IMPACTS DU TRAVAIL PRIMAIRE DU SOL ET DE LA PÉRIODE D'APPLICATION DU LISIER SUR L'EXPORTATION DE L'ATRAZINE ET DU MÉTOLACHLORE PAR RUISSELLEMENT DE SURFACE

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

par

Marie-Claude Guimond

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

Août 1995

À Marc et à ma famille

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier mon directeur de recherche, monsieur Pierre Lafrance, pour l'intérêt manifesté et pour l'aide scientifique apportée tout au long de ce travail de recherche.
J'aimerais également remercier mon collègue, monsieur Pierre Gagné, pour le support apporté, en particulier en chromatographie et en informatique.
J'aimerais aussi remercier l'équipe du projet FRDTE-Herbicides de l'INRS-Eau, pour l'échantillonnage et le pré-traitement des échantillons d'eau.
Je remercie madame Pauline Fournier et monsieur Paul Boisvert pour l'aide technique en chromatographie gazeuse, ainsi que le personnel et les étudiants du laboratoire qui ont toujours démontré un esprit coopératif.
Je tiens également à remercier madame Carole Hébert pour son appui à l'analyse statistique des résultats de cette recherche.
Je remercie le Service des Sols du MAPAQ pour l'accès au site expérimental étudié.
Je tiens finalement à souligner la contribution du Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada pour l'aide financière accordée au cours de mes études.
Enfin, je voudrais remercier d'une façon particulière mon père, monsieur Fernand Guimond, dont l'intérêt scientifique a su me guider tout au long de mes études.

RÉSUMÉ

Les concentrations d'herbicides retrouvées dans les eaux de surface présentent des risques pour la santé des écosystèmes. L'hypothèse du projet est que le niveau de contamination des eaux de surface par les herbicides, dû au ruissellement, varie selon les pratiques agricoles.
Des études ont montré que le travail de conservation du sol diminue certains impacts négatifs des activités agricoles sur les ressources en eau. Il est à penser que ces pratiques réduisent également les pertes en herbicides par ruissellement et érosion. D'autre part, la fertilisation organique en apport prolongé peut modifier les propriétés physiques, chimiques et microbiologiques des sols. Ces modifications des caractéristiques du sol peuvent entraîner des transformations dans les processus de biodégradation, d'adsorption et de transport des herbicides. Le but de cette étude est de quantifier sous conditions québécoises, l'effet de certaines pratiques culturales sur la perte d'herbicides vers les eaux de surface et d'identifier les pratiques qui minimisent les risques d'impacts environnementaux.
L'étude a été menée sur un site de culture du maïs-grain (loam limoneux de la série Le Bras). Le dispositif comprenait: deux pentes (P), deux travaux du sol (T) (conventionnel et chisel) et deux saisons d'application du lisier (S) (automne et printemps). Le site comprenait au total seize parcelles de culture et était aménagé selon un dispositif statistique de type hiérarchique, chaque traitement étant répété deux fois. Les champs étaient les unités expérimentales pour le facteur P, et les parcelles les unités expérimentales pour les facteurs T et S. Huit parcelles, regroupées en deux blocs de quatre parcelles adjacentes, 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.
Les herbicides appliqués étaient l'atrazine et le métolachlore. La concentration en atrazine, en deux de ses sous-produits phytotoxiques et en métolachlore a été mesurée lors de cinq événements pluviaux suite à l'application des herbicides au champ. La technique d'analyse comprenait une extraction liquide-solide sur une colonne octadécyl (C18), une concentration de l'extrait et un dosage par chromatographie capillaire en phase gazeuse. Des concentrations importantes d'atrazine et de métolachlore (au-delà de 1200 µg/L) ont été décelées lors du premier échantillonnage d'eau ruisselée. Les résultats ont montré que le premier événement pluvial (qui correspond au premier échantillonnage) contribue majoritairement à l'exportation des composés-parents. La présence au premier échantillonnage de concentrations significatives de sous-produits de l'atrazine indique une dégradation rapide de cet herbicide.
L'interaction pente-travail a eu un effet significatif sur la concentration en composés-parents exportés: la pente de 7% et le travail conventionnel donnant des concentrations plus élevées. Le travail réduit (chisel) a permis de diminuer les masses exportées de tous les composés herbicides. La saison d'application du lisier n'a pas eu d'effet sur les paramètres étudiés.
Finalement, il n'a pas été observé de relation étroite entre les concentrations d'herbicides et celles de carbone organique dissous.
Le choix de sites de culture présentant des pentes faibles et l'adoption de méthodes de conservation de l'eau (tel le travail réduit) seraient donc à privilégier pour solutionner les problèmes liés à la contamination des eaux de surface par les herbicides.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS iii

RÉSUMÉ iv

TABLE DES MATIÈRES v

LISTE DES TABLEAUX vii

LISTE DES FIGURES viii

1 INTRODUCTION 1
- 1.1 Impact environnemental des activités agricoles 1
- 1.2 Contamination des eaux de surface par les herbicides 2
- 1.3 Problématique 4

2 REVUE DE LITTÉRATURE 5
- 2.1 Processus d'atténuation des herbicides 5
  - 2.1.1 Transformation des herbicides 5
  - 2.1.2 Adsorption-désorption des herbicides 8
  - 2.1.3 Influence du carbone organique dissous 11
- 2.2 Impact de pratiques culturales sur l'exportation d'herbicides vers les eaux de surface 12
  - 2.2.1 Travaux primaires du sol 13
  - 2.2.2 Fertilisation organique 18
- 2.3 Objectifs de l'étude 19
  - 2.3.1 Objectifs 19
  - 2.3.2 Herbicides étudiés 20

3 MATÉRIEL ET MÉTHODES 23
- 3.1 Site expérimental et pratiques culturales 23
- 3.2 Échantillonnage 27
- 3.3 Méthodes analytiques 27
  - 3.3.1 Extraction et dosage des herbicides 27
  - 3.3.2 Dosage du carbone organique dissous 28
- 3.4 Analyse statistique 28

4 RÉSULTATS ET DISCUSSION 33
- 4.1 Données météorologiques 33
- 4.2 Concentrations et masses exportées 37
  - 4.2.1 Concentrations en herbicides 37
  - 4.2.2 Masses d'herbicides 47
  - 4.2.3 Pourcentage de la quantité appliquée de composés-parents qui est exportée 51
  - 4.2.4 Carbone organique dissous 54
- 4.3 Analyse statistique de l'impact des traitements 57
- 4.4 Évolution temporelle 69
  - 4.4.1 Composés-parents 69
  - 4.4.2 Sous-produits de l'atrazine 72

4.5 Relation entre les concentrations d'herbicides et celles du carbone organique dissous 76

5 CONCLUSION 83

6 BIBLIOGRAPHIE 87

ANNEXE A

Méthodologie détaillée 97
A.1 Site expérimental 98
A.2 Échantillonnage 101
A.3 Méthodes analytiques 103
A.3.1 Extraction des herbicides 103
A.3.1.1 Centrifugation de l'eau ruisselée 103
A.3.1.2 Extraction liquide-solide (cartouche C18) 104
A.3.1.3 Concentration des extraits 106
A.3.1.4 Étalon d'injection 106
A.3.2 Dosage des herbicides 108
A.3.3 Contrôle de la qualité 111
A.3.3.1 Produits utilisés 111
A.3.3.2 Nettoyage de la verrerie 111
A.3.3.3 Échantillons fortifiés 111
A.3.3.4 Rendements de récupération 112
A.3.3.5 Blancs de méthode 113
A.3.3.6 Duplicata d'extraction 113
A.3.3.7 Sensibilité et limite de détection instrumentale 115
A.3.4 Dosage du carbone organique dissous 116

ANNEXE B

Résultats complémentaires 117
B.1 Données brutes 118
B.2 Analyse statistique de l'impact des traitements sur les concentrations et les masses exportées 123
B.2.1 Analyse statistique de l'impact des traitements pour chaque date d'échantillonnage 123
B.2.1.1 Concentrations 126
B.2.1.2 Masses 133
B.2.2 Analyse statistique de l'impact des traitements sur les concentrations moyennes 136
B.2.3 Autres résultats 139

LISTE DES TABLEAUX

3.1 Caractéristiques physico-chimiques du sol (0-15 cm) de Saint-Lambert-de-Lévis (Source: Service des Sols, MAPAQ) 26
3.2 Degrés de liberté de l'analyse de variance 30
3.3 Degrés de liberté de l'analyse de variance (mesures répétées) 31
4.1 Rapport des concentrations atrazine:sous-produits de l'atrazine dans l'eau ruisselée 46
4.2 Résultats de l'analyse de variance pour les concentrations 59
4.3 Résultats de l'analyse de variance pour les masses 60
4.4 Coefficients de détermination (R^2) pour un ajustement exponentiel appliqué à l'évolution temporelle des concentrations en composés-parents dans l'eau ruisselée 72
4.5 Coefficients de détermination pour la régression linéaire entre la concentration en herbicides et celle en carbone organique dissous dans l'eau ruisselée 79
A.1 Rendements de culture du maïs-grain à Saint-Lambert-de-Lévis en 1992 et 1993 (Source: Service des Sols, MAPAQ) 100
A.2 Contribution des sédiments très fins, possiblement non éliminés par la centrifugation mais retenus sur 0,45 µm, à la concentration mesurée en herbicides dans l'eau ruisselée 105
A.3 Concentrations en herbicides retrouvées dans les blancs de méthode (eau déminéralisée) 115
B.1 Volumes d'eau ruisselée collectés aux parcelles aux différentes dates 118
B.2 Concentrations en herbicides et en carbone organique dissous dans l'eau ruisselée 119
B.3 Masses d'herbicides et de carbone organique dissous dans l'eau ruisselée 121
B.4 Résultats de l'analyse de variance (concentrations) pour chaque date 124
B.5 Résultats de l'analyse de variance (masses) pour chaque date 125
B.6 Résultats de l'analyse de variance pour les concentrations moyennes 138
B.7 Impact des différentes combinaisons de pratiques agricoles sur les concentrations et les masses exportées d'herbicides 139

