintenir une certaine cohérence avec les analyses de la variance réalisées. En effet, les analyses de la variance ont comparé des moyennes du logarithme de la concentration, c'est-à-dire des estimés des paramètres μ des distributions des concentrations. Il semblait donc approprié de présenter la moyenne géométrique des concentrations, qui est un estimateur de $\exp(\mu)$ (la médiane de la distribution), plutôt que la moyenne arithmétique des concentrations, qui est un estimateur de $\exp(\mu + 0.5 \sigma^2)$ (la moyenne de la distribution).

A.6.5 Évaluation des corrélations

Deux types de corrélations ont été évaluées, soit: 1) la corrélation entre la concentration du composé A dans la strate 0-10 cm au jour J et le contenu en matière organique de la strate 0-10 cm; et 2) la corrélation entre la concentration du composé A dans la strate 20-30 cm au jour J et le contenu en sable de la strate 0-15 cm. Afin de déterminer si les coefficients de corrélation obtenus étaient significativement différents de zéro, ils ont été comparés à la valeur critique appropriée qui dépend, d'une part, du nombre d'observations ayant été utilisées pour calculer le coefficient et, d'autre part, du niveau de confiance du test. Une table de ces valeurs critiques est présentée, entre autres, par Caulett et Boddy [1983]. Lors du test, le coefficient est déclaré significativement différent de zéro lorsqu'il est plus grand que la valeur critique. Le niveau de confiance des tests bilatéraux effectués était de 95%.

ANNEXE B

Concentrations des échantillons

Les concentrations en métolachlore des échantillons de sol prélevés sur chacune des 16 parcelles expérimentales aux jours -1, 1, 3, 6, 14, 27, 47 et 73 sont présentées au tableau B.1. Les concentrations de ces mêmes échantillons en atrazine, DEA et DIA sont présentées respectivement aux tableaux B.2, B.3 et B.4. Le tableau B.5 présente les concentrations en métolachlore, atrazine, DEA et DIA de chacun des 16 blancs de méthode. Les concentrations des 16 échantillons de contrôle, des 16 échantillons analysés à deux reprises et des 16 échantillons fortifiés en ces mêmes composés sont présentées respectivement aux tableaux B.6, B.7 et B.8. Toutes les concentrations présentées ont été déterminées en utilisant la méthode analytique décrite à la section A.5 de l'annexe A.

Tableau B.1: Concentrations^a (µg/kg de sol sec) de métolachlore dans les échantillons de sol de chacune des 16 parcelles. Chaque échantillon de sol est identifié de façon unique par le jour, la strate et les caractéristiques - bloc, champ, travail du sol (conventionnel ou réduit) et période d'épandage du lisier (automne ou printemps en postlevée) - de la parcelle où il a été échantillonné.

JOUR	Strate	Bloc	Champ de 4% de pente				Champ de 7% de pente			
			Conventionnel		Réduit		Conventionnel		Réduit	
			Aut.	Print.	Aut.	Print.	Aut.	Print.	Aut.	Print.
-1	0-10	I et III	6.4 E+0	2.4 E+1	5.4 E+0	N. D. b	7.6 E+0	N. D.	N. D.	N. D.
		II et IV	4.3 E+0 c	1.0 E+1	N. D.	N. D.	N. D.	1.1 E+1	N. D.	N. D.
	10-20	I et III	1.1 E+1	3.2 E+1	9.6 E+0	N. D.	9.4 E+0	N. D.	N. D.	N. D.
		II et IV	1.4 E+1	1.1 E+1	8.5 E+0	N. D.	6.0 E+0	1.4 E+1	N. D.	N. D.
	20-30	I et III	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	6.6 E+0	3.8 E+0 c	N. D.
		II et IV	9.6 E+0	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	1.4 E+0 c
1	0-10	I et III	1.5 E+3	2.0 E+3 d	1.4 E+3	1.0 E+3	1.0 E+3	1.5 E+3	4.0 E+2	7.1 E+2
		II et IV	1.6 E+3	2.8 E+3 d	V. M. e	1.9 E+3 d	2.6 E+3 d	6.8 E+2	1.3 E+3	2.4 E+3 d
3	0-10	I et III	1.2 E+3	8.3 E+2	4.2 E+2	1.2 E+3	6.9 E+2	5.9 E+2	2.8 E+2	1.2 E+3
		II et IV	2.1 E+3 d	6.0 E+2	1.2 E+3	2.4 E+3 d	1.8 E+3 d	1.3 E+3	9.3 E+2	1.3 E+3
6	0-10	I et III	1.1 E+3	1.6 E+3	6.0 E+2	2.0 E+3 d	5.1 E+2	1.2 E+3	3.0 E+2	7.9 E+2
		II et IV	1.5 E+3	1.3 E+3	2.1 E+3 d	1.8 E+3 d	1.3 E+3	1.3 E+3	1.6 E+3	7.1 E+2
14	0-10	I et III	9.7 E+2	5.0 E+2	9.2 E+2	7.6 E+2	3.7 E+2	5.9 E+2	2.4 E+2	3.7 E+2
		II et IV	6.6 E+2	4.6 E+2	5.4 E+2	7.6 E+2	7.5 E+2	6.2 E+2	8.4 E+2	8.2 E+2
	10-20	I et III	6.7 E+2	3.9 E+2	1.1 E+3	4.4 E+2	2.1 E+2	1.0 E+2	3.7 E+1	2.3 E+2
		II et IV	4.2 E+2	2.4 E+2	2.3 E+2	4.2 E+2	1.9 E+2	2.5 E+2	1.5 E+2	4.0 E+2
	20-30	I et III	6.5 E+2	5.1 E+2	7.2 E+2	9.0 E+2	1.2 E+3	2.4 E+2	1.4 E+2	1.5 E+2
		II et IV	3.4 E+2	4.4 E+2	1.0 E+3	9.6 E+2	3.8 E+2	3.7 E+2	5.4 E+2	2.9 E+2
27	0-10	I et III	1.4 E+2	1.0 E+2	1.6 E+2	1.5 E+2	2.0 E+2	3.7 E+1	7.2 E+1	3.8 E+1
		II et IV	1.5 E+2	1.2 E+2	2.6 E+2	1.1 E+2	8.6 E+1	5.8 E+1	2.0 E+2	3.3 E+1
	10-20	I et III	5.2 E+2	5.3 E+2	5.0 E+2	4.5 E+2	5.0 E+2	1.6 E+2	8.1 E+1	1.3 E+2
		II et IV	2.5 E+2	3.5 E+2	2.8 E+2	5.9 E+2	8.1 E+2	2.8 E+2	1.5 E+2	4.0 E+2
	20-30	I et III	4.9 E+1	2.9 E+1	4.6 E+1	1.7 E+2	4.1 E+1	6.2 E+1	3.6 E+1	3.2 E+1
		II et IV	4.1 E+1	1.1 E+2	1.2 E+2	1.5 E+2	3.9 E+2	3.5 E+1	5.3 E+1	9.2 E+1
47	0-10	I et III	4.1 E+1	1.3 E+1	1.0 E+2	8.0 E+1	3.8 E+1	5.1 E+1	1.5 E+1	3.5 E+1
		II et IV	3.1 E+1	8.8 E+1	5.6 E+1	2.7 E+2	1.5 E+2	2.4 E+1	1.4 E+1	2.5 E+1
	10-20	I et III	2.2 E+2	1.3 E+2	2.6 E+2	2.0 E+2	7.1 E+1	1.5 E+2	6.4 E+1	1.7 E+2
		II et IV	1.1 E+2	1.9 E+2	4.4 E+2	1.3 E+2	2.3 E+2	1.7 E+2	1.7 E+2	1.8 E+2
	20-30	I et III	2.0 E+1	1.8 E+1	1.6 E+1	2.0 E+1	2.0 E+1	2.9 E+1	3.0 E+1	2.4 E+1
		II et IV	2.2 E+1	1.3 E+1	1.7 E+1	1.4 E+1	2.5 E+1	4.4 E+1	3.5 E+1	7.2 E+1
73	0-10	I et III	6.9 E+0	1.2 E+1	3.1 E+1	1.8 E+1	2.3 E+0 c	5.5 E+0	3.1 E+0 c	5.5 E+0
		II et IV	6.5 E+0	6.6 E+0	5.8 E+0	6.5 E+0	5.3 E+0	2.0 E+1	2.1 E+1	5.5 E+0

a - La précision de la mesure est de l'ordre de $\pm 30\%$ de la valeur de la concentration.

b - "N. D." signifie non détecté (concentration inférieure à ~ 5 µg/kg).

c - Concentration erronée car inférieure à la borne inférieure du domaine d'application du protocole pour le métolachlore, qui est de 5 µg/kg. La vraie valeur est comprise dans l'intervalle $[0, 5]$ µg/kg.

d - Concentration erronée car supérieure à la borne supérieure du domaine d'application du protocole pour le métolachlore, qui est de 1768 µg/kg. La vraie valeur est néanmoins supérieure à 1768 µg/kg.

e - "V. M." signifie valeur manquante.

Tableau B.2: Concentrations^a (µg/kg de sol sec) d'atrazine dans les échantillons de sol de chacune des 16 parcelles. Chaque échantillon de sol est identifié de façon unique par le jour, la strate et les caractéristiques - bloc, champ, travail du sol (conventionnel ou réduit) et période d'épandage du lisier (automne ou printemps en postlevée) - de la parcelle où il a été échantillonné.

JOUR	Strate	Bloc	Champ de 4% de pente				Champ de 7% de pente			
			Conventionnel		Réduit		Conventionnel		Réduit	
			Aut.	Print.	Aut.	Print.	Aut.	Print.	Aut.	Print.
-1	0-10	I et III	1.3 E+1	6.5 E+1	1.6 E+1	7.0 E+0	1.9 E+1	1.4 E+1	1.0 E+1	1.1 E+1
		II et IV	1.4 E+1	2.7 E+1	1.3 E+1	1.4 E+1	2.0 E+1	1.6 E+1	1.6 E+1	1.4 E+1
	10-20	I et III	1.9 E+1	8.6 E+1	2.0 E+1	8.2 E+0	1.5 E+1	1.3 E+1	8.5 E+0	1.0 E+1
		II et IV	1.7 E+1	2.0 E+1	1.3 E+1	1.1 E+1	2.1 E+1	1.4 E+1	1.4 E+1	1.2 E+1
	20-30	I et III	3.2 E+0	3.2 E+0	4.3 E+0	3.1 E+0	6.6 E+0	1.8 E+1	4.0 E+0	1.2 E+1
		II et IV	1.0 E+1	3.6 E+0	7.9 E+0	6.7 E+0	5.4 E+0	8.6 E+0	1.7 E+0 c	3.3 E+0
1	0-10	I et III	1.3 E+3	1.5 E+3 d	9.7 E+2	7.2 E+2	6.9 E+2	1.0 E+3	3.3 E+2	6.0 E+2
		II et IV	1.1 E+3	1.1 E+3	V. M. e	1.5 E+3 d	1.9 E+3 d	5.1 E+2	8.8 E+2	1.6 E+3 d
3	0-10	I et III	9.0 E+2	6.8 E+2	3.0 E+2	7.9 E+2	6.4 E+2	4.8 E+2	2.7 E+2	8.7 E+2
		II et IV	1.3 E+3	5.7 E+2	1.1 E+3	1.5 E+3 d	1.3 E+3 d	8.9 E+2	6.5 E+2	9.1 E+2
6	0-10	I et III	7.3 E+2	1.0 E+3	4.9 E+2	1.4 E+3 d	3.9 E+2	9.2 E+2	2.3 E+2	7.2 E+2
		II et IV	1.2 E+3	9.8 E+2	1.8 E+3 d	1.4 E+3 d	8.5 E+2	9.1 E+2	1.2 E+3	5.0 E+2
14	0-10	I et III	6.9 E+2	4.6 E+2	6.4 E+2	6.5 E+2	3.3 E+2	5.2 E+2	2.4 E+2	3.0 E+2
		II et IV	6.0 E+2	4.4 E+2	3.6 E+2	7.6 E+2	5.9 E+2	4.9 E+2	6.5 E+2	5.6 E+2
	10-20	I et III	4.9 E+2	3.3 E+2	8.1 E+2	3.6 E+2	1.6 E+2	1.0 E+2	4.1 E+1	1.4 E+2
		II et IV	3.2 E+2	2.0 E+2	1.9 E+2	4.3 E+2	1.2 E+2	2.0 E+2	1.1 E+2	2.9 E+2
27	0-10	I et III	4.9 E+2	4.3 E+2	5.8 E+2	8.0 E+2	1.0 E+3	2.4 E+2	1.4 E+2	2.0 E+2
		II et IV	2.6 E+2	4.4 E+2	1.0 E+3	1.1 E+3	2.9 E+2	3.1 E+2	4.5 E+2	2.8 E+2
	10-20	I et III	1.3 E+2	1.2 E+2	1.7 E+2	1.7 E+2	1.9 E+2	6.4 E+1	9.6 E+1	7.4 E+1
		II et IV	1.5 E+2	1.5 E+2	3.0 E+2	1.5 E+2	9.2 E+1	7.4 E+1	1.6 E+2	5.8 E+1
47	0-10	I et III	3.3 E+2	4.5 E+2	4.5 E+2	3.9 E+2	5.9 E+2	2.0 E+2	1.2 E+2	1.8 E+2
		II et IV	1.4 E+2	2.4 E+2	2.4 E+2	5.1 E+2	6.2 E+2	2.7 E+2	1.6 E+2	3.4 E+2
	10-20	I et III	7.0 E+1	4.1 E+1	6.8 E+1	1.4 E+2	6.5 E+1	8.9 E+1	4.7 E+1	4.8 E+1
		II et IV	5.4 E+1	8.2 E+1	1.3 E+2	1.8 E+2	2.8 E+2	5.6 E+1	9.2 E+1	1.1 E+2
	20-30	I et III	3.6 E+1	2.2 E+1	1.1 E+2	8.1 E+1	4.0 E+1	5.4 E+1	2.1 E+1	3.9 E+1
		II et IV	3.0 E+1	6.1 E+1	6.8 E+1	2.7 E+2	1.1 E+2	3.3 E+1	1.9 E+1	2.4 E+1
73	0-10	I et III	1.5 E+2	9.7 E+1	2.2 E+2	1.1 E+2	1.4 E+2	1.9 E+2	1.3 E+2	2.2 E+2
		II et IV	6.3 E+1	1.5 E+2	1.5 E+2	1.6 E+2	1.4 E+2	1.4 E+2	1.2 E+2	1.6 E+2
	10-20	I et III	2.5 E+1	3.4 E+1	3.0 E+1	3.0 E+1	3.2 E+1	5.3 E+1	5.2 E+1	4.1 E+1
		II et IV	2.9 E+1	3.0 E+1	2.3 E+1	3.0 E+1	3.4 E+1	5.5 E+1	3.8 E+1	6.9 E+1
	20-30	I et III	9.8 E+0	2.2 E+1	3.2 E+1	2.8 E+1	8.4 E+0	1.5 E+1	6.3 E+0	1.4 E+1
		II et IV	1.4 E+1	1.5 E+1	8.6 E+0	1.4 E+1	9.8 E+0	2.7 E+1	3.0 E+1	8.6 E+0

a - La précision de la mesure est de l'ordre de $\pm 30\%$ de la valeur de la concentration.

b - "N. D." signifie non détecté (concentration inférieure à ~ 3 µg/kg).

c - Concentration erronée car inférieure à la borne inférieure du domaine d'application du protocole pour l'atrazine, qui est de 3 µg/kg. La vraie valeur est comprise dans l'intervalle $]0, 3]$ µg/kg.

d - Concentration erronée car supérieure à la borne supérieure du domaine d'application du protocole pour l'atrazine, qui est de 1340 µg/kg. La vraie valeur est néanmoins supérieure à 1340 µg/kg.

e - "V. M." signifie valeur manquante.

Tableau B.3: Concentrations^a (µg/kg de sol sec) de DEA dans les échantillons de sol de chacune des 16 parcelles. Chaque échantillon de sol est identifié de façon unique par le jour, la strate et les caractéristiques - bloc, champ, travail du sol (conventionnel ou réduit) et période d'épandage du lisier (automne ou printemps en postlevée) - de la parcelle où il a été échantillonné.

JOUR	Strate	Bloc	Champ de 4% de pente				Champ de 7% de pente			
			Conventionnel		Réduit		Conventionnel		Réduit	
			Aut.	Print.	Aut.	Print.	Aut.	Print.	Aut.	Print.
-1	0-10	I et III	5.8 E+0 c	1.6 E+1 c	8.6 E+0 c	7.6 E+0 c	9.2 E+0 c	8.9 E+0 c	5.9 E+0 c	8.4 E+0 c
		II et IV	9.4 E+0 c	1.2 E+1 c	9.7 E+0 c	9.9 E+0 c	7.8 E+0 c	9.1 E+0 c	9.4 E+0 c	7.4 E+0 c
	10-20	I et III	8.0 E+0 c	2.1 E+1	4.6 E+0 c	4.3 E+0 c	6.5 E+0 c	8.2 E+0 c	5.7 E+0 c	7.4 E+0 c
		II et IV	6.1 E+0 c	1.0 E+1 c	1.1 E+1 c	8.8 E+0 c	7.1 E+0 c	9.5 E+0 c	8.7 E+0 c	6.9 E+0 c
	20-30	I et III	3.8 E+0 c	3.4 E+0 c	N. D.	b	4.8 E+0 c	8.9 E+0 c	3.1 E+1	4.1 E+0 c
		II et IV	1.2 E+1 c	3.7 E+0 c	7.3 E+0 c	1.1 E+1 c	7.1 E+0 c	8.7 E+0 c	3.5 E+0 c	5.0 E+0 c
1	0-10	I et III	1.2 E+1 c	1.6 E+1 c	1.2 E+1 c	8.4 E+0 c	6.4 E+0 c	1.0 E+1 c	3.8 E+0 c	6.8 E+0 c
		II et IV	9.4 E+0 c	9.5 E+0 c	V. M.	e	1.4 E+1 c	1.0 E+1 c	6.4 E+0 c	8.5 E+0 c
3	0-10	I et III	1.5 E+1 c	2.7 E+1	1.4 E+1 c	2.2 E+1	9.6 E+0 c	1.7 E+1 c	6.0 E+0 c	2.2 E+1
		II et IV	3.3 E+1	1.8 E+1	2.5 E+1	3.8 E+1	2.7 E+1	1.9 E+1	2.2 E+1	2.3 E+1
6	0-10	I et III	4.6 E+1	5.3 E+1	2.8 E+1	5.7 E+1	1.9 E+1	6.1 E+1	1.2 E+1 c	4.5 E+1
		II et IV	5.7 E+1	3.9 E+1	1.3 E+2	9.5 E+1	4.0 E+1	4.2 E+1	7.4 E+1	4.2 E+1
14	0-10	I et III	6.4 E+1	5.0 E+1	5.1 E+1	6.6 E+1	3.0 E+1	5.4 E+1	2.5 E+1	4.4 E+1
		II et IV	6.5 E+1	6.0 E+1	3.8 E+1	7.7 E+1	5.9 E+1	4.9 E+1	6.9 E+1	6.2 E+1
	10-20	I et III	5.6 E+1	4.8 E+1	8.2 E+1	4.1 E+1	1.7 E+1 c	1.5 E+1 c	6.2 E+0 c	2.3 E+1
		II et IV	3.7 E+1	3.2 E+1	2.9 E+1	5.8 E+1	1.6 E+1 c	3.0 E+1	1.4 E+1 c	4.6 E+1
27	0-10	I et III	6.3 E+1	7.8 E+1	7.4 E+1	1.2 E+2	1.3 E+2	4.5 E+1	1.5 E+1 c	5.1 E+1
		II et IV	5.2 E+1	7.9 E+1	1.5 E+2	1.8 E+2	5.2 E+1	5.7 E+1	7.7 E+1	6.2 E+1
	10-20	I et III	1.9 E+1	2.1 E+1	3.0 E+1	2.9 E+1	3.3 E+1	1.6 E+1 c	1.1 E+1 c	2.0 E+1
		II et IV	3.1 E+1	2.7 E+1	5.7 E+1	3.5 E+1	1.6 E+1 c	1.8 E+1 c	3.4 E+1	2.1 E+1
47	0-10	I et III	7.3 E+1	9.6 E+1	8.4 E+1	8.1 E+1	9.4 E+1	5.1 E+1	1.8 E+1 c	5.8 E+1
		II et IV	5.2 E+1	7.9 E+1	7.5 E+1	8.8 E+1	1.0 E+2	7.5 E+1	5.6 E+1	7.2 E+1
	10-20	I et III	2.9 E+1	1.8 E+1 c	2.6 E+1	4.5 E+1	1.6 E+1 c	2.6 E+1	9.0 E+0 c	2.7 E+1
		II et IV	2.4 E+1	2.7 E+1	5.2 E+1	5.0 E+1	5.0 E+1	1.5 E+1 c	3.3 E+1	3.0 E+1
	20-30	I et III	1.7 E+1 c	7.8 E+0 c	2.0 E+1	2.7 E+1	1.1 E+1 c	1.4 E+1 c	8.8 E+0 c	1.8 E+1
		II et IV	1.3 E+1 c	2.5 E+1	2.8 E+1	4.9 E+1	2.4 E+1	1.8 E+1	9.1 E+0 c	9.2 E+0 c
73	0-10	I et III	5.4 E+1	3.5 E+1	6.1 E+1	3.2 E+1	3.5 E+1	5.7 E+1	3.4 E+1	6.8 E+1
		II et IV	4.4 E+1	5.9 E+1	4.5 E+1	5.7 E+1	5.4 E+1	6.1 E+1	6.4 E+1	5.8 E+1
	10-20	I et III	1.5 E+1 c	1.6 E+1 c	1.5 E+1 c	2.1 E+1	9.2 E+0 c	2.1 E+1	1.3 E+1 c	1.9 E+1
		II et IV	1.2 E+1 c	2.1 E+1	1.2 E+1 c	9.8 E+0 c	9.8 E+0 c	2.6 E+1	2.7 E+1	2.1 E+1
	20-30	I et III	7.8 E+0 c	1.1 E+1 c	1.1 E+1 c	1.9 E+1	6.5 E+0 c	9.0 E+0 c	4.7 E+0 c	1.0 E+1 c
		II et IV	1.2 E+1 c	1.2 E+1 c	8.5 E+0 c	7.5 E+0 c	4.3 E+0 c	1.7 E+1 c	1.5 E+1 c	6.3 E+0 c

a - La précision de la mesure est de l'ordre de $\pm 30\%$ de la valeur de la concentration.

b - "N. D." signifie non détecté (concentration inférieure à ~ 18 µg/kg).

c - Concentration erronée car inférieure à la borne inférieure du domaine d'application du protocole pour le DEA, qui est de 18 µg/kg. La vraie valeur est comprise dans l'intervalle $[0, 18]$ µg/kg.

d - Concentration erronée car supérieure à la borne supérieure du domaine d'application du protocole pour le DEA, qui est de 1327 µg/kg. La vraie valeur est néanmoins supérieure à 1327 µg/kg.

e - "V. M." signifie valeur manquante.

Tableau B.4: Concentrations ($\mu\text{g/kg}$ de sol sec) de DIA dans les échantillons de sol de chacune des 16 parcelles. Chaque échantillon de sol est identifié de façon unique par le jour, la strate et les caractéristiques - bloc, champ, travail du sol (conventionnel ou réduit) et période d'épandage du lisier (automne ou printemps en postlevée) - de la parcelle où il a été échantillonné.

JOUR	Strate	Bloc	Champ de 4% de pente				Champ de 7% de pente			
			Conventionnel		Réduit		Conventionnel		Réduit	
			Aut.	Print.	Aut.	Print.	Aut.	Print.	Aut.	Print.
-1	0-10	I et III	5.7 E-1 c	1.2 E+0 c	5.4 E-1 c	2.5 E-1 c	2.8 E-1 c	4.8 E-1 c	N. D. b	2.3 E-1 c
		II et IV	5.5 E-1 c	6.8 E-1 c	3.0 E-1 c	N. D.	3.9 E-1 c	4.2 E-1 c	3.8 E-1 c	3.2 E-1 c
	10-20	I et III	7.0 E-1 c	1.5 E+0 c	7.0 E-1 c	3.1 E-1 c	4.2 E-1 c	3.9 E-1 c	N. D.	3.4 E-1 c
		II et IV	5.8 E-1 c	5.8 E-1 c	4.0 E-1 c	2.3 E-1 c	3.7 E-1 c	4.2 E-1 c	4.0 E-1 c	3.2 E-1 c
	20-30	I et III	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	1.2 E+0 c	3.6 E+0	N. D.	3.6 E+0
		II et IV	N. D.	N. D.	N. D.	1.7 E+0 c	N. D.	N. D.	2.0 E-1 c	N. D.
1	0-10	I et III	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
		II et IV	N. D.	N. D.	V. M. a	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
3	0-10	I et III	N. D.	7.3 E-1 c	N. D.	8.5 E-1 c	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
		II et IV	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	1.3 E+0 c	5.9 E-1 c	N. D.	N. D.
6	0-10	I et III	8.9 E-1 c	1.6 E+0 c	4.5 E-1 c	1.7 E+0 c	N. D.	2.0 E+0 c	N. D.	1.2 E+0 c
		II et IV	1.2 E+0 c	8.9 E-1 c	3.3 E+0	2.2 E+0 c	1.6 E+0 c	1.6 E+0 c	1.7 E+0 c	1.3 E+0 c
14	0-10	I et III	2.1 E+0 c	N. D.	N. D.	2.1 E+0 c	N. D.	N. D.	N. D.	5.8 E-1 c
		II et IV	7.7 E-1 c	8.7 E-1 c	N. D.	1.5 E+0 c	N. D.	9.9 E-1 c	2.4 E+0 c	1.6 E+0 c
	10-20	I et III	1.2 E+0 c	6.1 E-1 c	3.1 E+0	1.1 E+0 c	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
		II et IV	5.6 E-1 c	N. D.	N. D.	8.9 E-1 c	N. D.	7.7 E-1 c	4.7 E-1 c	1.5 E+0 c
27	0-10	I et III	1.6 E+0 c	2.4 E+0 c	2.4 E+0 c	1.3 E+1	3.6 E+0	6.8 E-1 c	N. D.	1.1 E+0 c
		II et IV	7.0 E-1 c	1.8 E+0 c	3.8 E+0	4.2 E+0	1.3 E+0 c	2.3 E+0 c	3.8 E+0	1.7 E+0 c
	10-20	I et III	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	7.9 E-1 c	N. D.	N. D.	N. D.
		II et IV	N. D.	8.0 E-1 c	1.1 E+0 c	N. D.	N. D.	6.1 E-1 c	5.9 E-1 c	N. D.
47	0-10	I et III	2.6 E+0 c	2.8 E+0 c	2.2 E+0 c	2.3 E+0 c	3.0 E+0 c	1.1 E+0 c	3.8 E-1 c	1.5 E+0 c
		II et IV	1.2 E+0 c	1.5 E+0 c	1.5 E+0 c	1.9 E+0 c	4.3 E+0	3.6 E+0	1.8 E+0 c	2.9 E+0 c
	10-20	I et III	9.7 E-1 c	6.3 E-1 c	1.1 E+0 c	1.6 E+0 c	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
		II et IV	7.8 E-1 c	4.6 E-1 c	9.8 E-1 c	8.6 E-1 c	8.4 E-1 c	N. D.	N. D.	5.6 E-1 c
	20-30	I et III	6.6 E-1 c	N. D.	9.4 E-1 c	8.1 E-1 c	8.6 E-1 c	8.4 E-1 c	6.4 E-1 c	7.5 E-1 c
		II et IV	N. D.	1.2 E+0 c	1.1 E+0 c	1.9 E+0 c	1.4 E+0 c	1.1 E+0 c	N. D.	6.1 E-1 c
73	0-10	I et III	1.2 E+0 c	N. D.	8.0 E-1 c	N. D.	1.0 E+0 c	1.7 E+0 c	1.6 E+0 c	2.5 E+0 c
		II et IV	N. D.	1.1 E+0 c	6.4 E-1 c	6.6 E-1 c	1.5 E+0 c	1.6 E+0 c	1.9 E+0 c	1.4 E+0 c
	10-20	I et III	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
		II et IV	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	6.4 E-1 c	N. D.
	20-30	I et III	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
		II et IV	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.

a - "V. M." signifie valeur manquante.

b - "N. D." signifie non détecté.

c - Concentration erronée selon les résultats de contrôle de la qualité.

Tableau B.5: Concentrations ($\mu\text{g/kg}$ de sol sec^a) de métolachlore, d'atrazine, de DEA et de DIA dans chacun des 16 blancs de méthode. Un blanc de méthode était analysé avec chaque groupe de 16 échantillons de sol prélevés le même jour et à la même profondeur.

JOUR	Strate	Métolachlore	Atrazine	DEA	DIA
-1	0-10	N. D. b	N. D.	N. D.	N.D.
	10-20	N. D.	N. D.	N. D.	N.D.
	20-30	N. D.	N. D.	N. D.	N.D.
1	0-10	N. D.	1.7 E-1 c	N. D.	N.D.
3	0-10	N. D.	N. D.	N. D.	N.D.
6	0-10	N. D.	N. D.	N. D.	N.D.
14	0-10	N. D.	N. D.	N. D.	N.D.
	10-20	N. D.	N. D.	N. D.	N.D.
27	0-10	N. D.	N. D.	N. D.	N.D.
	10-20	N. D.	N. D.	N. D.	N.D.
47	0-10	N. D.	N. D.	N. D.	N.D.
	10-20	N. D.	N. D.	N. D.	N.D.
	20-30	N. D.	N. D.	N. D.	N.D.
73	0-10	N. D.	N. D.	N. D.	N.D.
	10-20	N. D.	N. D.	N. D.	N.D.
	20-30	N. D.	N. D.	N. D.	N.D.

a - Les blancs de méthode ne contenaient pas de sol; néanmoins, les quantités dosées pour chaque composé (Qi) sont rapportées en terme de concentration dans le sol (i.e. $Q_i/[15 \text{ g de sol sec}]$) afin de faciliter la comparaison avec les concentrations des autres échantillons de contrôle de la qualité et des échantillons de sol.

b - "N. D." signifie non détecté.

c - Concentration erronée car inférieure à la borne inférieure du domaine d'application du protocole pour l'atrazine, qui est de $3 \mu\text{g/kg}$. La vraie valeur est comprise dans l'intervalle $]0, 3] \mu\text{g/kg}$.

Tableau B.6: Concentrations^a (µg/kg de sol sec) de métolachlore, d'atrazine, de DEA et de DIA dans chacun des 16 échantillons de contrôle. Un échantillon de contrôle était analysé avec chaque groupe de 16 échantillons de sol échantillonnés le même jour et à la même profondeur.

JOUR	Strate	Métolachlore	Atrazine	DEA	DIA
-1	0-10	1.4 E+2	7.4 E+1	8.6 E+1	3.5 E+1
	10-20	1.2 E+2	5.5 E+1	7.9 E+1	4.9 E+1
	20-30	1.7 E+2	9.9 E+1	1.1 E+2	4.5 E+1
1	0-10	2.9 E+2	1.6 E+2	1.7 E+2	4.2 E+1
3	0-10	1.7 E+2	1.0 E+2	1.2 E+2	3.8 E+1
6	0-10	1.1 E+2	9.0 E+1	1.0 E+2	6.1 E+0
14	0-10	1.4 E+2	8.0 E+1	8.6 E+1	N.D. b
	10-20	1.6 E+2	9.0 E+1	1.1 E+2	4.1 E+1
27	0-10	1.3 E+2	6.9 E+1	7.4 E+1	3.1 E+1
	10-20	1.5 E+2	7.7 E+1	8.7 E+1	4.0 E+1
47	0-10	1.2 E+2	7.0 E+1	8.4 E+1	2.3 E+1
	10-20	1.6 E+2	8.4 E+1	9.8 E+1	5.4 E+1
	20-30	1.5 E+2	8.2 E+1	9.5 E+1	1.5 E+1
73	0-10	1.3 E+2	8.9 E+1	1.1 E+2	5.1 E+1
	10-20	1.5 E+2	8.0 E+1	8.8 E+1	3.9 E+1
	20-30	1.2 E+2	7.5 E+1	9.1 E+1	2.7 E+1

a - La précision de la mesure est de l'ordre de $\pm 30\%$ de la valeur de la concentration.

b - "N. D." signifie non détecté.

Tableau B.7: Pour chacun des 16 échantillons de sol analysés à deux reprises: concentrations^a (µg/kg de sol sec) de métolachlore, d'atrazine, de DEA et de DIA obtenues lors de la première analyse (C1) et lors de la deuxième analyse (C2). Chacun des échantillons analysés à deux reprises est identifié de façon unique par le jour, la strate et les caractéristiques^b de la parcelle où il a été échantillonné.

JOUR	Strate	Parcelle	Métolachlore		Atrazine		DEA		DIA	
			C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
-1	0-10	I/C/P	N. D. e	N. D.	1.4 E+1	1.5 E+1	8.9 E+0 c	8.4 E+0 c	N.D.	N.D.
	10-20	II/C/A	6.0 E+0	5.9 E+0	2.1 E+1	2.0 E+1	7.1 E+0 c	6.9 E+0 c	N.D.	N.D.
	20-30	II/R/A	N. D.	N. D.	1.7 E+0 c	1.6 E+0 c	3.5 E+0 c	3.2 E+0 c	N.D.	N.D.
1	0-10	IV/C/P	2.8 E+3 d	2.5 E+3 d	1.1 E+3	1.6 E+3 d	9.5 E+0 c	1.1 E+1 c	N.D.	N.D.
3	0-10	IV/R/P	2.4 E+3 d	1.9 E+3 d	1.5 E+3 d	1.4 E+3 d	3.8 E+1	2.9 E+1	N.D.	N.D.
6	0-10	II/R/P	7.1 E+2	6.8 E+2	5.0 E+2	5.1 E+2	4.2 E+1	4.3 E+1	N.D.	N.D.
14	0-10	IV/R/A	5.4 E+2	6.0 E+2	3.6 E+2	4.6 E+2	3.8 E+1	5.1 E+1	N.D.	N.D.
	10-20	III/C/P	3.9 E+2	3.4 E+2	3.3 E+2	2.9 E+2	4.8 E+1	4.1 E+1	N.D.	N.D.
27	0-10	IV/C/P	4.4 E+2	3.3 E+2	4.4 E+2	4.0 E+2	7.9 E+1	7.2 E+1	N.D.	N.D.
	10-20	III/R/A	1.6 E+2	1.5 E+2	1.7 E+2	1.8 E+2	3.0 E+1	3.3 E+1	N.D.	N.D.
47	0-10	I/C/P	1.6 E+2	1.5 E+2	2.0 E+2	2.0 E+2	5.1 E+1	5.1 E+1	N.D.	N.D.
	10-20	II/C/P	3.5 E+1	4.1 E+1	5.6 E+1	6.2 E+1	1.5 E+1 c	1.9 E+1	N.D.	N.D.
	20-30	I/R/P	3.5 E+1	2.9 E+1	3.9 E+1	3.6 E+1	1.8 E+1	1.7 E+1 c	N.D.	N.D.
73	0-10	I/C/P	1.5 E+2	1.5 E+2	1.9 E+2	2.0 E+2	5.7 E+1	5.9 E+1	N.D.	N.D.
	10-20	IV/R/P	1.4 E+1	1.6 E+1	3.0 E+1	3.0 E+1	9.8 E+0 c	1.2 E+1 c	N.D.	N.D.
	20-30	IV/CA	6.5 E+0	7.4 E+0	1.4 E+1	1.4 E+1	1.2 E+1 c	1.2 E+1 c	N.D.	N.D.

a - La précision de la mesure est de l'ordre de $\pm 30\%$ de la valeur de la concentration.

b - Les caractéristiques de la parcelle permettant d'identifier l'échantillon sont indiquées dans la colonne dont l'en-tête est "Parcelle" et sont abrégées comme suit: x/y/z correspond au bloc x, au travail du sol y (C=conventionnel et R=réduit) et à la période d'épandage du lisier z (A=automne et P=printemps en postlevée). Les blocs I et II sont situés sur le champ de 7% de pente et les blocs III et IV sur celui de 4% de pente.

c - Concentration erronée car inférieure à Bi, la borne inférieure du domaine d'application du protocole pour le composé. Bi égale 3 µg/kg pour l'atrazine et 18 µg/kg pour le DEA; la vraie valeur est comprise dans l'intervalle]0 µg/kg, Bi].

d - Concentration erronée car supérieure à Bs, la borne supérieure du domaine d'application du protocole pour le composé. Bs égale 1768 µg/kg pour le métolachlore et 1340 µg/kg pour l'atrazine.

e - "N. D." signifie non détecté. La concentration dans le sol est donc inférieure à ~5 µg/kg dans le cas du métolachlore.