LISTE DES FIGURES

2.1 Structure chimique de l'atrazine et de ses principaux sous-produits [Erickson and Lee 1989] 6
2.2 Structure chimique du métolachlore [Bollag and Liu 1990] 6
3.1 Site expérimental de culture de maïs-grain de Saint-Lambert-de-Lévis 25
3.2 Dispositif statistique (hiérarchique) du site de culture de maïs-grain de Saint-Lambert-de-Lévis (été 1993) 25
4.1 Conditions climatiques existantes durant l'étude à St-Lambert-de-Lévis en 1993 34
4.2 Coefficients de ruissellement obtenus sous les différentes combinaisons de pratiques culturales 34
4.3 Concentrations en composés-parents dans l'eau ruisselée 38
4.4 Rapport des concentrations métolachlore:atrazine dans l'eau ruisselée 39
4.5 Concentrations en sous-produits de l'atrazine dans l'eau ruisselée 40
4.6 Rapport des concentrations dééthylatrazine:déisopropylatrazine dans l'eau ruisselée 45
4.7 Masses en composés-parents exportées dans l'eau ruisselée 48
4.8 Masses en sous-produits de l'atrazine exportées dans l'eau ruisselée 49
4.9 Pourcentage de la quantité appliquée en composés-parents qui est exportée dans l'eau ruisselée 53
4.10 Concentrations et masses exportées en carbone organique dissous dans l'eau ruisselée 55
4.11 Impact des combinaisons pente * travail sur les concentrations en atrazine et en métolachlore dans l'eau ruisselée 62
4.12 Impact du travail du sol sur les masses exportées en atrazine et en métolachlore dans l'eau ruisselée 64
4.13 Impact du travail du sol sur les masses exportées en dééthylatrazine et en déisopropylatrazine dans l'eau ruisselée 65
4.14 Exemples de l'évolution temporelle des concentrations en composés-parents dans l'eau ruisselée 71
4.15 Évolution temporelle des concentrations en sous-produits de l'atrazine dans l'eau ruisselée 74
4.16 Relation entre les concentrations en composés herbicides et celles en carbone organique dissous dans l'eau ruisselée, obtenue à partir de la totalité des dates (parcelle 3) 78
4.17 Relation entre les concentrations en composés herbicides et celles en carbone organique dissous dans l'eau ruisselée, obtenue à partir de la première date et de la pente de 4% 80
A.1 Dispositif de collecte de l'eau de ruissellement 102
A.2 a. Montage utilisé pour l'extraction liquide-solide 107
b. Montage utilisé pour le séchage des colonnes C18 107
A.3 Structure chimique de l'amétryne utilisé comme étalon d'injection 110
A.4 Exemple de chromatogramme obtenu par CG 110
A.5 Rendements d'extraction des composés herbicides étudiés en fonction de leur concentration dans l'eau ruisselée 114
B.1 Impact des traitements sur les concentrations en composés dans l'eau ruisselée pour chaque date 127
B.2 Impact des traitements sur les masses en composés dans l'eau ruisselée pour chaque date 134

B.3 Impact des traitements sur les concentrations moyennes en composés dans l'eau ruisselée 138
B.4 Représentation de l'impact de la pente (pour analyse qualitative) sur les concentrations en composés herbicides dans l'eau ruisselée 140
B.5 Représentation de l'impact de la pente (pour analyse qualitative) sur les masses exportées en composés herbicides dans l'eau ruisselée 141

1 INTRODUCTION

1.1 Impact environnemental des activités agricoles

L'évolution des systèmes de culture au Québec a été caractérisée, pendant les trente dernières années, par l'intensification de la productivité agricole. La disponibilité de fertilisants azotés et de pesticides ainsi que l'augmentation de la mécanisation et du travail du sol ont permis aux agriculteurs de produire en quantité supérieure des variétés améliorées de certaines espèces végétales.

Cependant, une agriculture trop intensive affecte la qualité des sols agricoles et des milieux aquatiques environnants. L'érosion, le compactage, l'acidification et la perte en éléments nutritifs et en matières organiques vers les eaux de surface et souterraines constituent les formes les plus fréquentes de dégradation des sols. Il peut en résulter des rendements de cultures plus faibles, une lutte constante contre les mauvaises herbes et une demande sans cesse grandissante d'engrais [Dodge 1989] et de pesticides. Au Canada, la dégradation des sols coûte plus d'un milliard de dollars par année aux agriculteurs [Leblanc 1989]. Ces impacts se répercutent également sur la qualité des ressources en eau et de la vie des écosystèmes.

La détérioration des sols des terres cultivées et l'utilisation massive et toujours croissante d'herbicides sont présentement des préoccupations majeures pour les agriculteurs et les environnementalistes.

Comme il appert que l'érosion des sols et l'infiltration de l'eau sont directement affectées par le type de travail de sol et la quantité de résidus organiques de culture demeurant à la surface du sol [Moore 1981], des modes de travaux agricoles visant à minimiser l'érosion et à maximiser l'infiltration ont été mis au point. En laissant les résidus de la culture précédente sur ou près de la surface du sol, le travail minimum du sol permet le maintien des niveaux de matière organique. Cette dernière joue un rôle important dans l'agrégation et la stabilisation de la structure des sols. Les façons culturales réduites ont donc ainsi un impact positif sur les pertes de sol et d'eau ruisselée [Bernard 1991]. La matière organique augmente également la capacité de rétention en eau et en éléments nutritifs du sol [Leblanc 1989]. Le travail réduit permet donc de créer un environnement favorable à la croissance des plantes et retarde l'épuisement du sol. En raison de leurs effets bénéfiques et de la diminution des opérations agricoles qu'elles entraînent, les pratiques culturales

réduites sont de plus en plus utilisées par les agriculteurs. En 1987 aux États-Unis, au-delà de trente-cinq millions d'hectares étaient cultivés sous un travail réduit favorisant la conservation des sols [Thorton 1987].

D'autre part, l'utilisation croissante des herbicides et la présence de ces derniers en concentrations non négligeables au-delà de leur site d'application inquiètent les agriculteurs et les différents intervenants du milieu environnemental. Les herbicides permettent d'augmenter les rendements des cultures traitées tout en diminuant les dépenses énergétiques (e.g. diminution de la quantité de carburant utilisé pour le sarclage). Compte tenu de leurs impacts positifs sur la productivité agricole, il n'est pas surprenant de voir leur utilisation augmenter. Malheureusement, un usage abusif des herbicides affecte la qualité des écosystèmes. L'emploi des herbicides constitue donc présentement une préoccupation environnementale majeure. Au Canada, le pourcentage des terres agricoles traitées avec des pesticides est passé de 20% à plus de 50% entre 1970 et 1985 [Environnement Canada 1991a]. Les herbicides agissent de façon sélective contre les plantes adventices visées. Cependant, ils peuvent parfois affecter des espèces végétales non-ciblées par le traitement. De plus, ils peuvent se retrouver dans les différents compartiments de l'écosystème suite à leur application. Ils sont souvent présents dans les couches inférieures du sol où ils peuvent présenter une grande rémanence. Ils peuvent également se retrouver dans l'eau ruisselée et l'eau souterraine. Étant donné leur toxicité, leur présence dans l'eau à une concentration significative devient inquiétante pour la santé des utilisateurs de cette ressource.

1.2 Contamination des eaux de surface par les herbicides

Plusieurs études ont montré la présences d'herbicides dans le fleuve St-Laurent et ses tributaires [Environnement Canada 1986] et dans les eaux de drainage du bassin versant de la rivière Yamaska [Muir et al. 1978]. Des concentrations en herbicides ont également été décelées dans les eaux d'approvisionnement de plusieurs municipalités du Québec [Ayotte 1987]. Entre 1980 et 1991, des échantillonnages d'eau de rivières situées dans les régions de culture intensive (Yamaska, Saint-François, Richelieu, Châteaugay, l'Assomption, la Tortue) ont montré la présence de pesticides tels que l'atrazine, le diazinon, le lindane et l'endosulfan à des concentrations excédant le seuil de qualité. Les normes pour la protection de la vie aquatique sont de 2 µg/L pour l'atrazine, 0,08 µg/L pour le diazinon,

0,01 µg/L pour le lindane et 0,02 µg/L pour l'endosulfan. D'autres pesticides tels que le métolachlore, le chlordane, le piclorame, le silvex et la simazine ont été retrouvés à des concentrations plus faibles dans ces mêmes rivières [Forrest and Caux 1990; Ministère de l'Environnement du Québec, Direction du milieu agricole et du contrôle des pesticides 1992].

La détection dans les eaux de surface de concentrations significatives et parfois croissantes en herbicides montre l'urgence d'identifier et de contrôler les sources de cette contamination diffuse. Les herbicides détériorent la qualité du milieu aquatique et celle de l'eau de consommation. Les concentrations retrouvées représentent parfois des risques pour la santé des écosystèmes et de l'être humain. Pour évaluer le potentiel de contamination des eaux de surface et pour contrôler les apports en herbicides vers les eaux de surface, il est nécessaire de bien comprendre les différents processus affectant le devenir de l'herbicide appliqué. Les processus d'atténuation des herbicides dans le sol agissent sur la persistance et la mobilité des composés. Ces processus sont: la photodécomposition, la dégradation microbienne, la dégradation abiotique (i.e. l'hydrolyse), la volatilisation, l'adsorption et le transport par ruissellement ou par infiltration [Environnement Canada 1990]. Les propriétés physico-chimiques de l'herbicide (polarité, pression de vapeur et solubilité) sont en partie responsables de l'importance et de la vitesse relative de chacun de ces processus d'atténuation. Des facteurs environnementaux et agricoles comme la durée et l'intensité des précipitations, le délai entre l'application d'herbicides et le premier événement pluvial d'importance, la température, l'ensoleillement, le type de sol, l'activité microbiologique du sol, la topographie des lieux, la présence de résidus organiques de culture sur la surface du sol, le mode d'application des herbicides (incorporation, préémergence, postlevée, etc.), la quantité d'herbicides appliqués, le type et la quantité de fertilisant organique appliqué et les pratiques agricoles de conservation du sol influencent également les processus d'atténuation.

La contamination des eaux de surface par les herbicides origine de l'exportation de ces derniers par ruissellement et érosion ainsi que par drainage des terres cultivées. Le ruissellement constitue une source diffuse de contamination importante. En Ontario, dans le bassin des Grands Lacs, le ruissellement faisant suite à des événements pluviaux importants contribue pour 60% à la présence de pesticides dans les eaux de surface [Frank et al. 1982]. La qualité de l'eau de surface est donc directement liée en partie à une bonne gestion des sols agricoles et à une diminution de la quantité d'herbicides appliquée.

1.3 Problématique

L'étude actuelle s'inscrit dans une perspective de maintien de la qualité des eaux de surface en milieu agricole. Les systèmes de culture intégrés visent à concilier le développement durable des ressources agricoles, l'obtention de rendements agricoles élevés et la protection de l'environnement (e.g.: eau de surface). Des études ont montré que le travail réduit du sol diminue les impacts négatifs des activités agricoles sur les ressources en eau et en sol [Bernard 1991]. Le travail réduit diminuerait notamment les pertes en herbicides par ruissellement et érosion. Une diminution de 90% des pertes en herbicides par ruissellement a déjà été observée en absence de travail du sol et sous résidus de seigle, en comparaison d'un travail conventionnel [Kenimer et al. 1987]. Cependant, au Québec, très peu d'études ont porté sur ce sujet. L'impact de pratiques culturales sur la transformation et l'exportation des herbicides vers les eaux de surface est peu connu et demeure difficile à décrire en raison des nombreux facteurs à considérer. Les herbicides ayant une grande solubilité dans l'eau sont principalement exportés par la phase aqueuse du ruissellement, et les pratiques agricoles visant une réduction de l'érosion auront peu d'effet sur leurs pertes. Cependant, ces mêmes pratiques peuvent s'avérer adéquates pour la réduction des pertes de pesticides peu solubles, fortement adsorbés sur les sédiments. [Wauchope 1978]. De plus, l'apport prolongé de fertilisants organiques est susceptible de modifier les propriétés physiques, chimiques et microbiologiques des sols [Campbell et al. 1991; McAndrew and Malhi 1992]. Il est à penser que ces modifications des caractéristiques du sol peuvent influencer les processus de biotransformation, d'adsorption et de transport des herbicides. Afin de mieux comprendre ces phénomènes, il est nécessaire de comparer l'impact de différentes pratiques culturales. Cette comparaison permettra d'identifier les pratiques qui réduisent les pertes en herbicides vers les eaux de surface et qui minimisent les risques d'impacts environnementaux. Dans la présente étude, deux pratiques ont été étudiées sur un site de culture du maïs-grain: type de travail du sol et période d'apport en fertilisant organique. Ces pratiques ont été étudiées sur deux sites adjacents présentant des pentes différentes. Les concentrations en atrazine, en deux de ses sous-produits et en métolachlore ont été déterminées dans l'eau de ruissellement générée par les événements pluviaux.

2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Processus d'atténuation des herbicides

Dès leur application au sol, les herbicides sont affectés par des changements se produisant sous la forme de dissipation ou de transformation. Divers processus physiques, chimiques et biologiques conditionnent leur destin et influencent directement les concentrations retrouvées dans l'eau de ruissellement et dans les eaux de surface. Ces processus se déroulent d'abord dans le sol mais ont également lieu dans l'eau et dans l'air.

2.1.1 Transformation des herbicides

La dégradation d'un herbicide implique une modification de la structure moléculaire de ce dernier par voie chimique ou biochimique. Seuls les composés bio-disponibles pourront être transformés par une voie biochimique. Leur disponibilité est principalement lié à leur présence en solution, laquelle est déterminée par leur solubilité et leurs caractéristiques de rétention sur le sol. Une dégradation totale élimine le contaminant de l'environnement et forme des produits inorganiques alors qu'une dégradation partielle entraîne la formation de sous-produits qui, souvent, sont également phytotoxiques.

L'un des deux composés-parents utilisés pour cette étude, l'atrazine (2-chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-1,3,5 triazine) (figure 2.1) est stable en milieu neutre [Environnement Canada 1990]. L'atrazine [Goswami and Green 1971] et le métolachlore (figure 2.2) [Bollag and Liu 1990], second composé-parent utilisé dans cette étude, peuvent être modifiés par la photodégradation et par la dégradation microbienne. La photodégradation n'a lieu que dans les premiers centimètres du sol et dépend beaucoup du mode d'application de l'herbicide.

Le métolachlore et l'atrazine peuvent être transformés par hydrolyse. Pour le métolachlore, l'hydrolyse est lente (200 jours sont nécessaires à l'hydrolyse de la moitié de la quantité initiale en métolachlore) [Le Baron et al. 1988] alors que pour l'atrazine, elle constitue un mécanisme important d'atténuation [Goswami and Green 1971].

L'hydrolyse de l'atrazine est une réaction abiotique mais elle peut être catalysée par la présence d'enzymes. Elle est influencée par le pH et par la présence de sol [Jordan et al. 1970] et de matières organiques naturelles [Environnement Canada 1987]. La matière organique du sol possède des groupements réactifs qui favorisent l'hydrolyse de plusieurs substances organiques de synthèse. De plus, la présence de radicaux libres dans les acides humiques, suite à des réactions de photolyse, permet d'amorcer plusieurs réactions

chimiques de transformation des herbicides [Stevenson 1982]. Par ailleurs, les argiles peuvent agir comme supports pour des catalyseurs métalliques naturels de cuivre et d'aluminium [Mortland and Raman 1967; Skipper et al. 1978]. L'importance des réactions d'hydrolyse est également influencée par la température et par le contenu en eau du sol. Dans le cas de l'atrazine, l'hydrolyse donne lieu à l'apparition d'hydroxyatrazine (figure 2.1) et permet de détoxifier le composé-parent [Jordan et al. 1970].

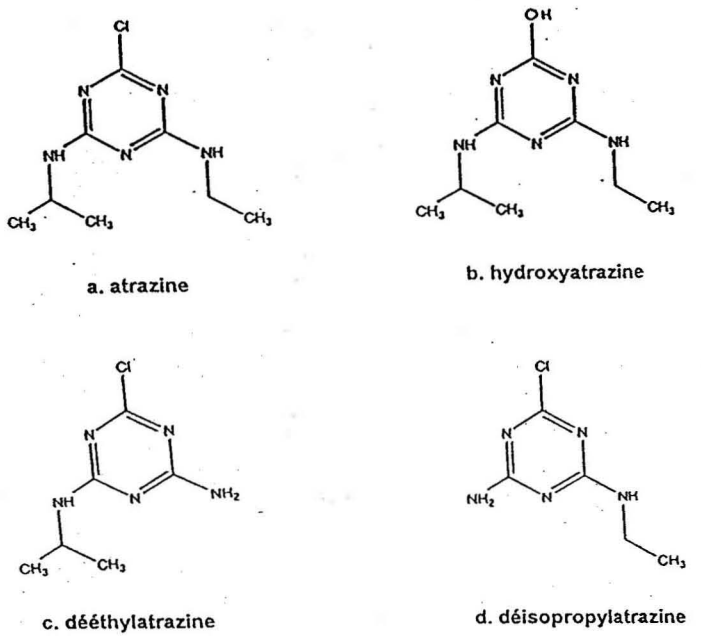


Figure 2.1 Structure chimique de l'atrazine et de ses principaux sous-produits [Erickson and Lee 1989]

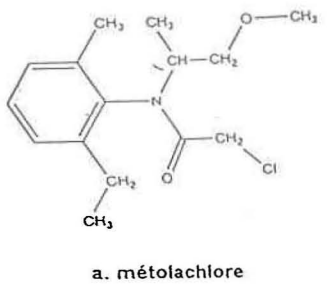


Figure 2.2 Structure chimique du métolachlore [Bollag and Liu 1990]

La dégradation des pesticides à travers les processus métaboliques des microorganismes est le mécanisme primaire de transformation biologique. Les microorganismes peuvent proliférer rapidement dans différents types de sol et ils possèdent un potentiel élevé d'adaptation et de dégradation de composés organiques de synthèse. Ils peuvent induire notamment des réactions d'oxydation, de réduction, de désalkylation et d'hydroxylation [Bollag and Liu 1990]. Dans le cas de l'atrazine, la biotransformation se fait surtout par la voie d'une désalkylation et donne lieu à l'apparition de deux sous-produits principaux possédant un caractère phytotoxique: le dééthylatrazine et le déisopropylatrazine (figure 2.1). Le temps de demi-vie (temps requis pour la disparition de la moitié de la concentration initiale) de l'atrazine dans le sol est d'environ 60 jours [Barret and Williams 1989]. Quant au métolachlore, il se dégrade rapidement en de nombreux métabolites. En présence de sols non stériles et bien oxygénés, les transformations du métolachlore se font principalement par voies d'une oxydation du groupement acétyle ou d'une hydroxylation du cycle (formation de produits polaires et solubles dans l'eau). Certaines bactéries déshydrogènent une moitié du groupement éthyle, ce qui conduit à l'apparition d'un groupement vinyle. [Chesters et al. 1989]. Le temps de demi-vie du métolachlore dans le sol est d'environ 20 jours [Barret and Williams 1989]. La température a un effet direct sur les réactions biologiques: elle permet d'augmenter la croissance des populations microbiennes ainsi que la vitesse de dégradation des substrats [McCormick and Hiltbold 1966]. Le contenu en eau du sol a également une influence sur la biodégradation [LeBaron 1970]: la biodégradation est moins rapide dans un sol sec en raison de la croissance limitée des microorganismes dans ces conditions.