Tableau B.8: Pour chacun des 16 échantillons de sol fortifiés: concentrations^a (µg/kg de sol sec) de métolachlore, d'atrazine, de DEA et de DIA dans l'échantillon non fortifié (Cnf) et dans l'échantillon fortifié (Cf). Chacun des échantillons fortifiés est identifié de façon unique par le jour, la strate et les caractéristiques^b de la parcelle où il a été échantillonné.

JOUR	Strate	Parcelle	Métolachlore		Atrazine		DEA		DIA	
			Cnf	Cf	Cnf	Cf	Cnf	Cf	Cnf	Cf
-1	0-10	IV/R/P	N.D.	e 8.4 E+1	1.4 E+1	5.9 E+1	9.9 E+0 c	5.8 E+1	N.D.	1.5 E+1
	10-20	II/R/P	N.D.	6.5 E+1	1.2 E+1	5.4 E+1	6.9 E+0 c	5.0 E+1	N.D.	1.0 E+1
	20-30	III/C/A	N.D.	6.2 E+1	3.2 E+0	5.5 E+1	3.8 E+0 c	3.6 E+1	N.D.	N.D.
1	0-10	III/C/A	1.5 E+3	1.8 E+3 d	1.3 E+3	1.4 E+3 d	1.2 E+1 c	5.5 E+1	N.D.	N.D.
3	0-10	II/R/A	9.3 E+2	9.4 E+2	6.5 E+2	7.2 E+2	2.2 E+1	1.1 E+2	N.D.	3.0 E+1
6	0-10	IV/R/P	1.8 E+3 d	2.0 E+3 d	1.4 E+3 d	1.5 E+3 d	9.5 E+1	1.4 E+2	N.D.	2.3 E+1
14	0-10	II/C/P	6.2 E+2	7.6 E+2	4.9 E+2	5.8 E+2	4.9 E+1	1.1 E+2	N.D.	1.9 E+1
	10-20	IV/R/P	4.2 E+2	5.3 E+2	4.3 E+2	4.9 E+2	5.8 E+1	1.0 E+2	N.D.	1.6 E+1
27	0-10	II/C/A	3.8 E+2	4.6 E+2	2.9 E+2	3.5 E+2	5.2 E+1	1.1 E+2	N.D.	4.1 E+1
	10-20	I/C/P	3.7 E+1	9.4 E+1	6.4 E+1	1.1 E+2	1.6 E+1 c	8.1 E+1	N.D.	2.2 E+1
47	0-10	IV/R/P	5.9 E+2	6.3 E+2	5.1 E+2	5.1 E+2	8.8 E+1	1.2 E+2	N.D.	1.9 E+1
	10-20	IV/C/P	1.1 E+2	1.8 E+2	8.2 E+1	1.3 E+2	2.7 E+1	8.2 E+1	N.D.	4.1 E+1
	20-30	III/C/A	4.1 E+1	1.3 E+2	3.6 E+1	9.4 E+1	1.7 E+1 c	7.5 E+1	N.D.	3.9 E+1
73	0-10	III/C/A	2.2 E+2	3.0 E+2	1.5 E+2	1.9 E+2	5.4 E+1	9.5 E+1	N.D.	2.7 E+1
	10-20	II/C/P	4.4 E+1	1.1 E+2	5.5 E+1	1.1 E+2	2.6 E+1	8.0 E+1	N.D.	4.9 E+0
	20-30	II/R/P	5.5 E+0	7.6 E+1	8.6 E+0	6.0 E+1	6.3 E+0 c	5.5 E+1	N.D.	1.1 E+1

a - La précision de la mesure est de l'ordre de $\pm 30\%$ de la valeur de la concentration.

b - Les caractéristiques de la parcelle permettant d'identifier l'échantillon sont indiquées dans la colonne dont l'en-tête est "Parcelle" et sont abrégées comme suit: x/y/z correspond au bloc x, au travail du sol y (C=conventionnel et R=réduit) et à la période d'épandage du lisier z (A=automne et P=printemps en postlevée). Les blocs I et II sont situés sur le champ de 7% de pente et les blocs III et IV sur celui de 4% de pente.

c - Concentration erronée car inférieure à la borne inférieure du domaine d'application du protocole pour le DEA, qui est de 18 µg/kg. La vraie valeur est comprise dans l'intervalle [0, 18] µg/kg.

d - Concentration erronée car supérieure à Bs, la borne supérieure du domaine d'application du protocole pour le composé. Bs égale 1768 µg/kg pour le métolachlore et 1340 µg/kg pour l'atrazine.

e - "N. D." signifie non détecté. La concentration dans le sol est donc inférieure à ~5 µg/kg dans le cas du métolachlore.

ANNEXE C

Résultats complémentaires

Divisée en cinq sections, cette annexe présente des résultats complémentaires à l'étude. La section C.1 présente les rendements des 16 parcelles expérimentales pour les saisons de culture de 1992 et de 1993; la section C.2, les graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses des analyses de la variance; la section C.3, les valeurs numériques des seuils observés pour chacune des analyses de la variance; la section C.4, les régressions utilisées pour calculer les demi-vies présentées au chapitre 4; et la section C.5, les résultats concernant les facteurs de correction a(i) et b(i) définis à la section A.5.5 de l'annexe A.

C.1 Rendements des parcelles expérimentales

Le rendement de chacune des 16 parcelles expérimentales pour les saisons de culture de 1992 et de 1993 est présenté au tableau C.1. Les faibles rendements pour 1993 sont discutés à la section A.3.3 de l'annexe A.

Tableau C.1: Rendement des parcelles^a en tonnes de matière sèche (épis + tiges) par hectare pour 1992 et 1993. Chacune des parcelles est identifiée de façon unique par ses caractéristiques - bloc, champ, travail du sol (conventionnel ou réduit) et période d'épandage du lisier (automne ou printemps en postlevée).

Année	Bloc ^b	Champ de 4% de pente				Champ de 7% de pente			
		Conventionnel		Réduit		Conventionnel		Réduit	
		Aut.	Print.	Aut.	Print.	Aut.	Print.	Aut.	Print.
1992	I et III	13.1 (15)	12.5 (16)	12.6 (18)	11.2 (17)	11.3 (2)	14.0 (3)	9.6 (1)	13.5 (4)
	II et IV	13.3 (14)	12.1 (11)	13.6 (13)	11.6 (12)	14.9 (6)	13.4 (8)	12.4 (7)	13.7 (5)
1993	I et III	3.9 (15)	6.2 (16)	7.5 (18)	4.4 (17)	4.9 (2)	6.6 (3)	5.8 (1)	4.9 (4)
	II et IV	3.0 (14)	6.1 (11)	4.1 (13)	7.6 (12)	8.2 (6)	3.7 (8)	7.5 (7)	7.5 (5)

^a Le numéro assigné à la parcelle est inscrit entre parenthèses à la droite du rendement de la parcelle.

^b Blocs I et II sur le champ de 7% de pente; blocs III et IV sur le champ de 4% de pente.

C.2 Vérification des hypothèses des analyses de la variance

Les figures C.1 à C.9 présentent les diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses des analyses de la variance des mesures répétées du logarithme de la concentration. Les figures C.10 à C.18 présentent quant à elles les diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses des analyses de la variance du logarithme de la concentration au jour 73.

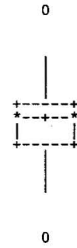
Les hypothèses des analyses de la variance sont présentées à la section A.6.3 de l'annexe A. Le respect de ces hypothèses est discuté à la section 4.2.

a) Diagramme à feuilles
des valeurs de $\epsilon_{jkmn(l)}$

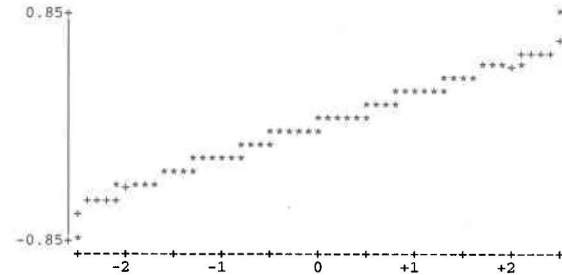
Tige	Feuille	#
8	3	1
7		
6		
5		
4	2366	4
3	02344	5
2	01233367889	11
1	00012345789	11
0	1111134455688999	16
-0	9998865544311111	16
-1	98754321000	11
-2	98876333210	11
-3	44320	5
-4	6632	4
-5		
-6		
-7		
-8	3	1

Multiplier Tige.Feuille par 0.1

b) Diagramme en boîte
des valeurs de $\epsilon_{jkmn(l)}$



c) Représentation des valeurs de $\epsilon_{jkmn(l)}$
sous la forme d'une droite de Henry



d) Graphique des valeurs de $\epsilon_{jkmn(l)}$ en fonction de $\hat{y}_{jkmn(l)}$ la valeur prédite par le modèle (A = 1 valeur, B = 2 valeurs ...)

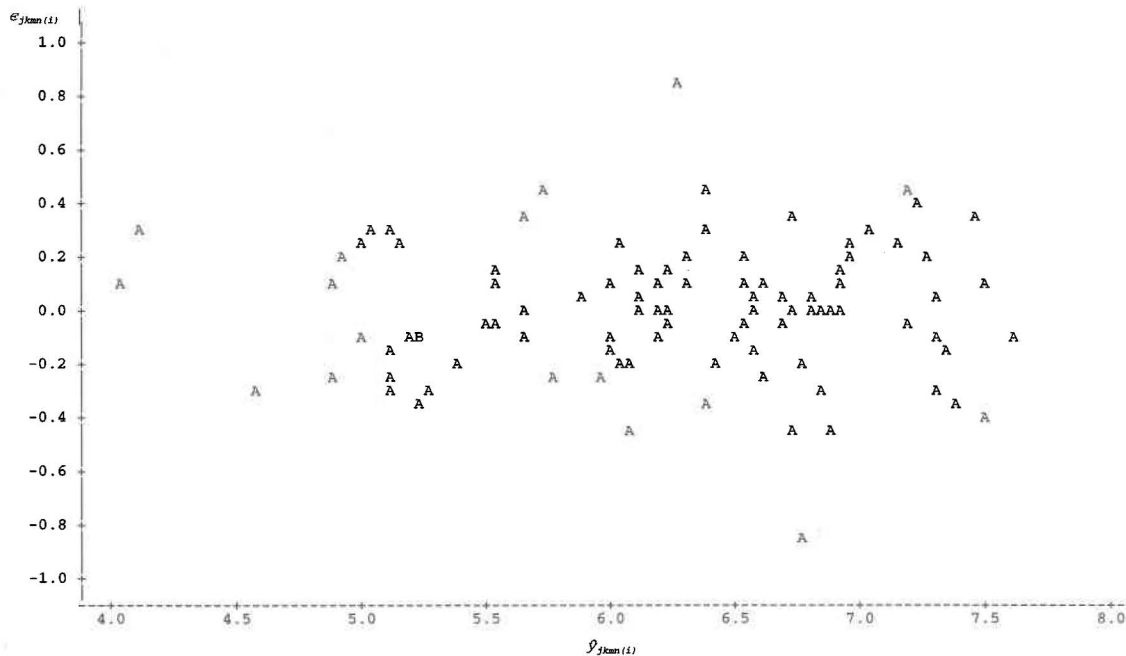


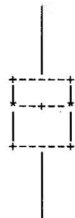
Figure C.1: Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance des mesures répétées du logarithme de la concentration de métolachlore dans la strate 0-10 cm.

a) Diagramme à feuilles
des valeurs de $\epsilon_{jkmn(i)}$

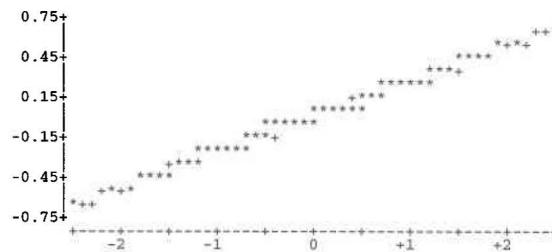
Tige	Feuille	#
7	0	1
6		
5	24	2
4	2457	4
3	01149	5
2	123334466799	12
1	0046779	7
0	11223455566777788	17
-0	88777776655432211	17
-1	9776400	7
-2	997664433321	12
-3	94110	5
-4	7542	4
-5	42	2
-6		
-7	0	1

Multiplier Tige.Feuille par 0.1

b) Diagramme en boîte
des valeurs de $\epsilon_{jkmn(i)}$



c) Représentation des valeurs de $\epsilon_{jkmn(i)}$
sous la forme d'une droite de Henry



d) Graphique des valeurs de $\epsilon_{jkmn(i)}$ en fonction de $\hat{y}_{jkmn(i)}$, la valeur prédite par le modèle (A = 1 valeur, B = 2 valeurs ...)

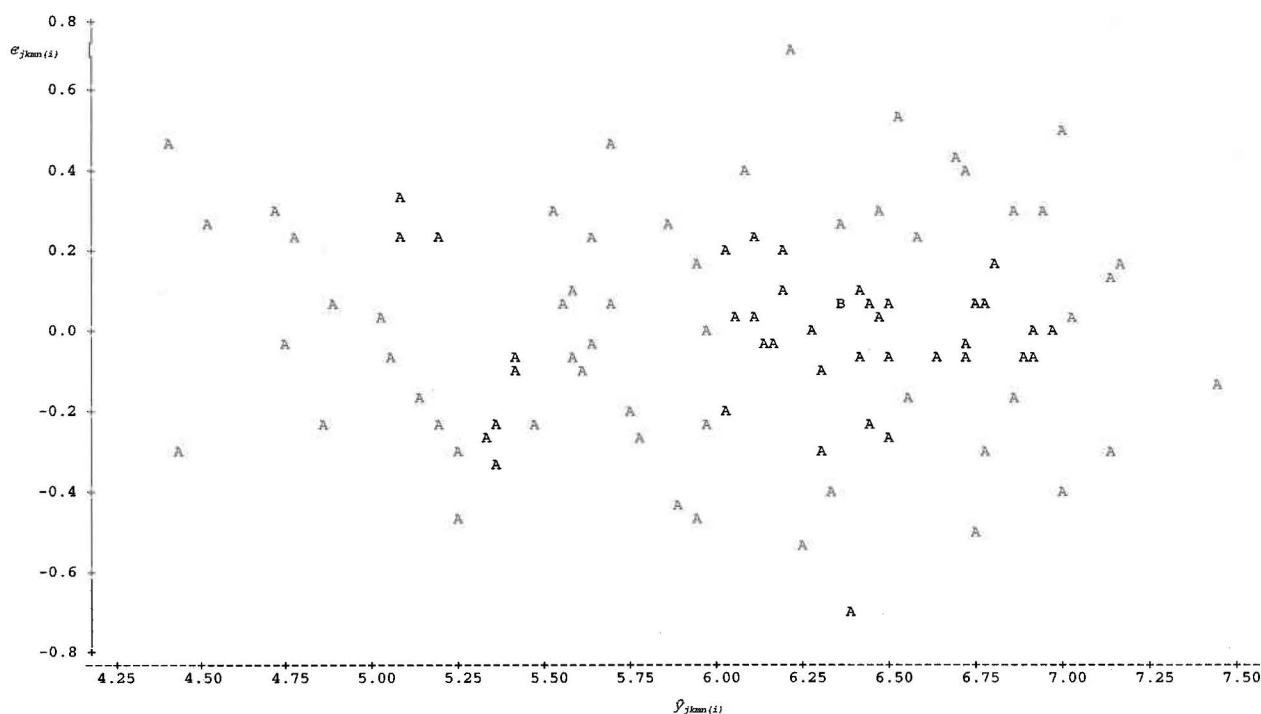


Figure C.2: Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance des mesures répétées du logarithme de la concentration d'atrazine dans la strate 0-10 cm.