Bien qu'il existe plusieurs modèles pour la représentation du processus de dégradation, le plus utilisé est celui du premier ordre [Klecka 1985]:

$$C = C_0 e^{-kt} \qquad (2.1)$$

où C est la concentration résiduelle en composé au temps t, C_0 est la concentration initiale du composé et k est la constante de vitesse de disparition du composé. De cette équation, il est possible de définir le temps de demi-vie ($t_{1/2}$) qui est le temps requis pour la disparition de la moitié de la concentration initiale en composé:

$$t_{1/2} = \ln 2/k \qquad (2.2)$$

Ce modèle permet de représenter globalement à la fois les phénomènes biotiques et abiotiques de transformation. La vitesse de disparition de composés est dépendante de la gestion du sol, du type de sol et de son contenu en eau et en microorganismes. Ces derniers étant abondants dans la partie supérieure du profil de sol, ils ne sont pas dans ce cas limitants. La cinétique de premier ordre constitue donc une approximation acceptable pour la représentation de la disparition des composés [Wagenet 1986].

2.1.2 Adsorption-désorption des herbicides

Les concentrations d'herbicides retrouvées dans les eaux de ruissellement sont également affectées par les processus d'adsorption et de désorption se produisant dans le sol. La matrice du sol comprend trois phases: les phases gazeuse et liquide agissent surtout au niveau du transport des composés volatils ou solubles dans l'eau. La phase solide agit quant à elle comme milieu d'adsorption des herbicides.

L'adsorption se définit comme l'accumulation d'un composé chimique à une interface. Dans le cas des herbicides, l'interface en cause est l'interface liquide-solide. Les forces intervenant lors de l'adsorption peuvent être classifiées selon différents mécanismes et processus mis en jeu: forces de van der Waals, liens hydrogène avec ou sans médiation d'eau, interactions entre deux dipôles, échanges ioniques, liens covalents, protonation de surface, lien hydrophobique, etc, [Kosniken and Harper 1990]. Dans le cas des composés non ou peu polaires, l'adsorption est souvent décrite par un processus de partition hydrophobique entre l'eau et la matière organique du sol [Chiou et al. 1979]. Dans ce cas précis, la matière organique constitue donc le principal adsorbant [Hamaker and Thompson 1972]. Les mécanismes suggérés pour l'adsorption des triazines tel que l'atrazine [Hayes 1970] et pour le métolachlore [Environnement Canada 1991b] sont: les forces de van der Waals, les transferts de charge, les échanges cationiques et les liens hydrophobes. Les caractéristiques chimiques des composés influencent leurs comportements dans le sol. Le nombre, le type et la position de leurs groupements fonctionnels, leur polarité et leur degré d'ionisation affectent la force des liens et le type de mécanisme impliqué. Les caractéristiques d'adsorption des composés sont donc fonction des classes chimiques auxquelles ils appartiennent. Certaines caractéristiques pédologiques du sol telles la teneur en matières organiques, la teneur en argile et la capacité d'échange cationique de même que le pH du sol, la température et les pratiques agricoles influent également sur l'adsorption des herbicides [Chesters et al. 1989].

Différents processus de nature physique ou chimique interviennent donc dans l'adsorption des herbicides sur les particules de sol. Malheureusement, la distinction entre ces différents processus et leur quantification est souvent difficile. Ceci explique pourquoi l'approche choisie pour la description de l'adsorption est souvent globale. L'adsorption et la désorption sont des processus dynamiques, contrôlés par la cinétique et par la thermodynamique, et peuvent être décrits par un équilibre entre la concentration de composé en phase aqueuse (C_e) et sur la phase solide (C_s):

$$C_e \leftrightarrow C_s \qquad (2.3)$$

Pour l'eau interstitielle du sol, il est généralement considéré que la vitesse d'adsorption est relativement rapide devant la vitesse d'écoulement, i.e. que le temps de résidence est suffisamment grand pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint. Par contre, si le temps de contact de l'eau avec le sol est insuffisant, l'adsorption peut ne pas avoir atteint un état d'équilibre et la réaction est plutôt régie par une cinétique lente. La cinétique est régie par la vitesse de diffusion des molécules vers les sites d'adsorption. Pour l'atrazine en présence de sédiments, on a estimé qu'un temps de 3-6 min était suffisant pour atteindre 75% de l'adsorption à l'équilibre [Wauchope and Myers 1985]. À l'équilibre de l'adsorption, la relation entre les concentrations en phase liquide (C) et sur la phase solide (S) est souvent décrite par l'équation empirique de Freundlich [Green and Karickhoff 1990]:

$$S = K_f C^N \qquad (2.4)$$

où K_f et N sont les constantes de Freundlich.

Lorsque la valeur de N est égale à 1, l'adsorption devient proportionnelle à C et on peut alors considérer le cas d'une adsorption linéaire. Le coefficient de distribution sol/eau (K_D) s'exprime alors ainsi [*ibid*]:

$$K_D \text{ (L/kg)} = C_s \text{ (µmol/kg)}/C_e \text{ (µmol/L)} \qquad (2.5)$$

Une approche utilisée pour déterminer la valeur de K_D est de considérer que l'adsorption des composés hydrophobes est directement liée au contenu en matières organiques, ou plus spécifiquement au contenu en carbone organique du sol [Karickhoff 1981]. Un certain

nombre d'hypothèses sous-tendent l'utilisation d'une telle approche: l'adsorption est réversible, à l'équilibre et linéaire; l'adsorption se limite aux composantes organiques du sol et le carbone organique, quel que soit son origine, possède toujours les mêmes capacités d'adsorption. Pour ce qui est des herbicides triazines, l'étude de Walker et Crawford (1968) semble montrer que les acides humiques du sol possèdent toujours les mêmes capacités d'adsorption quelle que soit leur origine. La valeur de K_D est alors obtenue par la relation [Green and Karickhoff 1990]:

$$K_D = K_{oc} \times f_{oc} \qquad (2.6)$$

où K_{oc} (L/kg) est le coefficient de partition entre le carbone organique du sol et l'eau et f_{oc} est la fraction de carbone organique du sol. De façon générale et pour les composés hydrophobes, il existe une corrélation étroite entre d'une part la valeur de K_{oc} et la solubilité dans l'eau, et d'autre part entre la valeur de K_{oc} et celle du coefficient de partition octanol/eau (K_{ow}). La valeur de K_{oc} pour un composé peut être estimée à l'aide de fonctions de régression [Lyman et al. 1982]. Il est connu que l'adsorption de l'atrazine au sol [Swanson and Dutt 1973] et du métolachlore [Chesters et al. 1989] peut généralement être décrite par la relation de Freundlich. Il est également connu que les coefficients d'adsorption pour l'atrazine [Raman et al. 1988] et le métolachlore [Peter and Weber 1985] augmentent avec la présence de carbone organique du sol. Les coefficients d'adsorption de l'atrazine et de ses sous-produits vont en décroissant dans l'ordre atrazine, déisopropylatrazine et dééthylatrazine. La détermination des coefficients de distribution entre la matière organique et l'eau (K_{OM}) pour quatre sols de surface a donné: 40 à 100 L/kg pour l'atrazine, 30 à 60 L/kg pour le déisopropylatrazine et 20 à 50 L/kg pour le dééthylatrazine [Brouwer et al. 1990].

Il existe d'autres modèles permettant de décrire l'adsorption des herbicides au sol, mais ceux-ci n'ont pas la généralité d'application de la relation de Freundlich. Certains modèles d'équilibres séquentiels suggèrent la présence de deux phases adsorbées: une phase labile autorisant un passage en solution des composés adsorbés et une phase à l'intérieur de laquelle les mouvements des composés sont plus limités [Moore and Pearson 1981]. L'équilibre de concentration entre ces deux phases serait plus lent que celui entre la phase aqueuse et la phase labile. Ceci expliquerait qu'après un certain temps de contact, une fraction des herbicides adsorbés soit résistante à la désorption. Ce phénomène a d'ailleurs déjà été observé dans le cas de l'atrazine [Raman et al. 1988].

2.1.3 Influence du carbone organique dissous

La matière organique du sol agissant à la fois comme source d'éléments nutritifs pour les plantes et comme milieu d'adsorption pour les molécules organiques (en autres pour les herbicides), il est intéressant d'étudier son influence.

La matière organique du sol contient, sous forme de réserves accessibles notamment par minéralisation, les éléments de base (N, P, S, Ca, Mg, et K) et les oligo-éléments (B, Mo, Fe, Zn, Mn et Cu) indispensables à la nutrition de la plante. Les réserves organiques sont formées soit de matière organique fraîche, soit de matière organique transformée (humus). La quantité de matière organique présente dans le sol et sa richesse en éléments nutritifs est donc un indice de la fertilité de ce sol. Dans la plupart des sols cultivés, la matière organique est peu abondante. Sa quantité augmente cependant lors de l'incorporation d'amendements organiques (fumier de ferme, résidus de récolte). Une partie de la matière organique du sol est perdue par érosion. Lorsque l'exportation avec les eaux de ruissellement de la matière organique dissoute et des éléments nutritifs qu'elle contient s'ajoute à ces pertes, la dégradation des sols est plus rapide et leur fertilité diminue. Dans le cas de sols devenus exceptionnellement pauvres, la plus grande partie des éléments nutritifs de la plante doit alors être fournie sous la forme d'engrais, le sol ne jouant plus, dans ces conditions, que le rôle de support physique, fournissant aux racines l'oxygène et l'eau. [Duchaufour 1991].

Comme mentionné dans la section précédente, l'adsorption dans le sol de plusieurs herbicides est corrélée avec la présence de carbone organique. Il est à penser que le carbone organique, dissous naturellement, présent dans l'eau interstitielle peut lui aussi posséder une affinité pour certains herbicides. Des études ont d'ailleurs montré une augmentation de la solubilité de contaminants hydrophobes (DDT et 2,4,5-T) en présence de carbone organique dissous [Wershaw et al. 1969; Carter and Suffet 1982]. De plus, la présence de matières organiques dissoutes dans l'eau de mer permet une dissolution plus rapide de l'hexadécane [Boehm and Quinn 1973]. Matsuda et Schnitzer (1973) ont montré que la présence d'acides fulviques à fortes concentrations cause une augmentation importante de la solubilité dans l'eau des alkyles phtalates. En présence de matières organiques dissoutes, le transport du phénanthrène à travers des colonnes de sol est facilité [Magee et al. 1991]. Au Québec, l'impact du contenu en matières organiques dissoutes présentes dans l'eau souterraine sur la rétention et le transport dans le sol du pesticide pentachlorophénol a déjà été étudié [Lafrance et al. 1994]. La solubilité dans l'eau de composés hydrophobes tels que le DDT, le 1,2,3-trichlorobenzene et le lindane semble

augmenter de façon linéaire avec la concentration en carbone organique dissous [Chiou et al. 1986]. Dans le cas de contaminants très hydrophobes tel le DDT, la présence de matières organiques dissoutes peut augmenter la mobilité du composé à travers des colonnes de sol par un facteur mille [Kan and Tomson 1990]. Finalement, la présence de macromolécules organiques tels que le dextran et les acides humiques, facilite également le transport des contaminants tel l'hexachlorobenzène à travers des colonnes de sol [Bengtsson et al. 1987].

En plus d'augmenter le risque de contamination des eaux de surface par les herbicides, l'association matière organique dissoute-herbicides risque d'affecter le comportement de ces derniers dans l'environnement. En effet, la vitesse de dégradation, de photolyse, de volatilisation et de transfert aux sédiments peut être différente pour la fraction de contaminant lié à la matière organique dissoute [Carter and Suffet 1982].

Dans le sol, la matière organique se présente notamment sous la forme d'acides humiques et d'acides fulviques. Ces composés jouent un rôle majeur dans le sol, agissant à la fois comme tampons, échangeurs d'ions, surfactants, agents adsorbants et complexants. Leurs propriétés tensio-actives et d'agents adsorbants permettent d'expliquer le mécanisme d'association existant entre la matière organique dissoute et les herbicides. D'une part, en raison de leur propriété tensio-active, les acides humiques et fulviques permettent une solubilisation plus facile des composés organiques dans l'eau. D'autre part, ces acides sont capables d'adsorber ces mêmes composés organiques [Wershaw et al. 1969]. L'adsorption est affectée par le pH, la concentration en calcium et la force ionique. Une diminution du pH et une augmentation de la concentration en métaux sous forme ionique entraînent une neutralisation de la charge de la molécule d'acide humique et une diminution de son caractère hydrophile. Les composés organiques hydrophobes auront tendance à s'associer davantage avec des fragments non chargés de la molécule [Carter and Suffet 1982].

2.2 Impact de pratiques culturales sur l'exportation d'herbicides vers les eaux de surface

L'atrazine et le métolachlore, composés étudiés dans le présent projet, sont des herbicides très utilisés pour le contrôle des mauvaises herbes dans les cultures du maïs et du soja. De nombreuses recherches ont porté sur leur adsorption, leur mobilité et leur persistance

dans le sol ainsi que sur les facteurs qui régissent ces phénomènes [Ritter et al 1974; Muir and Baker 1978; Bowman 1988]. L'un des facteurs les plus pertinents à étudier actuellement est l'impact des pratiques agricoles sur leur persistance et leur transport. Les travaux réduits du sol ont déjà montré leur efficacité à diminuer les pertes de sol par érosion [Bernard 1991] mais leurs effets sur le transport des herbicides dans l'eau ruisselée ou sur les sédiments érodés ne sont pas encore bien connus. Des études récentes ont ainsi porté sur l'effet possible des pratiques culturales sur le transport des herbicides vers les eaux de surface par le ruissellement. Les pratiques considérées ci-après sont les travaux primaires du sol et la fertilisation organique.

2.2.1 Travaux primaires du sol

Le choix de pratiques culturales varie selon les régions et est très influencé par les coûts de production. Il est aussi affecté par le type de sol et de culture (intensive ou en rotation), le mode d'utilisation d'herbicides et de fertilisant.

Le travail conventionnel du sol correspond au labour et aux opérations secondaires normalement effectuées lors de la préparation d'un lit de semence. De façon générale, le travail conventionnel ne laisse pas de résidus de culture à la surface du sol. Au Québec, le travail conventionnel comprend un labour en profondeur à l'automne avec la charrue à versoirs et un hersage au printemps.

Les travaux de conservation du sol (travaux réduits) laissent au moins 30% de résidus organiques de culture à la surface du sol. Il existe plusieurs types de travail réduit dont le travail impliquant la mise en place d'une litière ou d'un paillis. La surface totale du sol est remuée près de la surface avant le semis. Plusieurs outils aratoires peuvent être choisis pour ce type de travail, dont la charrue scarificatrice ou chisel. La quantité de résidus laissée au sol dépend du type de travail du sol et du précédent cultural. Suite à une récolte de maïs, le chisel laisse environ de 35% à 40% de la surface du sol couverte de résidus [Mannering et al. 1987]. Mentionnons également le non-travail du sol ou semis direct, une pratique de conservation de sol qui ne fait appel qu'à un léger remaniement du sol en surface. Bien que d'une popularité grandissante au Québec, le semis direct ne sera pas étudié dans l'actuel projet qui ne concernera que les travaux conventionnel et réduit (chisel).

Pour des raisons économiques et de conservation du sol, le travail réduit est de plus en plus utilisé, en particulier aux États-Unis [Thorton 1987]. L'utilisation de travaux réduits peut permettre l'obtention de rendements agricoles plus élevés (surtout en période de

sécheresse), possiblement en raison d'une meilleure gestion (conservation) de l'eau [Foy and Hiranpradit 1977].

La présence de résidus de culture est le facteur le plus important dans le contrôle de l'érosion, du moins jusqu'à ce que les nouvelles plantations soient suffisamment développées pour assurer une bonne rétention du sol. De façon générale, un couvert de 30% de résidus permettra une réduction de 50% de l'érosion [Mannering et al. 1987]. L'absence totale de travail du sol (semis direct) peut réduire jusqu'à 92% le ruissellement et jusqu'à 98% les pertes de sédiments associés [Kenimer et al. 1987]. L'impact des gouttes de pluie sur le sol crée un effet scellant, effet causé par le martellement des gouttes de pluie sur des agrégats faciles à briser. Par l'entraînement de la terre fine dans les pores du sol adjacents, la capacité d'infiltration de l'eau dans le sol est réduite, ce qui favorise le ruissellement. En captant l'eau de pluie, les résidus permettent de retarder cet effet scellant de la surface [Thibodeau et Ménard 1993]. Les résidus captent non seulement l'eau de précipitation mais également l'eau ruisselée. Le taux de ruissellement est ainsi diminué, ce qui permet une plus grande infiltration et une réduction de la perte de sédiments [Mannering et al. 1987]. Un plus grand volume de précipitations est donc nécessaire pour provoquer un ruissellement en présence de résidus de culture. En fait, et comparativement au travail conventionnel, il peut être nécessaire qu'il tombe trois à quatre fois plus d'eau de pluie avant d'obtenir un ruissellement sous semis direct [Foy and Hiranpradit 1977]. Ceci a pour conséquence directe, sous semis direct, de retarder dans le temps le premier ruissellement suite à l'épandage d'herbicides [Baker et al. 1982]. Le ruissellement est également affecté par le contenu en eau du sol; un sol très humide permettra moins d'infiltration [Isensee and Sadeghi 1993]. En protégeant le sol des radiations solaires et du vent, les résidus préviennent également des changements brusques de température et réduisent l'évaporation à la surface. Le volume d'eau ruisselée et la quantité de sédiments exportés augmentent généralement avec la pente du terrain. Cet effet est cependant diminué en présence de résidus [Gilley et al. 1986].