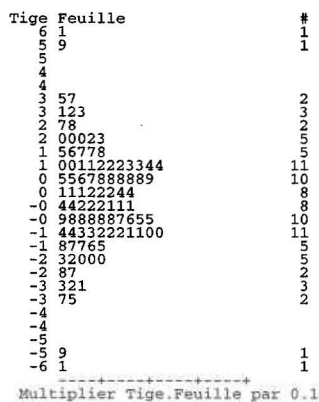
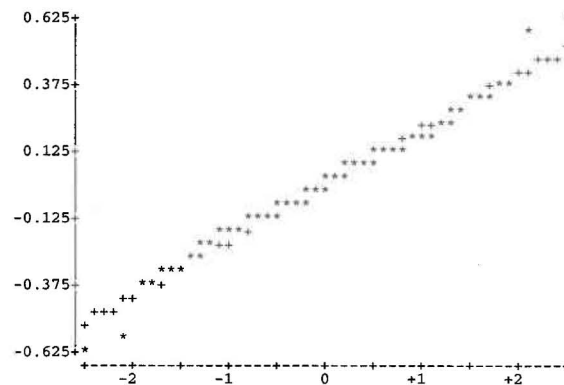
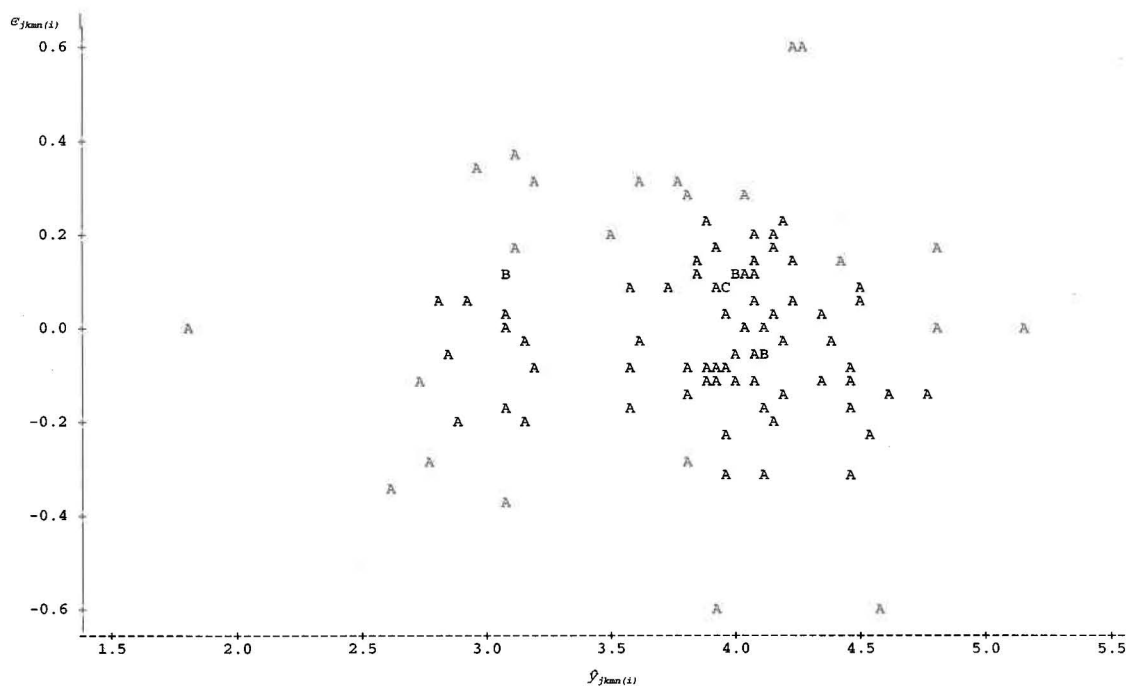
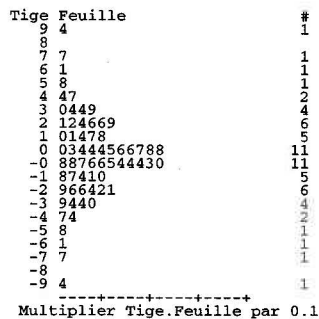
a) Diagramme à feuilles
des valeurs de $\epsilon_{jkmn(i)}$ b) Diagramme en boîte
des valeurs de $\epsilon_{jkmn(i)}$ c) Représentation des valeurs de $\epsilon_{jkmn(i)}$
sous la forme d'une droite de Henryd) Graphique des valeurs de $\epsilon_{jkmn(i)}$ en fonction de $\hat{y}_{jkmn(i)}$, la valeur prédite par le modèle (A = 1 valeur, B = 2 valeurs ...)

Figure C.3: Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance des mesures répétées du logarithme de la concentration de DEA dans la strate 0-10 cm.

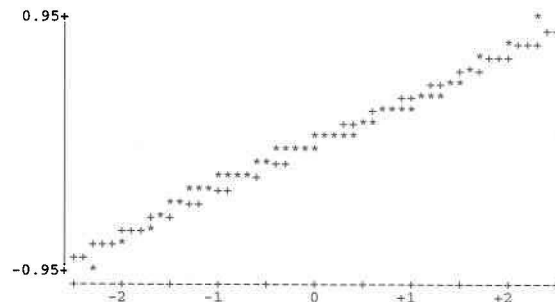
a) Diagramme à feuilles
des valeurs de $\epsilon_{jkmn(l)}$



b) Diagramme en boîte
des valeurs de $\epsilon_{jkmn(l)}$



c) Représentation des valeurs de $\epsilon_{jkmn(l)}$
sous la forme d'une droite de Henry



d) Graphique des valeurs de $\epsilon_{jkmn(l)}$ en fonction de $\hat{y}_{jkmn(l)}$, la valeur prédite par le modèle (A = 1 valeur, B = 2 valeurs ...)

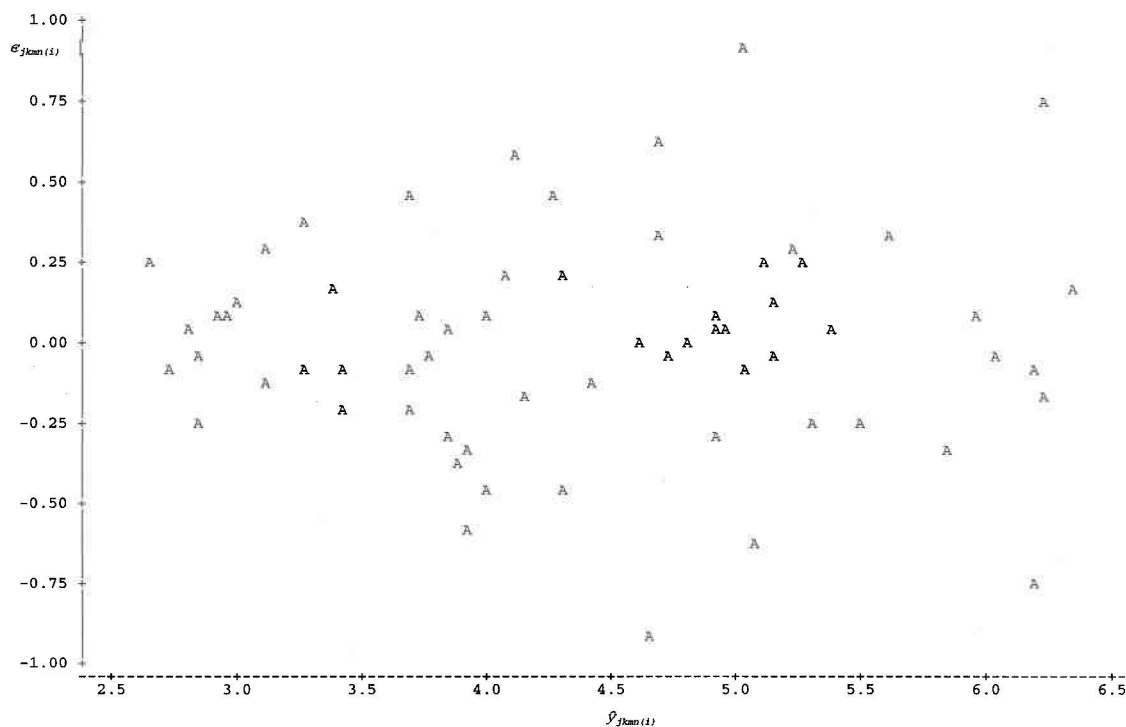


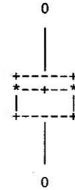
Figure C.4: Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance des mesures répétées du logarithme de la concentration de métolachlore dans la strate 10-20 cm.

a) Diagramme à feuilles
des valeurs de $\epsilon_{jkmn(i)}$

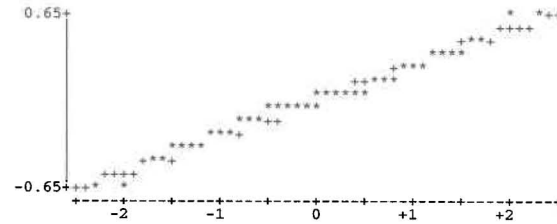
Tige	Feuille	#
6	77	2
5		
4	03	2
3	1358	4
2	06899	5
1	00122379	8
0	33344566899	11
-0	99866544333	11
-1	97322100	8
-2	99860	5
-3	8531	4
-4	30	2
-5		
-6	77	2

Multiplier Tige.Feuille par 0.1

b) Diagramme en boîte
des valeurs de $\epsilon_{jkmn(i)}$



c) Représentation des valeurs de $\epsilon_{jkmn(i)}$
sous la forme d'une droite de Henry



d) Graphique des valeurs de $\epsilon_{jkmn(i)}$ en fonction de $\hat{y}_{jkmn(i)}$, la valeur prédite par le modèle (A = 1 valeur, B = 2 valeurs ...)

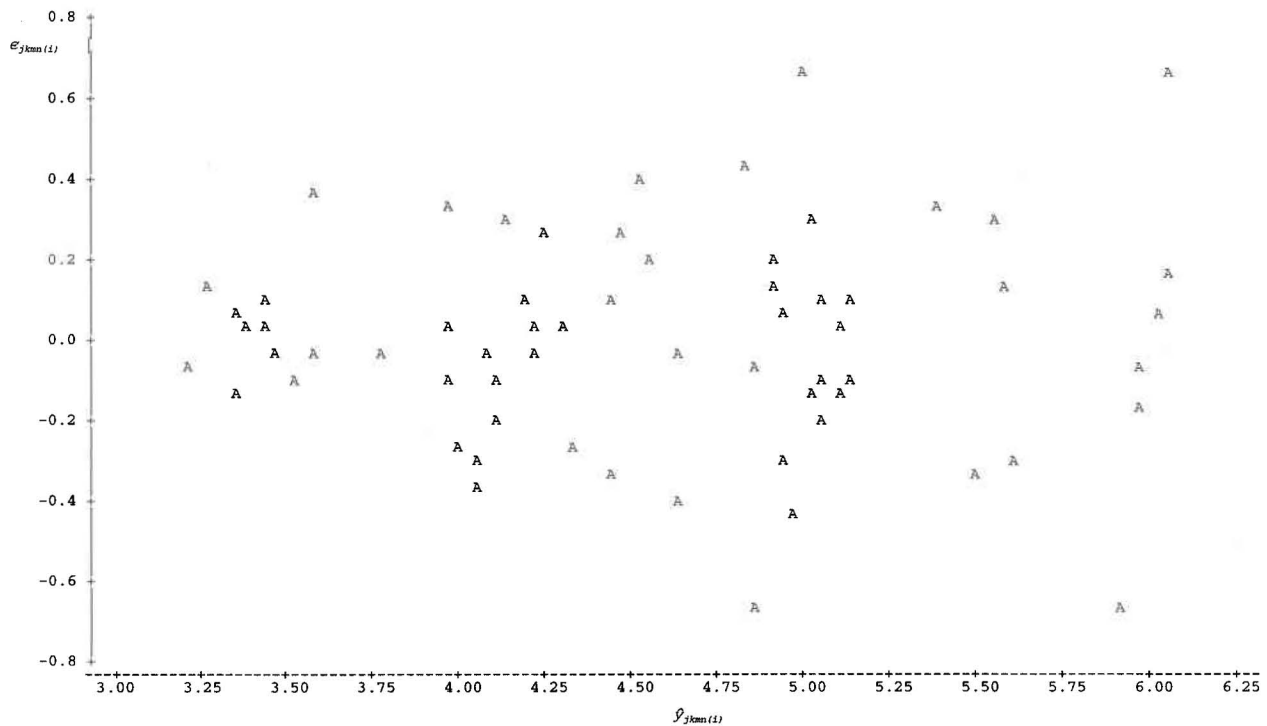
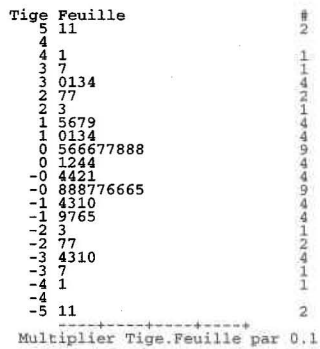
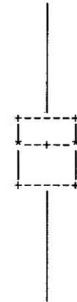


Figure C.5: Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance des mesures répétées du logarithme de la concentration d'atrazine dans la strate 10-20 cm.

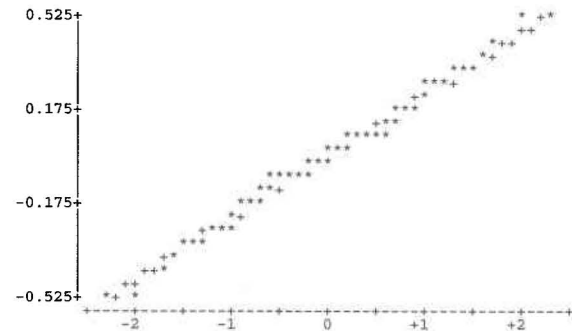
a) Diagramme à feuilles
des valeurs de $\epsilon_{jkmn(l)}$



b) Diagramme en boîte
des valeurs de $\epsilon_{jkmn(l)}$



c) Représentation des valeurs de $\epsilon_{jkmn(l)}$
sous la forme d'une droite de Henry



d) Graphique des valeurs de $\epsilon_{jkmn(l)}$ en fonction de $\hat{y}_{jkmn(l)}$, la valeur prédite par le modèle (A = 1 valeur, B = 2 valeurs ...)

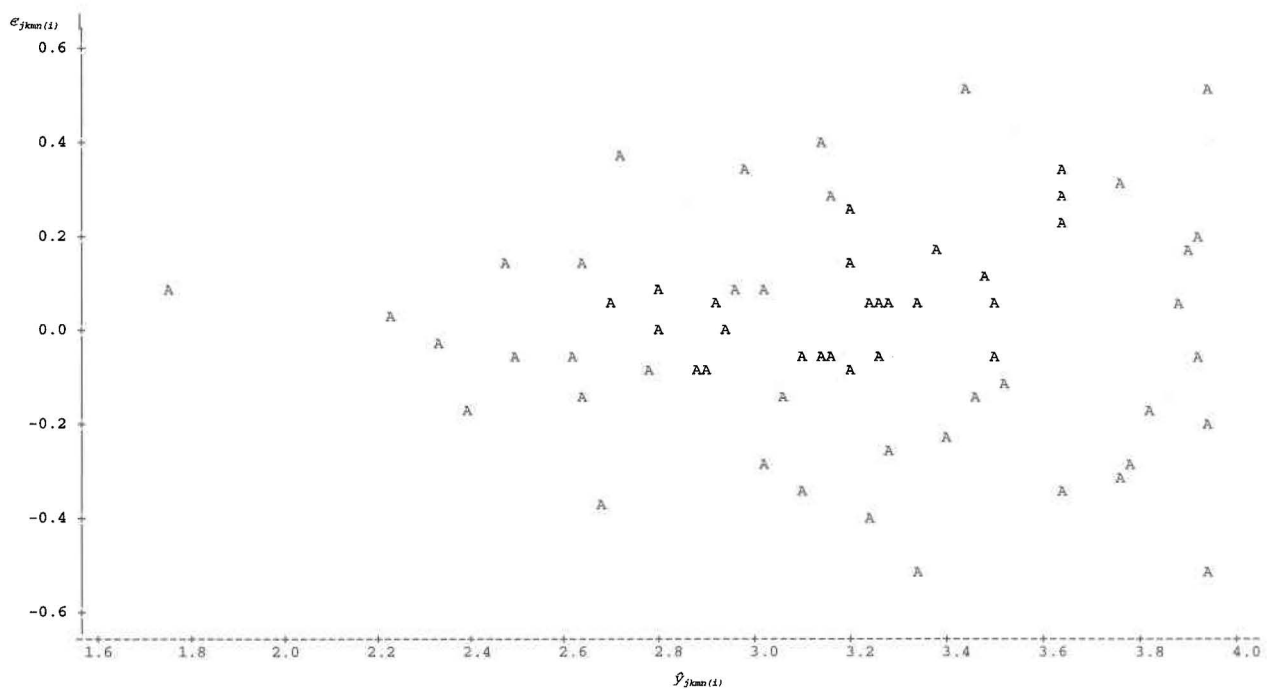


Figure C.6: Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance des mesures répétées du logarithme de la concentration de DEA dans la strate 10-20 cm.

a) Diagramme à feuilles
des valeurs de $\epsilon_{jkmn(l)}$

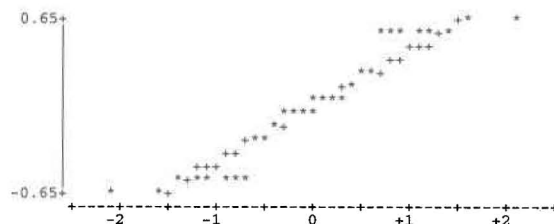
Tige	Feuille	#
6	22	6
5	111155	6
4		
3		
2	77	2
1	33	2
0	6688	4
-0	8866	4
-1	33	2
-2	77	2
-3		
-4		
-5	551111	6
-6	22	2

Multiplier Tige.Feuille par 0.1

b) Diagramme en boîte
des valeurs de $\epsilon_{jkmn(l)}$



c) Représentation des valeurs de $\epsilon_{jkmn(l)}$
sous la forme d'une droite de Henry



d) Graphique des valeurs de $\epsilon_{jkmn(l)}$ en fonction de $\hat{y}_{jkmn(l)}$, la valeur prédite par le modèle (A = 1 valeur, B = 2 valeurs ...)