Le travail réduit modifie aussi les propriétés chimiques et biologiques des sols. Il entraîne entre autres une redistribution et une stratification de la matière organique et des éléments nutritifs à l'intérieur du profil du sol. Les constituants chimiques du sol ont alors plutôt tendance à s'accumuler à la surface. L'acidité produite par la nitrification des ions ammonium provenant des engrais et de la matière organique est plus élevée à la surface d'un sol sous travail réduit. Cette accumulation de matières organiques et d'éléments nutritifs crée un environnement favorable à l'activité biologique. Cette activité comprend les

bactéries et les enzymes, mais également les insectes et les plantes adventices. Il n'existe cependant pas de règles générales permettant de quantifier cet effet du travail réduit. L'effet varie selon le climat, le type de sol, la quantité de résidus, l'historique du site, l'époque de l'année et le temps écoulé depuis le travail du sol [Adick and Daniel 1987].

Certaines études ont porté sur la relation existant entre le type de travail du sol et le comportement de la matière organique. Le travail du sol modifie la quantité et la distribution verticale de la matière organique. Par exemple, la quantité de matières organiques augmente en surface lorsque le sol n'est soumis à aucun travail durant une longue période [Angers et al. 1993]. Le travail réduit permet également d'accroître la biomasse microbienne [*ibid*]: l'accumulation et la distribution en surface des résidus de récolte stimulent l'activité biologique du sol et la minéralisation de la matière organique.

L'impact des travaux de sol sur la composition de la matière organique est cependant moins bien connu. Il semble que le travail conventionnel permet d'accroître, comparativement au semis direct, les fractions de carbone extractible au HCl et d'acides fulviques contenues dans le carbone total du sol [Stearman et al. 1989]. Cependant et dans ce cas, aucune différence entre le travail réduit et le travail conventionnel ne peut être détectée en ce qui concerne la quantité totale de carbone organique [Angers et al. 1993]. Les travaux réduits, comparativement au travail conventionnel, modifient donc les propriétés physiques, chimiques et microbiologiques des sols; ceci entraîne des changements dans les processus de volatilisation, de dégradation et de prise en charge des herbicides par les plantes. Ces changements peuvent affecter la persistance au sol des herbicides et leur disponibilité pour le ruissellement. Malheureusement, ces phénomènes sont mal connus et leur impact est donc difficile à prédire.

Le pourcentage de la quantité d'atrazine et d'autres herbicides (cyanazine, alachlore et propachlore) appliquée qui est exportée par ruissellement est généralement très dépendant du temps écoulé entre l'application de l'herbicide et la première pluie d'importance [Baker and Johnson 1979; Baker et al. 1982]. Le pourcentage de la quantité d'atrazine appliquée sur un site de culture du maïs (loam de la série de Manor au Maryland) en présence de travail minimal du sol [Glenn and Angle 1987] et d'autres insecticides (DDT et endosulfan) appliqués sur un loam graveleux de la série Caribou au Maine [Epstein and Grant 1968], exportés par ruissellement sous précipitations naturelles, est plus élevé lors de cet événement pluvial que lors des événements subséquents. Une étude menée en Ohio [Triplett et al. 1978] et une autre menée avec un loam limoneux de la série de Hatboro [Isensee and Sadeghi 1993] sur des sites de culture du maïs et en présence de travail

conventionnel et de semis direct, ont montré que la concentration en atrazine est plus élevée dans l'eau ruisselée du premier événement pluvial comparativement à celles obtenues lors des événements suivants. Une autre étude menée dans le sud de l'Ontario sur un site de culture du maïs (loam limoneux, travail réduit, pluies simulées) a montré que les pertes par ruissellement en atrazine et en métolachlore sont plus importantes (5% de la quantité appliquée) lorsque les événements pluviaux surviennent immédiatement après le traitement herbicide [Bowman et al. 1994]. D'autres auteurs en sont aussi arrivés aux mêmes conclusions. Ils ont noté que l'exportation par ruissellement du métolachlore était grandement contrôlée par l'intensité et la durée des précipitations et par le temps écoulé entre l'application du métolachlore et le premier événement pluvial important [Chesters et al. 1989]. Suite à la première pluie, les concentrations exportées par l'eau ruisselée ne cessent de diminuer avec le temps [Baker et al. 1978]. Trois raisons principales peuvent expliquer ce phénomène [*ibid*]: les pertes lors des événements pluviaux antérieurs (eau et sédiments) qui diminuent la quantité d'herbicide disponible, l'infiltration de l'herbicide vers les eaux souterraines et l'extraction sélective (e.g. les composés organiques les moins fortement adsorbés sont exportés en premier). Les pertes d'herbicides sont également plus grandes lorsque le volume d'eau ruisselée est important.

Les méthodes culturales réduites sont pour la plupart mises en place en vue de contrôler l'érosion des sols. De façon générale cependant, l'eau agit comme principal moyen de transport des herbicides et la contribution des sédiments à l'exportation d'herbicides est faible en regard de celle de l'eau ruisselée. Seuls les herbicides très peu solubles sont davantage transportés avec les sédiments obtenus par érosion pluviale [Wauchope 1978]. Dans ces cas, le travail réduit qui limite les pertes en sédiments est alors recommandé afin de minimiser l'exportation des herbicides vers les eaux de surface [Wauchope 1987]. Dans les autres cas, si l'on veut réduire la quantité d'herbicides exportée, les travaux de sol doivent permettre non seulement une diminution de l'érosion mais également celle du volume d'eau ruisselée.

Les pratiques de conservation du sol (travaux réduits), provoquant moins de ruissellement que la pratique conventionnelle, devraient normalement entraîner moins de pertes d'herbicides vers les eaux de surface. D'autres facteurs sont cependant à considérer. Les résidus de culture présents à la surface du sol interceptent une partie des herbicides lors de leur application et diminuent la quantité d'herbicides atteignant le sol. Ces herbicides sont habituellement lessivés vers la surface du sol dès la première pluie. Cependant, si cette dernière est suffisamment intense pour provoquer un ruissellement important ou si

le temps entre l'application d'herbicides et la première pluie est très court, les herbicides risquent d'être entraînés en grande partie par l'eau ruisselée [Baker et al. 1982]. Les concentrations d'atrazine exportées pourraient alors être plus élevées que celles obtenues pour le travail conventionnel [Baker and Johnson 1979]. Dans une étude simulant des pluies de fortes intensités (site de culture du maïs, Iowa), on a déjà observé une étroite corrélation entre les concentrations d'herbicides dans l'eau ruisselée et le pourcentage de résidus de culture au sol [Baker et al. 1978].

Par contre, en présence de précipitations modérées, les concentrations d'atrazine exportées par ruissellement sont souvent moins élevées en présence de travail réduit comparativement au travail conventionnel [Triplett et al. 1978]. Une étude portant sur le bassin du Lac Érié a montré une réduction de 50% des concentrations et des masses d'herbicides exportées par ruissellement sous travail réduit, comparativement au travail conventionnel [Donigian and Carsel 1987].

Les travaux de conservation du sol, ne transformant pas le sol en des agrégats aussi petits que ceux obtenus avec le travail conventionnel, ils assurent une moins grande surface de contact entre le sol et les herbicides, ce qui diminue leur adsorption [Kenimer et al. 1987]. Ce facteur peut également expliquer la présence de plus grandes concentrations d'atrazine dans l'eau ruisselée sous travail réduit. Cependant, même lorsque les concentrations dans l'eau ruisselée sous travail réduit sont plus élevées que celles obtenues sous travail conventionnel, les pertes totales (masses exportées) d'atrazine [*ibid*] et de métolachlore [Baker and Laflen 1983] demeurent généralement plus faibles du fait de la diminution du volume total d'eau ruisselée.

La pente du terrain a également un effet sur les pertes d'atrazine (loam limoneux argileux, site de culture du maïs). Des pertes dépassant 10% de la quantité d'atrazine appliquée peuvent être remarquées lorsque la pente est supérieure à 3% [Hall 1974] alors que les pertes n'atteignent pas 2% pour des pentes plus faibles [Hall et al. 1989].

Hormis le type de travail du sol effectué ainsi que la pente et le degré d'humidité du sol, la concentration d'herbicides dans l'eau ruisselée est fonction de six facteurs principaux: le volume et l'intensité des précipitations, le temps écoulé entre l'application de l'herbicide et la première pluie, la quantité d'herbicide appliquée, la solubilité de l'herbicide, ses caractéristiques de rétention au sol et sa résistance à la dégradation [Brown et al. 1985]. En raison de ses caractéristiques intermédiaires de solubilité et d'adsorbabilité ainsi que

de sa persistance au champ, l'atrazine est habituellement retrouvée à des concentrations assez élevées dans l'eau ruisselée [Sauer and Daniel 1987].

2.2.2 Fertilisation organique

L'utilisation des fumiers et des lisiers sur les cultures joue un rôle important dans l'entretien de la fertilité des sols et la production végétale. Ces fertilisations et amendements ont de nombreux effets bénéfiques sur le sol. Le sol fertilisé par du fumier ou du lisier accumule les éléments minéraux (N, P, K) et les oligo-éléments (B, Mn, Co,...) qu'ils contiennent [Duchaufour 1991]. Leur utilisation a donc un impact direct sur la fertilité du sol. De plus, par l'ammoniaque qu'ils libèrent, ils permettent d'augmenter à court terme le pH du sol. Il a été démontré que 23 t/ha de fumier de bovins (89% d'humidité) avait le même effet qu'un chaulage [Barnett 1980]. L'utilisation de fumier et de lisier influence également la structure du sol. La matière organique permet d'augmenter la grosseur et la stabilité des agrégats, et par conséquent de diminuer l'érosion du sol par le vent et par la pluie [*ibid*]. L'amendement organique permet finalement d'augmenter la capacité de rétention en eau du sol, et d'améliorer le taux d'infiltration [*ibid*]. Étant donné leur utilisation accrue par suite de leur valorisation croissante en milieu agricole (grâce à une utilisation plus judicieuse et respectueuse de la qualité de l'environnement), il importe de bien comprendre leur impact possible sur l'environnement, et notamment sur les pertes d'herbicides.