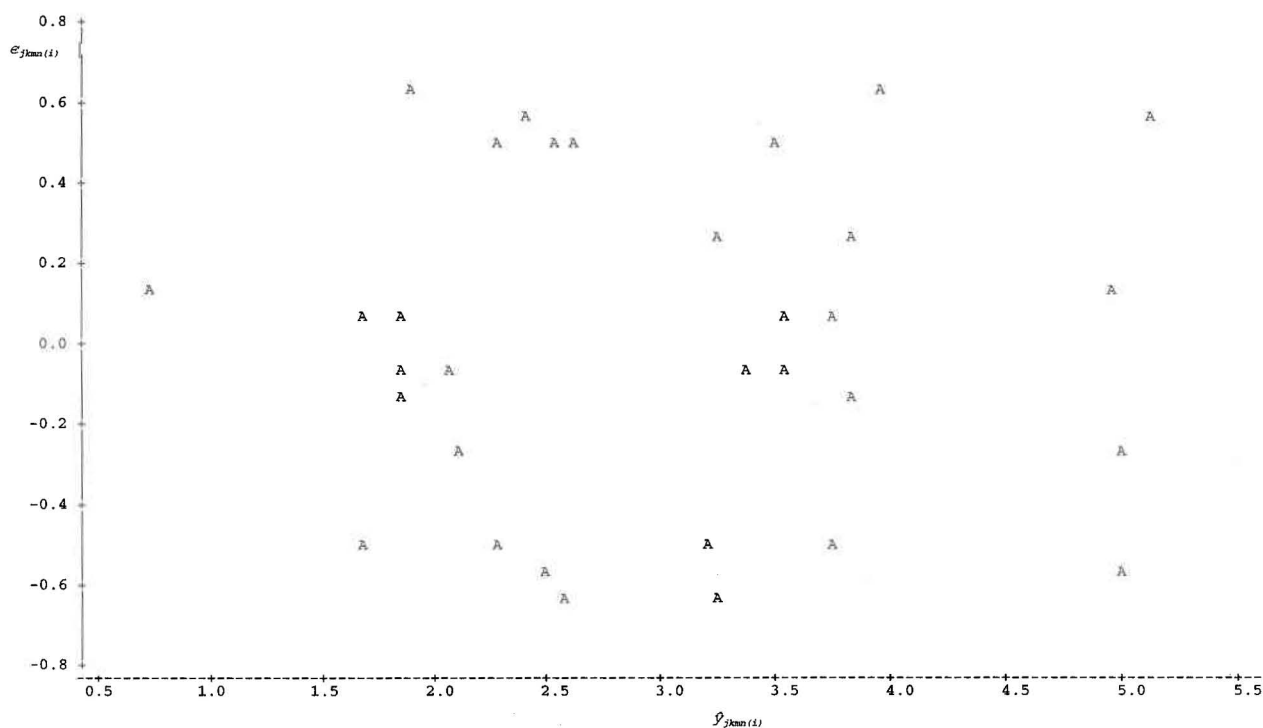
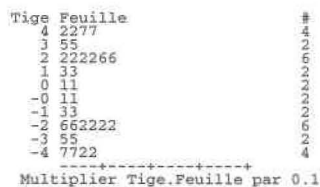
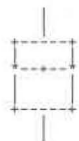


Figure C.7: Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance des mesures répétées du logarithme de la concentration de métolachlore dans la strate 20-30 cm.

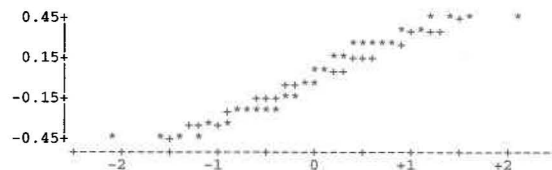
a) Diagramme à feuilles
des valeurs de $\epsilon_{jkmn(l)}$



b) Diagramme en boîte
des valeurs de $\epsilon_{jkmn(l)}$



c) Représentation des valeurs de $\epsilon_{jkmn(l)}$
sous la forme d'une droite de Henry



d) Graphique des valeurs de $\epsilon_{jkmn(l)}$ en fonction de $\hat{y}_{jkmn(l)}$, la valeur prédite par le modèle (A = 1 valeur, B = 2 valeurs ...)

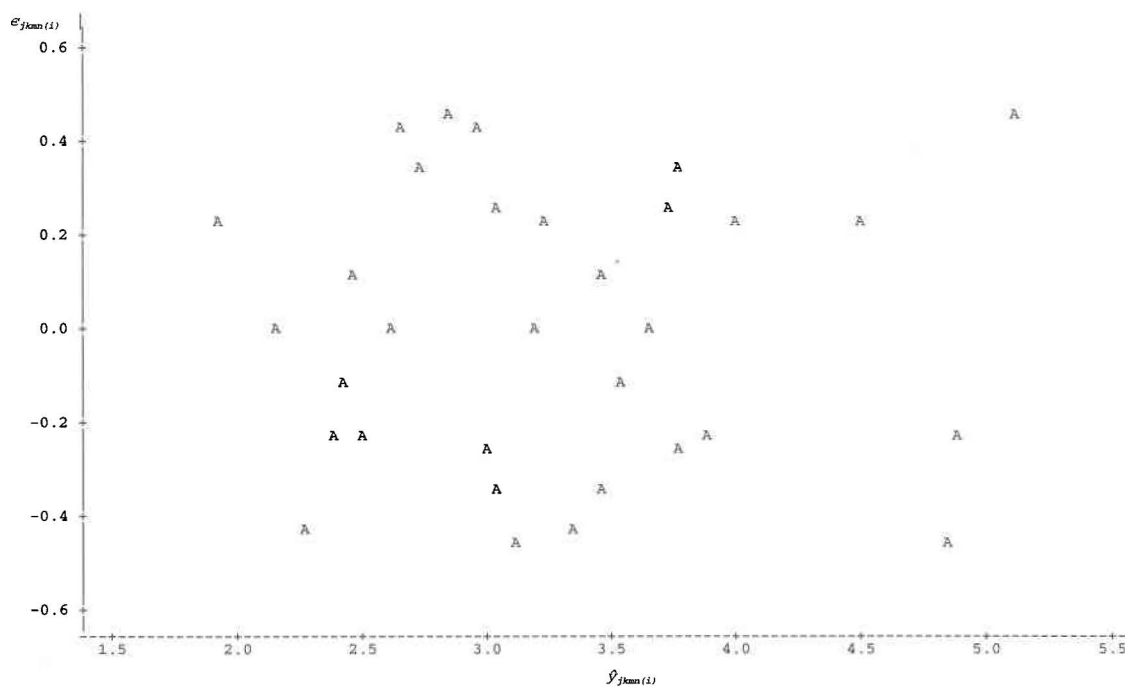


Figure C.8: Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance des mesures répétées du logarithme de la concentration d'atrazine dans la strate 20-30 cm.

a) Diagramme à feuilles
des valeurs de $r_{jkm(i)}$

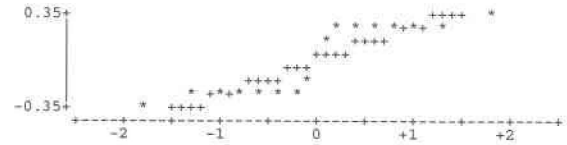
Tige	Feuille	#
3	3	1
2	004899	6
1	9	1
0		
-0		
-1	9	1
-2	998400	6
-3	3	1

-----+-----+-----+
Multiplier Tige.Feuille par 0.1

b) Diagramme en boîte
des valeurs de $r_{jkm(i)}$



c) Représentation des valeurs de $r_{jkm(i)}$
sous la forme d'une droite de Henry



d) Graphique des valeurs de $r_{jkm(i)}$ en fonction de $\hat{y}_{jkm(i)}$, la valeur prédite par le modèle (A = 1 valeur, B = 2 valeurs ...)

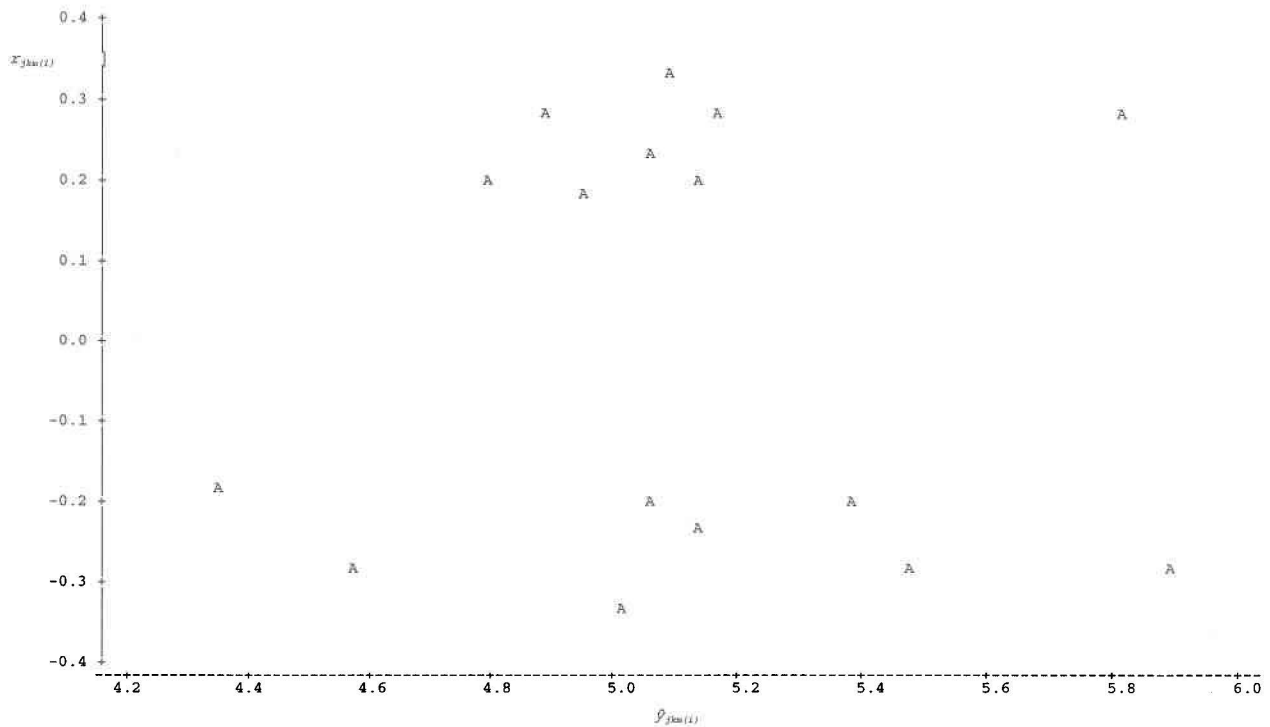


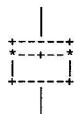
Figure C.10: Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance du logarithme de la concentration de métolachlore dans la strate 0-10 cm au jour 73.

a) Diagramme à feuilles
des valeurs de $r_{jkm(i)}$

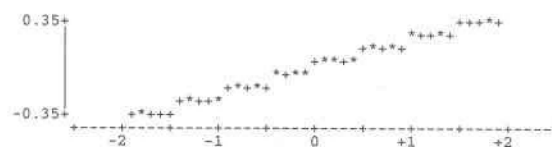
Tige	Feuille	#
3	7	1
2	57	2
1	15	2
0	367	3
-0	763	3
-1	51	2
-2	75	2
-3	7	1

Multiplier Tige.Feuille par 0.1

b) Diagramme en boîte
des valeurs de $r_{jkm(i)}$



c) Représentation des valeurs de $r_{jkm(i)}$
sous la forme d'une droite de Henry



d) Graphique des valeurs de $r_{jkm(i)}$ en fonction de $\hat{y}_{jkm(i)}$, la valeur prédite par le modèle (A = 1 valeur, B = 2 valeurs ...)

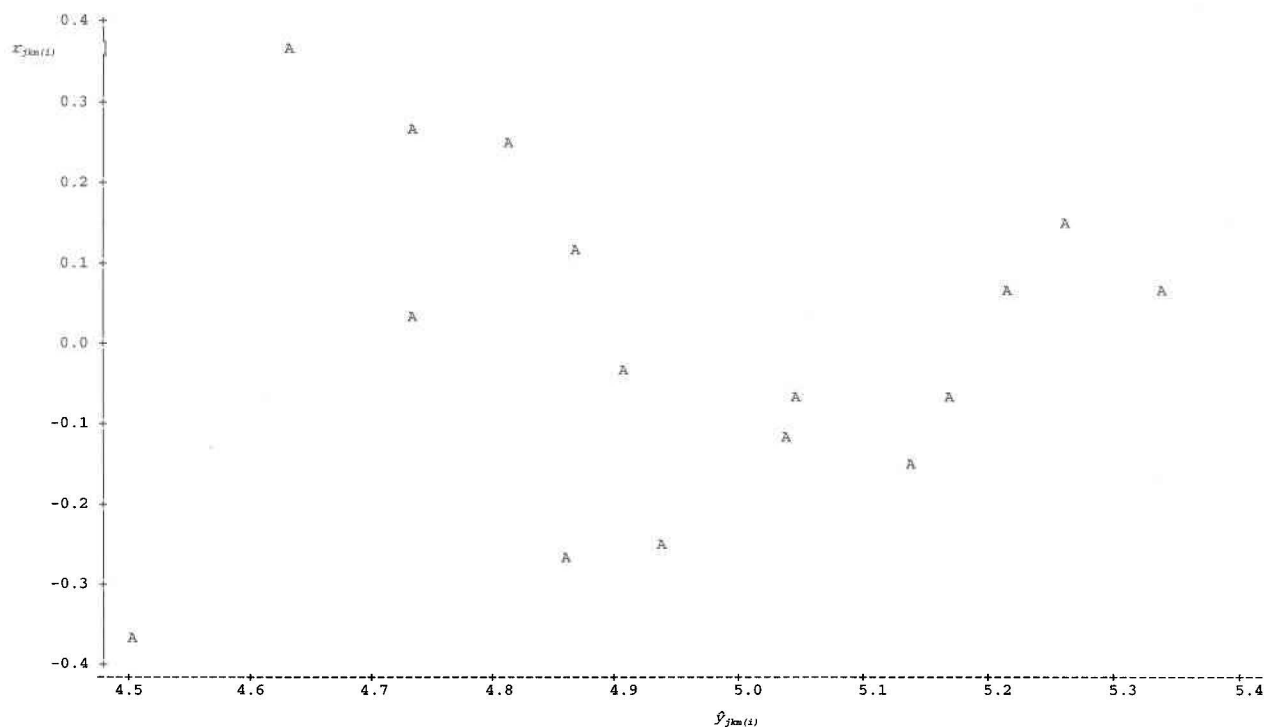


Figure C.11: Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance du logarithme de la concentration d'atrazine dans la strate 0-10 cm au jour 73.

a) Diagramme à feuilles
des valeurs de $r_{jkm(i)}$

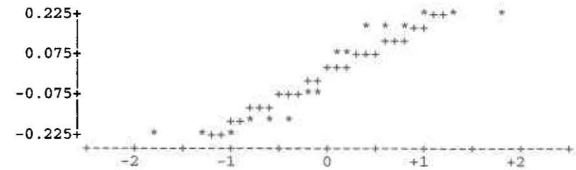
Tige	Feuille	#
2	0012	4
1	79	2
1		
0	99	2
0		
-0	99	2
-1		
-1	97	2
-2	2100	4

-----+-----+-----+-----+
Multiplier Tige.Feuille par 0.1

b) Diagramme en boîte
des valeurs de $r_{jkm(i)}$



c) Représentation des valeurs de $r_{jkm(i)}$
sous la forme d'une droite de Henry



d) Graphique des valeurs de $r_{jkm(i)}$ en fonction de $\hat{y}_{jkm(i)}$, la valeur prédite par le modèle (A = 1 valeur, B = 2 valeurs ...)

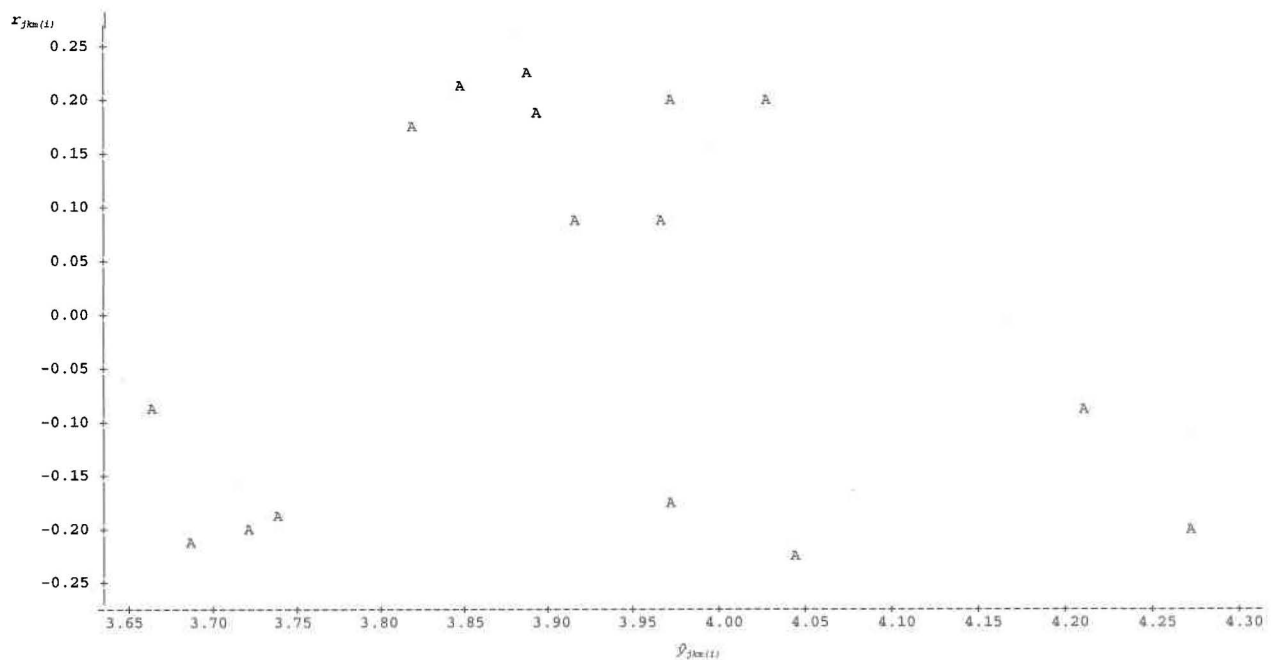


Figure C.12: Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance du logarithme de la concentration de DEA dans la strate 0-10 cm au jour 73.

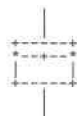
a) Diagramme à feuilles
des valeurs de $r_{jkm(i)}$

```

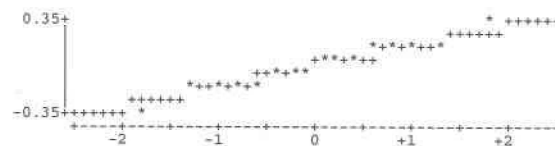
Tige Feuille #
0 0 1
1 2226 4
0 388 3
-0 883 3
-1 6222 4
-2 0 1
-3 0 1
-----
Multiplier Tige.Feuille par 0.1

```

b) Diagramme en boîte
des valeurs de $r_{jkm(i)}$



c) Représentation des valeurs de $r_{jkm(i)}$
sous la forme d'une droite de Henry



d) Graphique des valeurs de $r_{jkm(i)}$ en fonction de $\hat{y}_{jkm(i)}$, la valeur prédite par le modèle (A = 1 valeur, B = 2 valeurs ...)

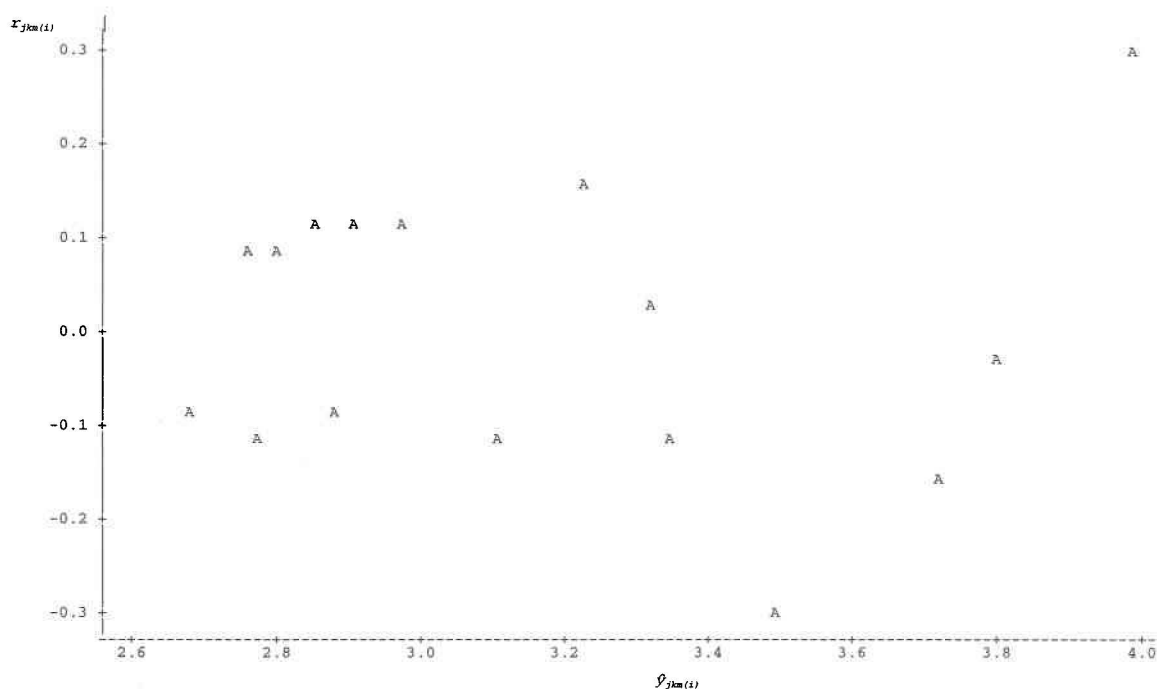


Figure C.13: Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance du logarithme de la concentration de métolachlore dans la strate 10-20 cm au jour 73.

a) Diagramme à feuilles
des valeurs de $r_{jkm(i)}$

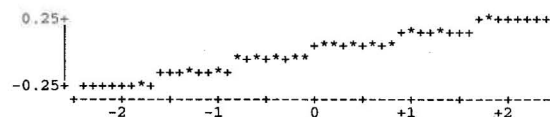
Tige	Feuille	#
2	3	1
1	19	2
0	12339	3
-0	93321	4
-1	91	5
-2	3	6

Multiplier Tige.Feuille par 0.1

b) Diagramme en boîte
des valeurs de $r_{jkm(i)}$



c) Représentation des valeurs de $r_{jkm(i)}$
sous la forme d'une droite de Henry



d) Graphique des valeurs de $r_{jkm(i)}$ en fonction de $\hat{y}_{jkm(i)}$ la valeur prédite par le modèle (A = 1 valeur, B = 2 valeurs ...)

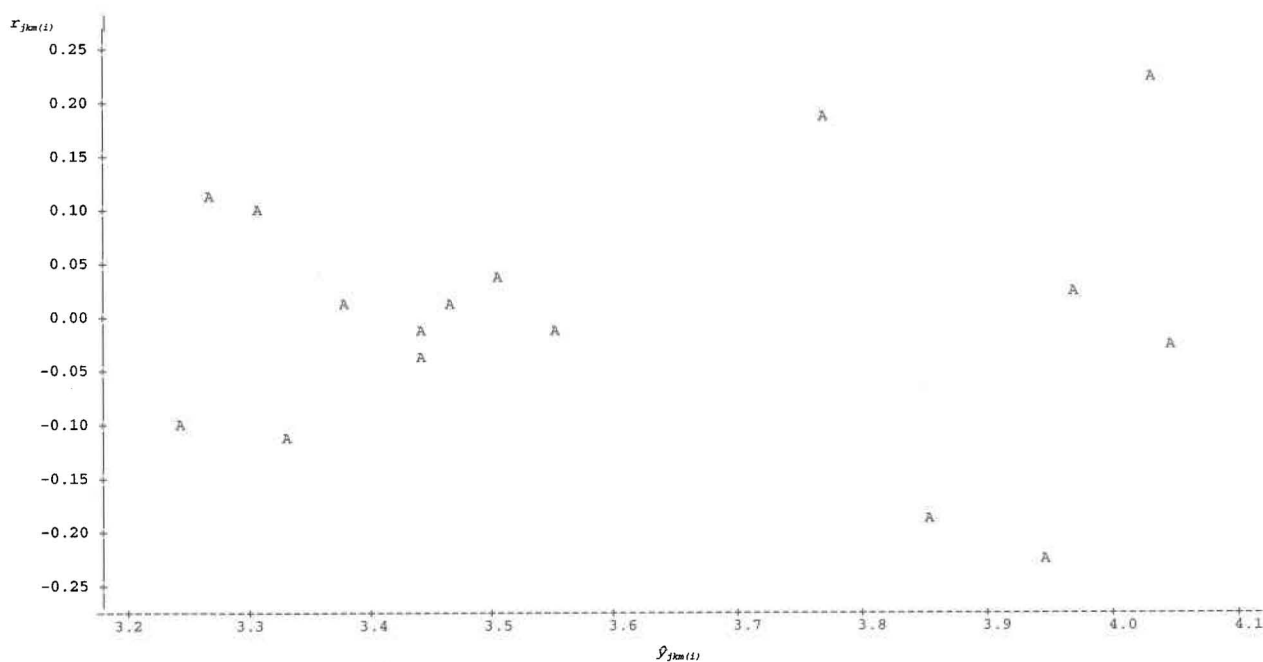


Figure C.14: Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance du logarithme de la concentration d'atrazine dans la strate 10-20 cm au jour 73.

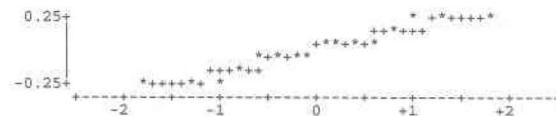
a) Diagramme à feuilles
des valeurs de $r_{jkm(l)}$

```
Tige Feuille #
2 267 3
1 1 1
0 2239 4
-0 9322 4
-1 1 1
-2 762 3
-----+-----+
Multiplier Tige.Feuille par 0.1
```

b) Diagramme en boîte
des valeurs de $r_{jkm(l)}$



c) Représentation des valeurs de $r_{jkm(l)}$
sous la forme d'une droite de Henry



d) Graphique des valeurs de $r_{jkm(l)}$ en fonction de $\hat{y}_{jkm(l)}$, la valeur prédite par le modèle (A = 1 valeur, B = 2 valeurs ...)

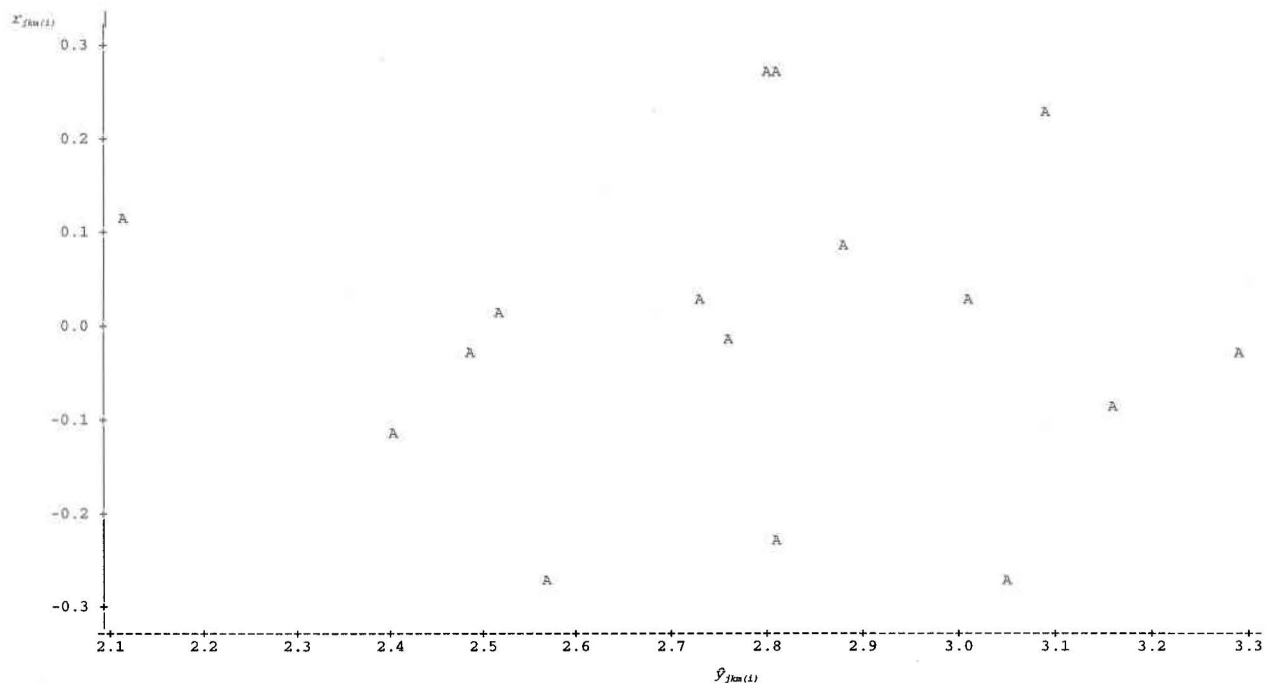


Figure C.15: Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance du logarithme de la concentration de DEA dans la strate 10-20 cm au jour 73.

a) Diagramme à feuilles
des valeurs de $r_{jkm(i)}$

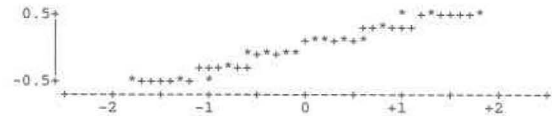
```

Tige Feuille      #
4 371             3
2 8               1
0 8933            4
-0 3398           4
-2 8              1
-4 173            3
-----+-----+
Multiplier Tige.Feuille par 0.1
  
```

b) Diagramme en boîte
des valeurs de $r_{jkm(i)}$



c) Représentation des valeurs de $r_{jkm(i)}$
sous la forme d'une droite de Henry



d) Graphique des valeurs de $r_{jkm(i)}$ en fonction de $\hat{y}_{jkm(i)}$, la valeur prédite par le modèle (A = 1 valeur, B = 2 valeurs ...)

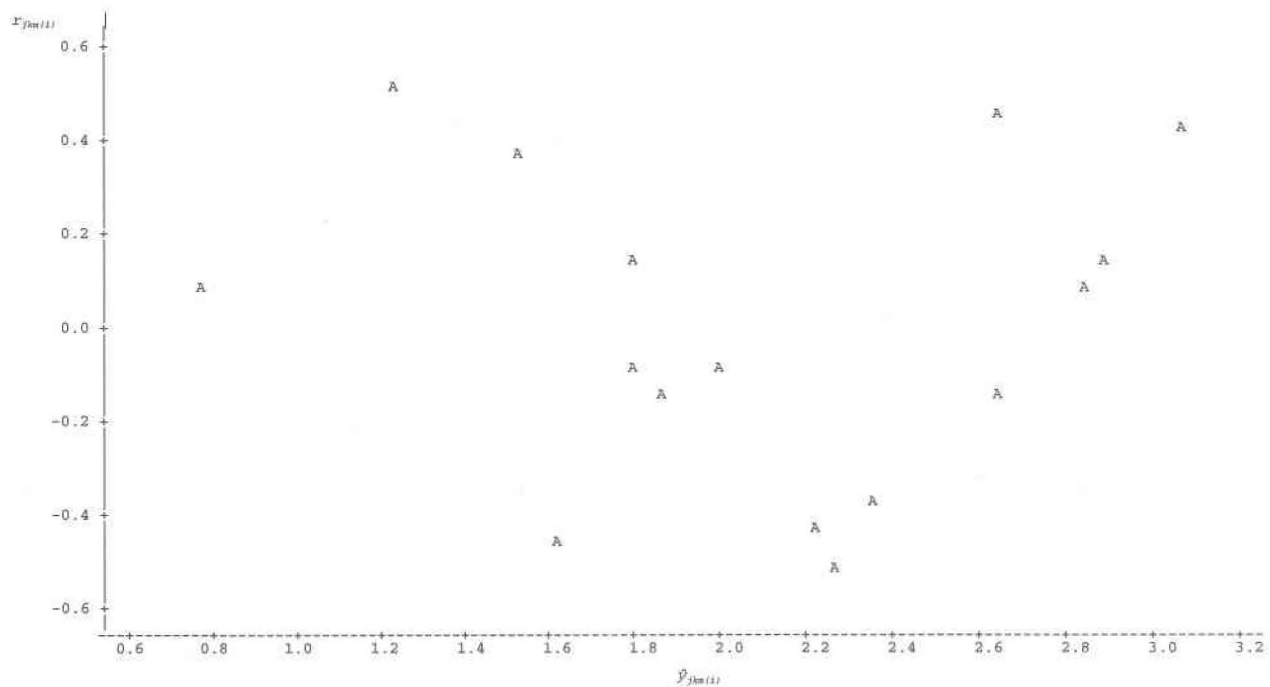


Figure C.16: Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance du logarithme de la concentration de métolachlore dans la strate 20-30 cm au jour 73.

a) Diagramme à feuilles
des valeurs de $r_{jkm(l)}$

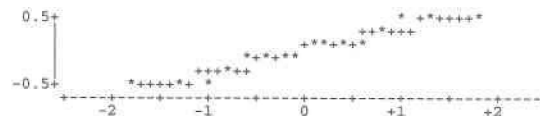
```
Tige Feuille #
4 0265 4
2 0 6695 4
-0 5966 4
-2 5620 4
-4
```

Multiplier Tige.Feuille par 0.1

b) Diagramme en boîte
des valeurs de $r_{jkm(l)}$



c) Représentation des valeurs de $r_{jkm(l)}$
sous la forme d'une droite de Henry



d) Graphique des valeurs de $r_{jkm(l)}$ en fonction de $\hat{y}_{jkm(l)}$, la valeur prédite par le modèle (A = 1 valeur, B = 2 valeurs ...)

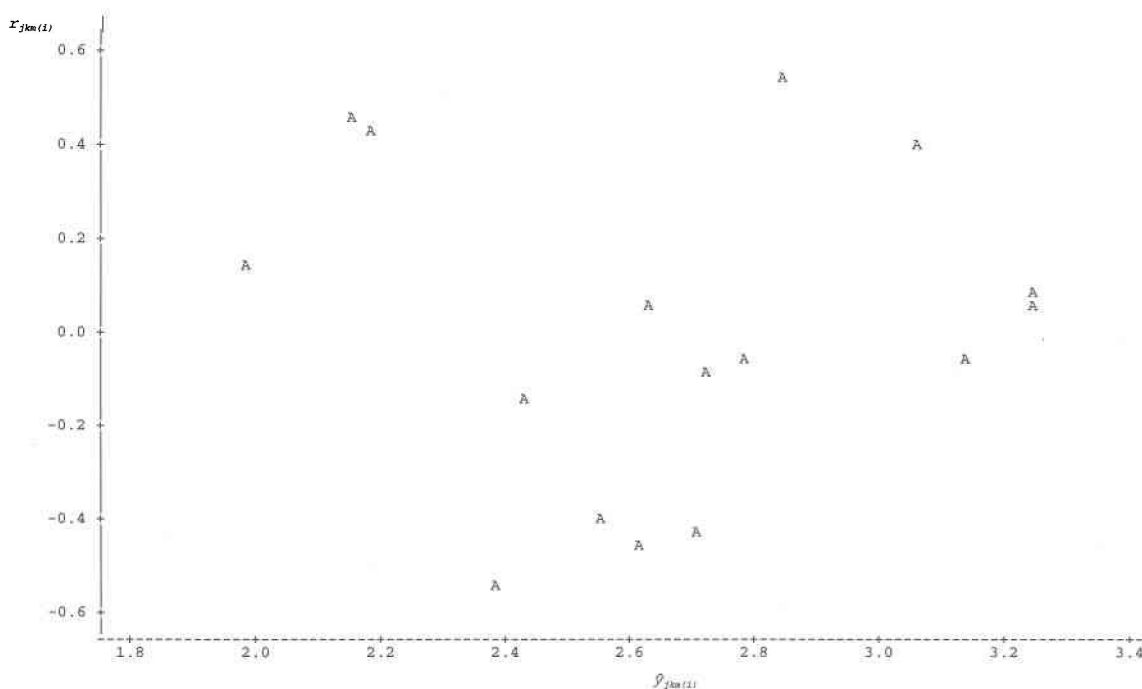


Figure C.17: Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance du logarithme de la concentration d'atrazine dans la strate 20-30 cm au jour 73.

a) Diagramme à feuilles des valeurs de $r_{jkm(l)}$

```

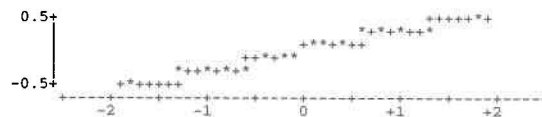
Tige Feuille
4 7
2 00158
0 64
-0 46
-2 85100
-4 7
Multiplier Tige.Feuille par 0.1

```

b) Diagramme en boîte des valeurs de $r_{jkm(l)}$



c) Représentation des valeurs de $r_{jkm(l)}$ sous la forme d'une droite de Henry



d) Graphique des valeurs de $r_{jkm(l)}$ en fonction de $\hat{y}_{jkm(l)}$, la valeur prédite par le modèle (A = 1 valeur, B = 2 valeurs ...)