L'effet de l'application d'un amendement organique sur la vitesse de dégradation de l'atrazine a été étudié. La vitesse de dégradation de l'atrazine est plus élevée pour un loam sableux fertilisé par du fumier que pour un loam sableux non fertilisé [Schoen and Winterlin 1987]. L'effet de la période d'application du fertilisant organique (lisier) par rapport à celle de l'atrazine, sur le comportement de l'atrazine, a également été étudié. L'atrazine est retenue en partie sur la couche organique formée par le lisier préalablement appliqué. Si au contraire, le lisier est appliqué après l'herbicide, très peu d'effets sont remarqués sinon un ralentissement initial de l'infiltration de l'atrazine (expérience menée dans des colonnes de sol, loam sableux) [Zsolnay 1992]. Hormis ces études, très peu de travaux ont porté sur l'effet des fertilisants organiques (nature, dose, période d'application, mode d'épandage) sur les pertes d'herbicides par ruissellement. L'apport prolongé de fertilisants organiques est susceptible de modifier les propriétés physiques, chimiques et microbiologiques des sols [Campbell et al. 1991; McAndrew and Malhi 1992]. Il est à penser que ces modifications des caractéristiques du sol peuvent influencer les processus de biotransformation, d'adsorption et de transport des herbicides. La matière organique

agissant comme principal adsorbant des pesticides hydrophobes, elle peut modifier leur migration et leur distribution dans les phases exportées (rapport des quantités d'herbicides dans l'eau ruisselée et sur les sédiments érodés). Par ailleurs, l'impact de l'ajout d'un amendement organique sur la biotransformation des herbicides est peu connu. Ainsi, très peu d'informations relatives à l'impact des fertilisants organiques sur le destin et le transport des herbicides sont disponibles. Il importe donc d'acquérir des données en ce sens afin de pouvoir optimiser et rationaliser l'usage des herbicides.

Dans l'actuel projet, deux périodes d'application du lisier comme fertilisant organique ont été étudiées. L'application du lisier à l'automne est courante parce qu'elle permet aux agriculteurs de disposer de leur surplus d'effluent d'élevage. Cependant, l'application de lisier à l'automne entraîne beaucoup de pertes en éléments nutritifs dues aux fortes pluies et à la fonte subséquente des neiges. Pour cette raison, l'application de lisier au printemps est de plus en plus recommandée.

2.3 Objectifs de l'étude

2.3.1 Objectifs

Le présent projet s'inscrit dans une perspective de compréhension du comportement des herbicides dans le système sol/eau, ceci afin d'assurer une bonne gestion de leur utilisation et la protection des eaux de surface. Parmi les facteurs agissant sur le destin des herbicides, le type de travail du sol et la fertilisation organique doivent être étudiés pour leur impact potentiel sur la perte en herbicides vers les eaux de surface.

L'hypothèse du projet est que le niveau de contamination des eaux de surface par les herbicides varie selon les pratiques agricoles. De façon plus spécifique, le type de travail du sol (travail réduit en comparaison avec le travail conventionnel) et la saison d'application du lisier (application au printemps en comparaison avec l'application à l'automne) influenceraient la quantité d'herbicides exportée sous forme dissoute par le ruissellement de surface. L'étude a été menée sur un site de culture du maïs-grain comprenant: deux pentes (4% et 7%); deux travaux primaires du sol (conventionnel et chisel) et deux saisons d'application du lisier (automne et printemps). Cette recherche a été menée dans le but de quantifier, sous conditions québécoises, l'impact de ces pratiques sur la perte des herbicides atrazine et métolachlore vers les eaux de surface. Les objectifs sont ainsi:

1) de vérifier la relation entre l'exportation d'herbicides et celle du carbone organique dissous;
2) d'estimer la vitesse d'apparition de sous-produits phytotoxiques de l'atrazine, et;
3) d'identifier les pratiques culturales les moins dommageables pour la qualité des eaux de surface.

L'étude permettra de mesurer le niveau des apports d'herbicides aux eaux de surface par ruissellement. L'identification de pratiques culturales qui minimisent les pertes en herbicides permettra de réduire les impacts environnementaux et contribuera au développement de pratiques visant la diminution des quantités appliquées d'herbicides.

2.3.2 Herbicides étudiés

Au Québec, l'atrazine est l'herbicide le plus utilisé pour la culture du maïs. Par ailleurs, les triazines et les triazoles (comprenant l'atrazine) constituent le groupe le plus important de pesticides à être vendus au Canada (570,8 tonnes en 1982) [Environnement Canada 1987]. La présence d'atrazine comme contaminant important de l'eau en région agricole, sa persistance et sa toxicité confirment l'intérêt d'étudier les phénomènes régissant son destin. Le dééthylatrazine et le déisopropylatrazine (produits également suivis dans cette étude) sont des sous-produits de l'atrazine. Même s'ils se retrouvent dans le sol et dans l'eau de ruissellement à des concentrations de loin inférieures à celle de l'atrazine, il demeure important d'étudier leur destin. D'une part, ces sous-produits présentent une certaine phytotoxicité [Ebert and Dumford 1976]. D'autre part, ils peuvent demeurer dans le sol très longtemps sous la forme de résidus liés et n'être relargués dans l'eau que beaucoup plus tard.

Le principal mode d'action de l'atrazine est lié au blocage de la photosynthèse. Dans le sol, l'atrazine diminue les populations de bactéries et d'algues ainsi que leur activité [Environnement Canada 1990]. En milieu aquatique, elle inhibe la croissance de la flore à des concentrations variant entre 60 et 1040 µg/L selon les espèces végétales. La valeur de la CL_{50} (96 heures), i.e. la concentration conduisant au décès de la moitié des individus d'une population donnée, de l'atrazine est de 4,5 mg/L pour les poissons et de 3 mg/kg pour les mammifères [Bailey et al. 1974]. Au Canada, la concentration maximale d'atrazine permise dans l'eau potable est 60 µg/L. Aux États-Unis, l'EPA recommande une concentration maximale de 3,4 µg/L pour la consommation pendant une vie entière [U.S. EPA 1987]. Le métolachlore est un acétanilide utilisé comme herbicide depuis 1977, notamment sur les cultures de maïs. Bien que le métolachlore ne semble pas présenter le

même potentiel de contamination que l'atrazine, il est important d'étudier son comportement car l'usage de cet herbicide (notamment en application combinée avec les triazines) est appelé à augmenter [Chesters et al. 1989]. Le métolachlore agit principalement en inhibant la synthèse des protéines. À l'heure actuelle, il n'existe pas d'informations détaillées sur les mesures de la toxicité du métolachlore pour les algues ou les plantes vasculaires aquatiques d'eau douce. Au Canada, la concentration maximale permise pour le métolachlore dans l'eau potable est 50 µg/L, alors qu'aux États-Unis, l'EPA recommande une concentration maximale de 10 µg/L pour la consommation pendant une vie entière [Environnement Canada 1991b].
Certaines caractéristiques des herbicides étudiés sont présentées ci-après:

	ATR [a]	DEA [b]	DIA [b]	MET [c]
masse molaire (g)	215,7	190	176	269,8
point de fusion (°C)	173-175	---	---	40-41
point d'ébullition (°C)	---	---	---	100
solubilité dans l'eau (mg/L; 25°C)	33	380	211,2	530

a) [Environnement Canada 1990]
b) [Erickson and Lee 1989]
c) [Chesters et al. 1989]

Ces caractéristiques seront pour une part responsables des comportements des composés dans le système sol/eau, en déterminant notamment l'aptitude des composés à être transportés avec l'eau.

3 MATÉRIEL ET MÉTHODES

Ce chapitre décrit brièvement les principaux éléments méthodologiques utilisés dans la présente étude, éléments nécessaires à la compréhension de l'acquisition et du traitement des résultats. Les éléments méthodologiques secondaires, ainsi qu'une description détaillée du matériel et des méthodes, sont présentés en annexe A.

3.1 Site expérimental et pratiques culturales

L'étude s'est déroulée à l'été 1993 sur un site expérimental du MAPAQ, situé à Saint-Lambert-de-Lévis. Le sol était un loam limoneux de la série Le Bras. Le dispositif expérimental était déjà installé depuis le printemps 1992 suite à une jachère de deux ans (étés 1990 et 1991). Le plan du site de culture de maïs-grain est exposé à la figure 3.1. L'identification des traitements réalisés sur chacune des parcelles est présentée ci-après.

Pente 7%	Pente 4%
1= automne-réduit	10= parcelle témoin (jachère)
2= automne-conventionnel	11= printemps-conventionnel
3= printemps-conventionnel	12= printemps-réduit
4= printemps-réduit	13= automne-réduit
5= printemps-réduit	14= automne-conventionnel
6= automne-conventionnel	15= automne-conventionnel
7= automne-réduit	16= printemps-conventionnel
8= printemps-conventionnel	17= printemps-réduit
9= parcelle témoin (jachère)	18= automne-réduit

où réduit (R) --> travail du sol à l'aide d'un chisel à dents vrillées
conventionnel (C) --> travail du sol à l'aide d'une charrue à versoirs
automne (A) --> lisier appliqué à l'automne
printemps (P) --> lisier appliqué au printemps

Un ruisseau est situé à 25 m de part et d'autre des terrains de deux pentes différentes (4% et 7%). Les pentes de chacune des parcelles ont été mesurées avec niveau d'arpentage sur une distance de 10 m et sont précises à ± 0,5%. Les parcelles expérimentales mesurent 3 m x 10 m et sont isolées par des feuilles de métal de 2,5 m de longueur disposées par sections et enfoncées à 15-20 cm dans le sol. Chacune des parcelles est

séparée des autres par une bande enherbée de 1 m de largeur. Des goulottes de collecte d'un diamètre de 15 cm sont placées en aval des parcelles et amènent l'eau ruisselée et le sol érodé (provenant de la surface entière des parcelles) vers un réservoir couvert dans lequel est placée une chaudière. Toutes les constituantes du dispositif d'isolement et de collecte sont en acier galvanisé.