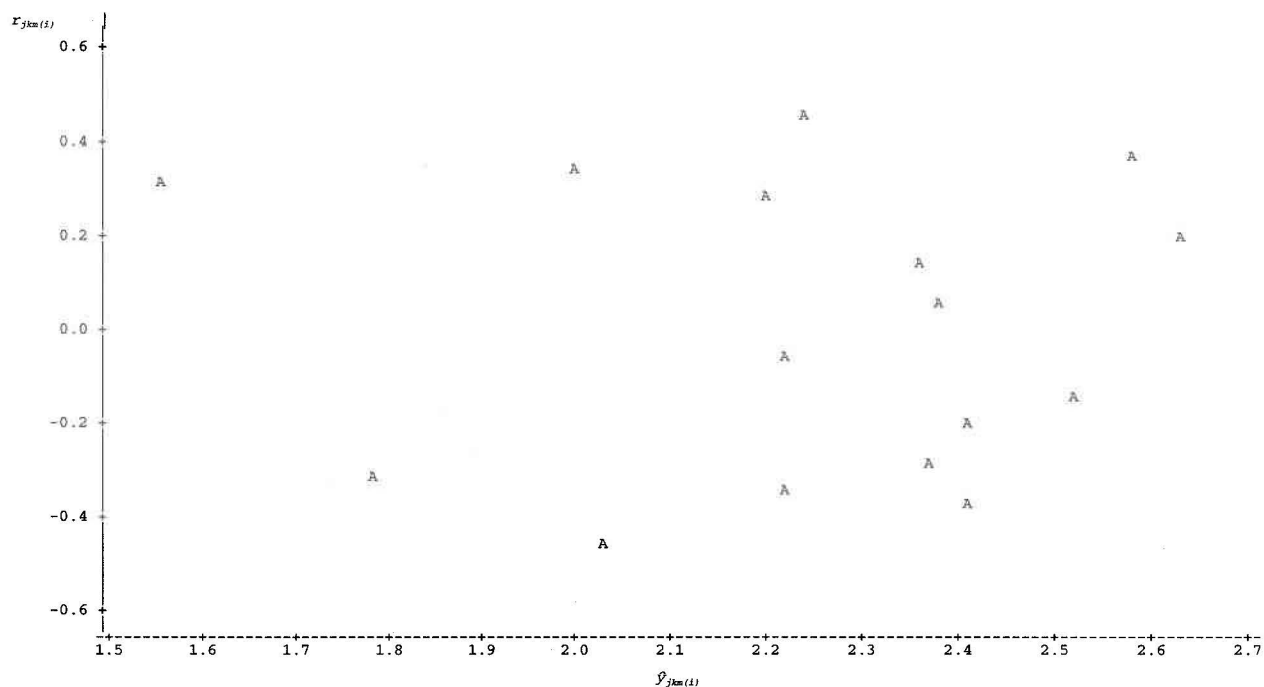


Figure C.18: Diagrammes et graphiques utilisés pour vérifier les hypothèses de l'analyse de la variance du logarithme de la concentration de DEA dans la strate 20-30 cm au jour 73.

C.3 Valeurs numériques des seuils observés

Le tableau C.2 présente les valeurs numériques des seuils de signification observés lors des analyses de la variance des mesures répétées. Le tableau C.3 présente les valeurs numériques des seuils de signification observés lors des analyses de la variance au jour 73.

Tableau C.2: Seuils de signification observés pour le métolachlore (MET), l'atrazine (ATR) et le DEA, lors des analyses de la variance des mesures répétées.^a Les analyses ont été effectuées à partir du logarithme de la concentration en composé.

Source ^b de variation	STRATE 0-10 CM			STRATE 10-20 CM			STRATE 20-30 CM		
	MET	ATR	DEA	MET	ATR	DEA	MET	ATR	DEA
C	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Erreur a	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P	0.8	0.4	0.2	0.1	0.9	0.2	0.5	0.3	0.2
T	0.6	0.9	1.0	0.4	0.1	0.2	0.5	0.5	0.6
P*T	0.09	0.1	0.4	0.02	0.05	0.4	0.9	1.0	0.9
C*P	0.8	0.7	0.7	0.7	1.0	0.2	1.0	0.7	0.7
C*T	0.04	0.03	0.3	0.03	0.01	0.4	0.05	0.03	0.1
C*P*T	0.6	0.6	0.7	0.3	0.4	0.5	0.9	0.8	0.4
Erreur b	-	-	-	-	-	-	-	-	-
I	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0006	0.0003	0.0005	0.009
C*I	0.4	0.1	0.1	0.002	0.0005	0.005	0.7	0.5	0.6
P*I	0.5	0.9	0.9	0.09	0.2	0.2	0.9	0.8	0.7
T*I	0.5	0.8	0.7	1.0	0.9	0.8	0.8	0.7	0.7
P*T*I	0.04	0.3	0.7	0.3	0.3	0.1	0.1	0.2	0.2
C*P*I	0.2	0.5	0.5	0.06	0.2	0.4	0.6	0.7	0.7
C*T*I	0.3	0.3	0.1	0.3	0.3	0.2	0.2	0.09	0.1
C*P*T*I	0.2	0.2	0.2	0.7	0.9	0.5	0.5	0.5	0.6
Erreur c	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^a Le jour 1 n'a pu être inclus dans l'analyse de la strate 0-10 cm (seule strate échantillonnée ce jour-là) car les valeurs des concentrations pour une des parcelles étaient manquantes pour ce jour. Par ailleurs, le champ et les erreurs n'ont pas été testées et il n'y a donc pas de seuil observé pour ces termes.

Tableau C.3: Seuils de signification observés pour le métolachlore (MET), l'atrazine (ATR) et le DEA, lors des analyses de la variance au jour 73.^a Les analyses ont été effectuées à partir du logarithme de la concentration en composé.

Source ^b de variation	STRATE 0-10 CM			STRATE 10-20 CM			STRATE 20-30 CM		
	MET	ATR	DEA	MET	ATR	DEA	MET	ATR	DEA
C	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Erreur a	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P	1.0	0.5	0.6	0.4	0.04	0.05	0.5	0.3	0.3
T	0.4	0.3	0.8	0.4	0.6	0.6	0.3	0.8	0.9
P*T	0.6	0.7	0.9	0.8	0.4	0.1	0.1	0.3	0.4
C*P	0.1	0.3	0.2	0.08	0.4	0.3	0.6	1.0	0.7
C*T	0.3	0.3	0.9	0.2	0.4	0.2	0.5	0.6	1.0
C*P*T	0.2	0.3	0.8	0.3	0.5	0.3	0.4	0.5	0.4
Erreur b	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^a Le champ et les erreurs n'ont pas été testées et il n'y a donc pas de seuil observé pour ces termes.

^b C = Champ, P = Période d'épandage du lisier, T = Travail primaire du sol et I = Intervalle de temps entre l'application des herbicides et la campagne d'échantillonnage. Les erreurs a et b correspondent respectivement aux erreurs Erreur(Champ) et Erreur(Parcèle).

C.4 Détails du calcul des demi-vies

La figure C.19 présente la régression utilisée pour calculer la demi-vie du métolachlore dans la strate 0-10 cm des parcelles C4, R4, C7 et R7; la figure C.20, la régression utilisée pour calculer la demi-vie de l'atrazine dans la strate 0-10 cm des parcelles C4, R4, C7 et R7; et la figure C.21, la régression utilisée pour calculer la demi-vie du métolachlore dans la strate 0-10 cm des parcelles AC, AR, PC et PR. La figure C.22 présente les régressions utilisées pour calculer les demi-vies moyennes du métolachlore et de l'atrazine dans la strate 0-10 cm des 16 parcelles expérimentales.

NOTES EXPLICATIVES CONCERNANT LES GRAPHIQUES PRÉSENTANT LES RÉGRESSIONS UTILISÉES POUR CALCULER LES DEMI-VIES (FIGURES C.19 À C.22):

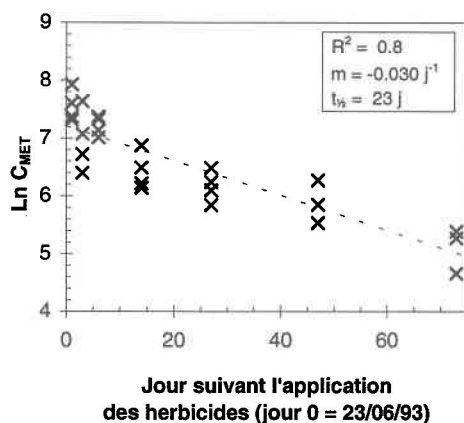
- Les abréviations suivantes sont utilisées pour les parcelles:

<i>C</i> pour "travail conventionnel (charrue)";	<i>R</i> pour "travail réduit (chisel)";
<i>A</i> pour "épandage de lisier à l'automne";	<i>P</i> pour "épandage de lisier au printemps";
<i>4</i> pour "champ de 4% de pente";	<i>7</i> pour "champ de 7% de pente";

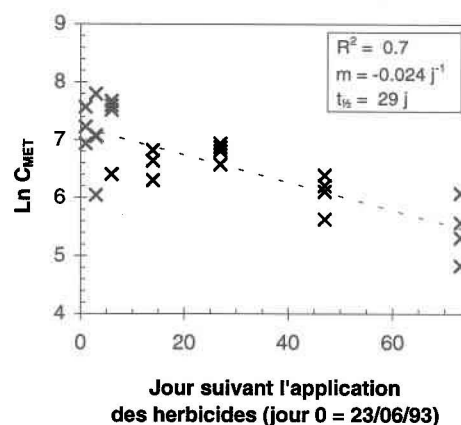
Par exemple, les parcelles C7 sont les parcelles de 7% de pente sur lesquelles un travail conventionnel a été effectué.

- Chacune des figures est constituée de plusieurs sous-figures. Chaque sous-figure présente graphiquement: 1) le logarithme népérien de la concentration de l'herbicide dans la strate 0-10 cm ($\ln C$) de certaines parcelles en fonction de J , le jour suivant l'application des herbicides; et 2) la droite de la régression linéaire (par la méthode des moindres carrés) de $\ln C$ sur J . Chaque sous-figure présente également, en encadré: 1) la pente (m) de la droite de la régression; 2) le coefficient de détermination (R^2) de la régression; et 3) la demi-vie ($t_{1/2}$) obtenue en supposant que la disparition de l'herbicide suit une cinétique d'ordre 1 (dans ce cas, $t_{1/2} = -\ln[2] / m$).
- Les valeurs des concentrations en composés étaient manquantes au jour 1 pour une des parcelles du champ de 4% de pente ayant subi un travail réduit et un épandage de lisier automnal. Par conséquent: 1) dans le cas des figures C.19 et C.20, la régression pour les parcelles 4R a été effectuée à partir de 27 (et non de 28) valeurs; 2) dans le cas de la figure C.21, la régression pour les parcelles AR a été effectuée à partir de 27 (et non de 28) valeurs; et 3) dans le cas de la figure C.22, la régression pour chacun des herbicides a été effectuée à partir de 111 (et non de 112) valeurs.

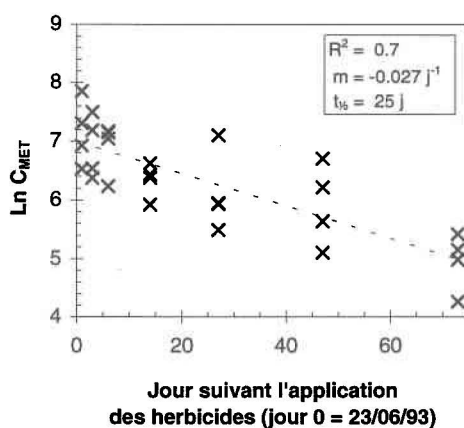
a) C4



b) R4



c) C7



d) R7

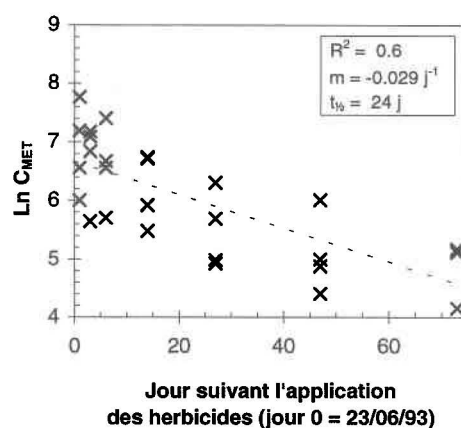
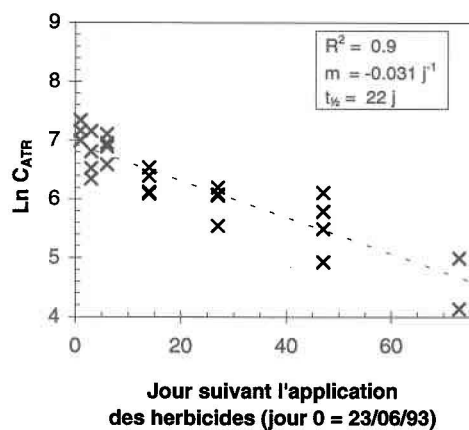
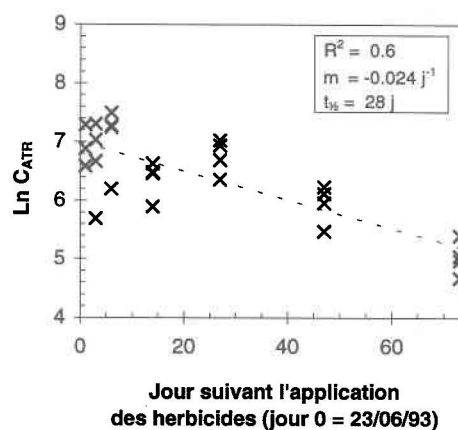


Figure C.19: Graphiques de $\ln C_{MET}$ en fonction de J et régression linéaire de $\ln C_{MET}$ sur J. $\ln C_{MET}$ est le logarithme népérien de la concentration de métolachlore dans la strate 0-10 cm et J est le jour suivant l'application des herbicides. Les sous-figures a, b, c et d présentent respectivement les résultats pour les parcelles C4, R4, C7 et R7. (Voir notes explicatives à la page 198.)

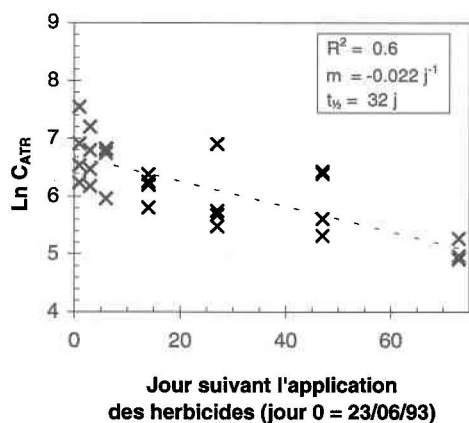
a) C4



b) R4



c) C7



d) R7

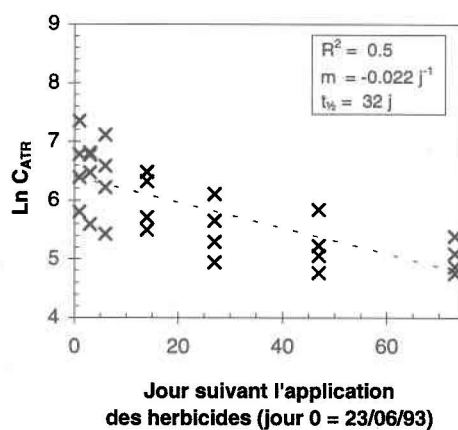
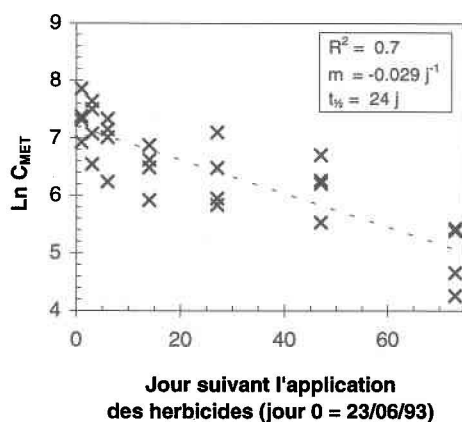
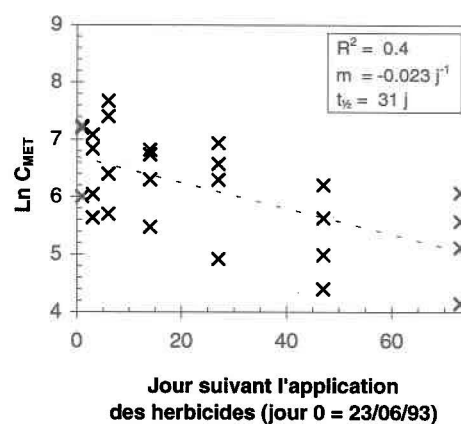


Figure C.20: Graphiques de $\ln C_{ATR}$ en fonction de J et régression linéaire de $\ln C_{ATR}$ sur J. $\ln C_{ATR}$ est le logarithme népérien de la concentration d'atrazine dans la strate 0-10 cm et J est le jour suivant l'application des herbicides. Les sous-figures a, b, c et d présentent respectivement les résultats pour les parcelles C4, R4, C7 et R7. (Voir notes explicatives à la page 198.)

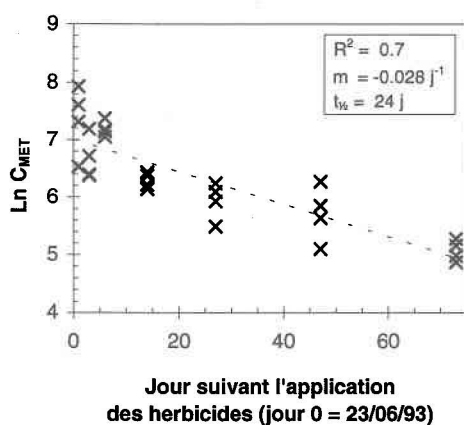
a) AC



b) AR



c) PC



d) PR

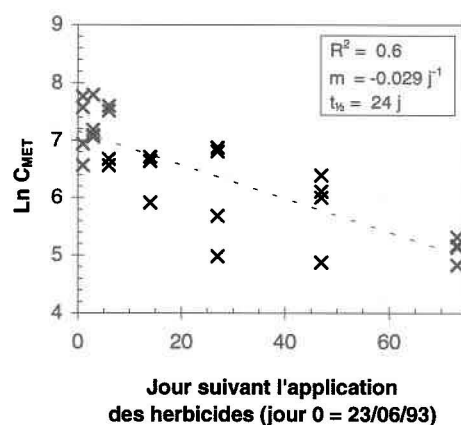
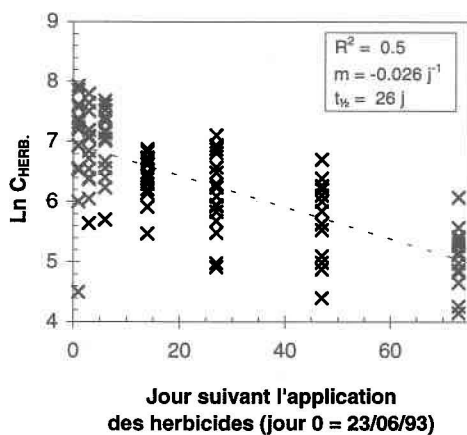


Figure C.21: Graphiques de $\ln C_{MET}$ en fonction de J et régression linéaire de $\ln C_{MET}$ sur J . $\ln C_{MET}$ est le logarithme népérien de la concentration de métolachlore dans la strate 0-10 cm et J est le jour suivant l'application des herbicides. Les sous-figures a, b, c et d présentent respectivement les résultats pour les parcelles AC, AR, PC et PR. (Voir notes explicatives à la page 198.)

a) Métolachlore



b) Atrazine

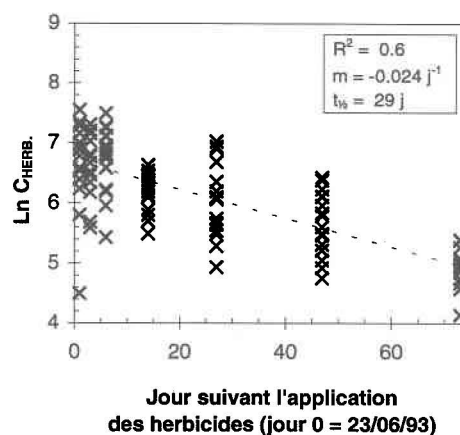


Figure C.22: Graphiques de $\ln C_{\text{HERB.}}$ en fonction de J et régression linéaire de $\ln C_{\text{HERB.}}$ sur J . $\ln C_{\text{HERB.}}$ est le logarithme népérien de la concentration d'herbicide dans la strate 0-10 cm des 16 parcelles et J est le jour suivant l'application des herbicides. Les sous-figures a et b présentent respectivement les résultats du métolachlore et de l'atrazine. (Voir notes explicatives à la page 198.)

C.5 Résultats concernant les facteurs de correction a(i) et b(i)

Le tableau C.4 présente les résultats du dosage des 48 solutions-étalons utilisées pour établir les facteurs de correction a(i) et b(i) définis à la section A.5.5 de l'annexe A. Ces 48 solutions sont divisées en six groupes (groupe 1 à 6) de huit solutions (solutions 1 à 8); le tableau A.5 de l'annexe A présente les concentrations réelles des solutions de chacun de ces six groupes.

Les figures C.23 à C.26 présentent graphiquement les données et les régressions pondérées à l'aide desquelles les facteurs de correction a(i) et b(i) ont été déterminés. Les figures C.23, C.24, C.25 et C.26 se rapportent respectivement au métolachlore, à l'atrazine, au DEA et au DIA.

Tableau C.4: Concentration dosée (ng/mL) de métolachlore (MET), d'atrazine (ATR), de DEA et de DIA dans la solution-étalon S du groupe G.^a

G		S							
		1	2	3	4	5	6	7	8
MET	1	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	1.2 E-1	N. D.
	2	3.9 E-1	4.7 E-1	5.5 E-1	4.2 E-1	4.4 E-1	3.7 E-1	4.1 E-1	3.7 E-1
	3	2.0 E+0	2.2 E+0	1.8 E+0	2.1 E+0	2.2 E+0	2.2 E+0	<u>5.9 E+0</u>	1.9 E+0
	4	<u>N. D.</u>	9.7 E+0	8.6 E+0	9.7 E+0	7.4 E+0	6.6 E+0	1.1 E+1	6.7 E+0
	5	3.7 E+1	3.5 E+1	4.2 E+1	3.9 E+1	3.6 E+1	3.8 E+1	4.2 E+1	4.1 E+1
	6	1.5 E+2	1.7 E+2	1.5 E+2	1.6 E+2	1.1 E+2	1.7 E+2	1.6 E+2	1.2 E+2
ATR	1	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	7.6 E-2	N. D.	9.7 E-2	N. D.
	2	3.0 E-1	3.6 E-1	4.4 E-1	3.2 E-1	3.8 E-1	2.9 E-1	3.4 E-1	2.9 E-1
	3	1.5 E+0	1.7 E+0	1.5 E+0	1.7 E+0	1.7 E+0	1.8 E+0	<u>4.7 E+0</u>	1.6 E+0
	4	<u>N. D.</u>	7.9 E+0	6.2 E+0	8.0 E+0	6.1 E+0	5.5 E+0	9.0 E+0	5.5 E+0
	5	3.0 E+1	2.8 E+1	3.4 E+1	3.2 E+1	2.9 E+1	3.0 E+1	3.4 E+1	3.3 E+1
	6	1.2 E+2	1.4 E+2	1.2 E+2	1.2 E+2	9.3 E+1	1.3 E+2	1.3 E+2	9.8 E+1
DEA	1	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	2	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	3	1.1 E+0	1.1 E+0	8.4 E-1	1.2 E+0	1.1 E+0	<u>3.4 E+4</u>	<u>3.2 E+0</u>	1.0 E+0
	4	<u>N. D.</u>	5.3 E+0	4.9 E+0	5.6 E+0	4.3 E+0	3.4 E+0	6.1 E+0	4.2 E+0
	5	2.2 E+1	1.9 E+1	2.4 E+1	2.2 E+1	1.9 E+1	2.3 E+1	2.5 E+1	2.2 E+1
	6	8.7 E+1	8.8 E+1	7.5 E+1	8.2 E+1	6.4 E+1	8.5 E+1	9.4 E+1	6.9 E+1
DIA	1	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	2	1.0 E+0	5.9 E-1	1.7 E+0	1.3 E+0	1.2 E+0	9.1 E-1	2.0 E+0	1.1 E+0
	3	1.3 E+0	2.1 E+0	1.5 E+0	2.0 E+0	1.9 E+0	<u>N. D.</u>	<u>8.7 E+4</u>	1.6 E+0
	4	<u>N. D.</u>	2.7 E+0	2.9 E+0	3.3 E+0	2.8 E+0	3.0 E+0	3.9 E+0	2.7 E+0
	5	1.1 E+1	9.0 E+0	1.2 E+1	1.1 E+1	8.9 E+0	1.3 E+1	1.2 E+1	1.0 E+1
	6	4.0 E+1	3.7 E+1	3.3 E+1	3.5 E+1	2.9 E+1	3.6 E+1	4.6 E+1	3.2 E+1

^a "N. D." signifie non détecté. Une valeur soulignée d'un trait constitue une valeur aberrante par rapport aux autres valeurs du groupe selon le test de Dixon (seuil utilisé: 0.05).

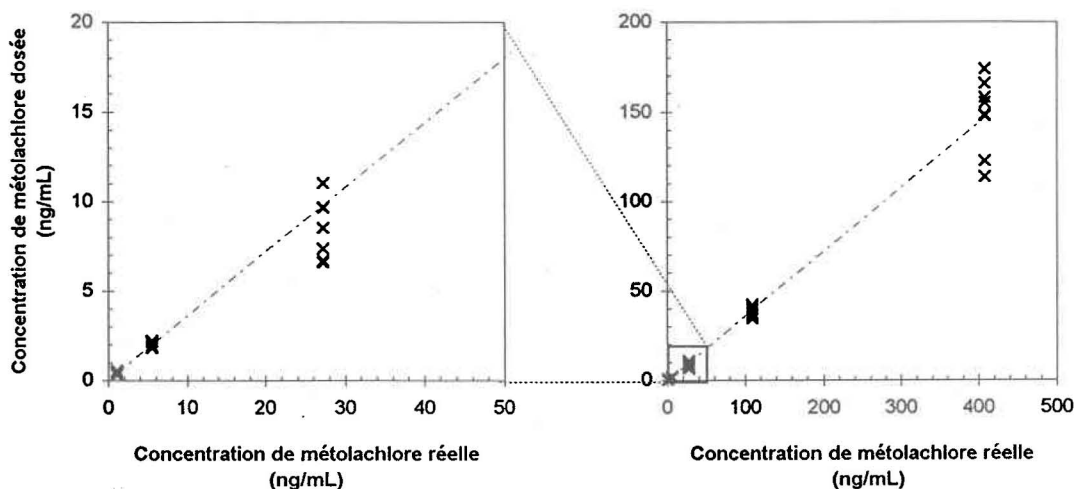


Figure C.23: Graphiques de la concentration de métolachlore dosée de la solution-étalon (y) en fonction de la concentration réelle de la solution-étalon (x).^a La droite représente la régression linéaire pondérée (par la méthode des moindres carrés) de y sur x; l'équation de cette droite est $y = 0.05 \text{ ng/mL} + 0.36 x$ (R^2 de 0.986).

(^a Les solutions-étalons utilisées sont les suivantes: toutes les solutions des groupes 2, 3, 4, 5 et 6 excepté la solution 7 du groupe 3 et la solution 1 du groupe 4. Le graphique de gauche présente une partie agrandie du graphique de droite.)

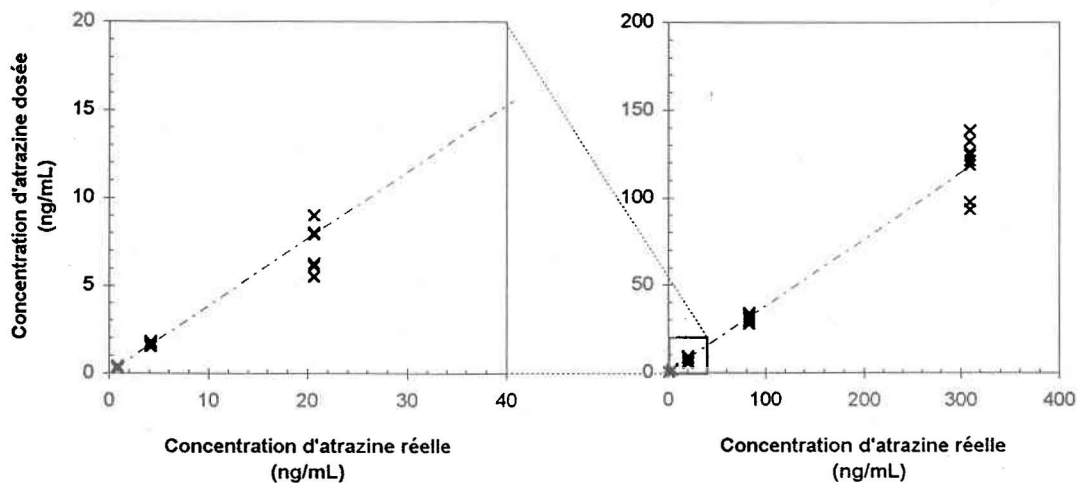


Figure C.24: Graphiques de la concentration d'atrazine dosée de la solution-étalon (y) en fonction de la concentration réelle (x) de la solution-étalon.^a La droite représente la régression linéaire pondérée (par la méthode des moindres carrés) de y sur x; l'équation de cette droite est $y = 0.04 \text{ ng/mL} + 0.38 x$ (R^2 de 0.987).

(^a Les solutions-étalons utilisées sont les suivantes: toutes les solutions des groupes 2, 3, 4, 5 et 6 excepté la solution 7 du groupe 3 et la solution 1 du groupe 4. Le graphique de gauche présente une partie agrandie du graphique de droite.)

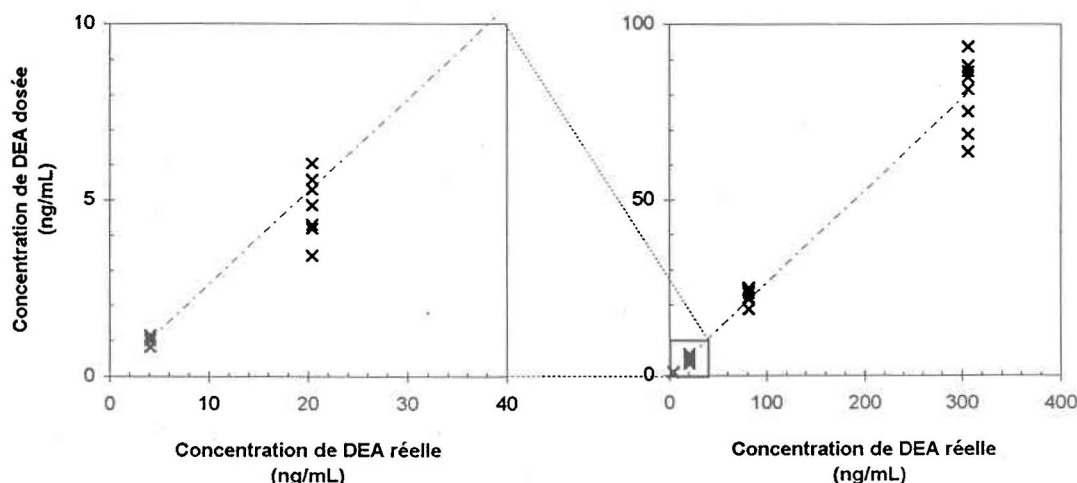


Figure C.25: Graphiques de la concentration de DEA dosée de la solution-étalon (y) en fonction de la concentration réelle (x) de la solution-étalon.^a La droite représente la régression linéaire pondérée (par la méthode des moindres carrés) de y sur x ; l'équation de cette droite est $y = -0.01 \text{ ng/mL} + 0.26 x$ (R^2 de 0.979).

(^a Les solutions-étalons utilisées sont les suivantes: toutes les solutions des groupes 3, 4, 5 et 6 excepté les solutions 6 et 7 du groupe 3 et la solution 1 du groupe 4. Le graphique de gauche présente une partie agrandie du graphique de droite.)

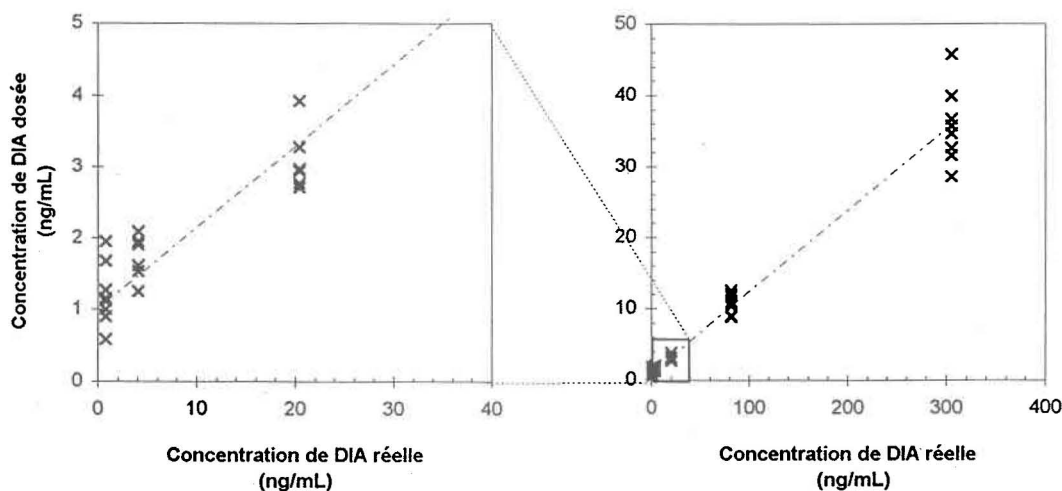


Figure C.26: Graphiques de la concentration de DIA dosée de la solution-étalon (y) en fonction de la concentration réelle (x) de la solution-étalon.^a La droite représente la régression linéaire pondérée (par la méthode des moindres carrés) de y sur x ; l'équation de cette droite est $y = 1.01 \text{ ng/mL} + 0.11 x$ (R^2 de 0.954).

(^a Les solutions-étalons utilisées sont les suivantes: toutes les solutions des groupes 2, 3, 4, 5 et 6 excepté les solutions 6 et 7 du groupe 3 et la solution 1 du groupe 4. Le graphique de gauche présente une partie agrandie du graphique de droite.)