Le site de culture était aménagé selon un dispositif statistique de type hiérarchique (figure 3.2). Deux travaux primaires du sol (T), deux saisons d'application du lisier (S) et deux pentes (P) ont été étudiés. Le dispositif était constitué au total de seize parcelles (en excluant les parcelles témoins en jachère) emboîtées dans deux champs de dénivellation différentes (7% et 4%). Les champs étaient les unités expérimentales pour le facteur P, et les parcelles les unités expérimentales pour les facteurs T et S. Huit parcelles, regroupées en deux blocs de quatre parcelles adjacentes, 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.

Certaines caractéristiques physiques et chimiques du sol ont été déterminées à l'automne 1991 par le Service des Sols du MAPAQ. En 1993, le Service des Sols du MAPAQ a déterminé (5 mai) les concentrations en éléments minéraux du sol et le pH à l'eau. Les résultats de ces analyses (0-15 cm) sont présentés pour chacune des parcelles au tableau 3.1.

Le calendrier agronomique de l'été 1993 est le suivant:

93-05-20	Travaux primaires du sol (conventionnel et chisel).
93-05-28	Hersage (deux passages).
93-06-08	Semis du maïs et application d'un engrais inorganique de démarrage.
93-06-23	Application du mélange herbicide Primextra en post-levée et en surface totale (stade 3-4 feuilles): 300 g/L de métolachlore + 200 g/L d'atrazine au taux de 7,4 L/ha à toutes les parcelles y compris les témoins. Les taux de matière active sont ainsi de 2,22 kg/ha pour le métolachlore et de 1,48 kg/ha pour l'atrazine.
93-07-09	Application du lisier de porc (75 m^3/ha contenant 2,1 kg $N\text{-}NH_4/m^3$ soit 157 kg $N\text{-}NH_4$/ha) dans les parcelles 3, 4, 5, 8, 11, 12, 16 et 17.
93-10-06	Récolte du maïs.

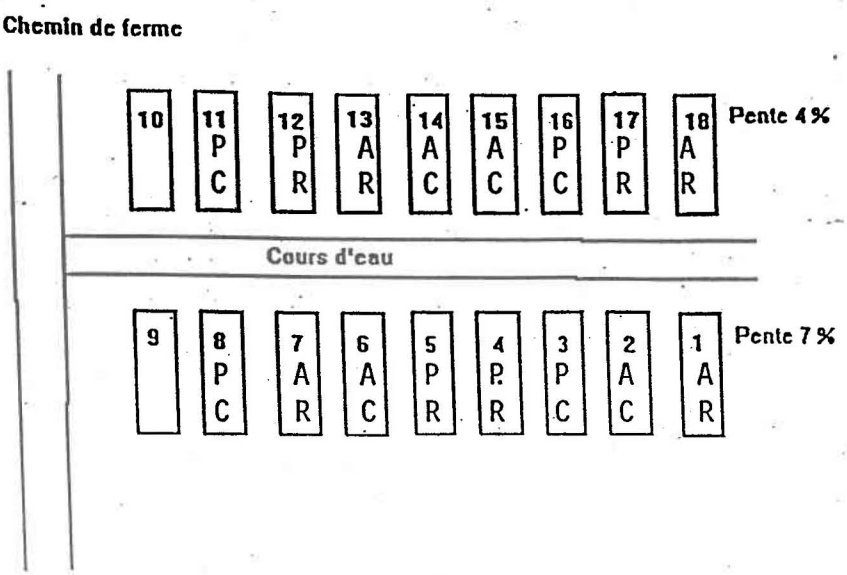


Figure 3.1 **Site expérimental de culture de maïs-grain de Saint-Lambert-de-Lévis (L'identification des traitements appliqués à chacune des parcelles est présentée dans le texte)**

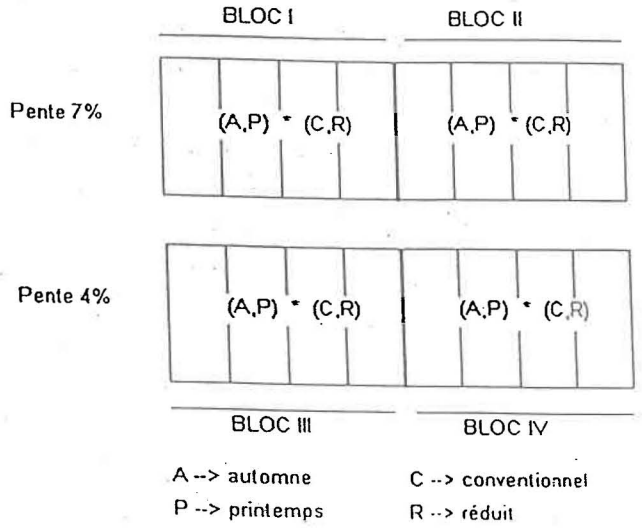


Figure 3.2 Dispositif statistique (hiérarchique) du site de culture de maïs-grain de Saint-Lambert-de-Lévis (été 1993)

Tableau 3.1 : Caractéristiques physico-chimiques du sol (0-15cm) de Saint-Lambert-de-Lévis (Source: Service des Sols, MAPAQ)

	1991							1993							
parcelle	sable %	limon %	argile %	MO %	N %	CEC (a) meq/100 g	pH à l'eau	pH à l'eau	P mg/kg	K mg/kg	Ca mg/kg	Mg mg/kg	Mn mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg
1	37	45	18	1.88	0.078	9.40	5.88	6.23	36.93	111.0	664.5	293.2	52.37	2.917	2.76
2	28	50	22	2.51	0.114	10.25	6.11	6.03	58.30	125.8	851.4	206.5	49.21	2.713	3.50
3	35	47	18	3.24	0.141	11.50	5.93	6.39	48.98	152.7	1027.0	93.4	23.77	2.764	4.18
4	37	46	17	3.22	0.141	10.50	5.97	6.51	73.15	132.9	1077.0	95.9	31.65	3.478	4.24
5	37	47	16	2.84	0.162	10.20	6.12	6.73	63.78	129.0	1173.0	134.6	52.19	3.823	4.36
6	35	46	19	2.59	0.117	9.70	6.11	6.31	65.06	139.4	1017.0	181.7	51.42	3.624	3.98
7	23	54	23	1.89	0.104	9.50	6.27	6.65	69.32	120.1	1042.0	229.0	48.63	3.236	4.08
8	28	52	20	2.19	0.131	10.20	6.38	6.93	64.59	112.9	1129.0	218.4	41.82	3.667	4.03
9	33	49	18	2.99	0.138	11.30	6.17	6.35	20.70	79.5	957.7	210.1	31.58	3.667	2.18
10	33	49	18	1.91	0.104	8.30	6.71	6.88	14.59	60.4	1092.0	106.6	34.50	2.642	1.88
11	45	40	15	2.75	0.132	9.30	6.63	6.84	52.21	106.1	1247.0	85.2	29.00	2.669	3.49
12	60	29	11	2.96	0.135	8.20	6.40	6.87	89.73	138.0	1214.0	71.1	30.39	2.839	5.49
13	62	28	10	2.88	0.125	8.50	6.60	6.78	113.70	167.4	1219.0	72.4	28.88	2.831	6.49
14	51	35	14	2.41	0.102	8.65	6.48	6.74	84.83	163.5	1193.0	84.1	43.99	2.610	4.71
15	49	36	15	2.34	0.111	8.30	6.70	6.73	73.92	144.8	1100.0	93.1	56.22	2.548	4.77
16	49	35	16	2.32	0.117	8.10	6.51	6.78	52.69	100.2	955.8	104.2	61.12	2.518	3.67
17	34	46	20	2.68	0.138	8.75	6.21	6.67	21.28	112.7	944.3	172.0	92.44	2.610	3.28
18	46	38	16	2.52	0.126	9.55	6.42	6.28	30.29	112.7	975.1	135.1	60.04	2.615	3.39

a) CEC = capacité d'échange cationique

Les données de température ont été fournies par la station Beauséjour du Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec qui est située à 12 km au nord-est du site de St-Lambert, alors que les hauteurs de pluie ont été obtenues à l'aide de pluviomètres situés sur le site.
L'historique du site ainsi que les protocoles détaillés des différentes activités agronomiques sont décrits à l'annexe A.

3.2 Échantillonnage

Les échantillonnages d'eau ruisselée ont eu lieu suite à cinq événements pluviaux importants, soit aux jours 5, 7, 12, 20 et 28 suivant l'application des herbicides.
L'eau ruisselée et récoltée dans le réservoir était d'abord homogénéisée par brassage et ensuite recueillie dans des bouteilles de verre ambré. Pendant le transport, l'eau était conservée dans une glacière à 4°C. À leur arrivée au laboratoire, les échantillons ont subi une filtration préliminaire sur filtres de porosité 1,5 µm et ont ensuite été conservés au congélateur à -20°C.

3.3 Méthodes analytiques

3.3.1 Extraction et dosage des herbicides

Les échantillons décongelés sont d'abord centrifugés afin d'éliminer les sédiments pouvant nuire au dosage des herbicides. Un volume de 250 mL d'eau est utilisé pour l'extraction qui a lieu sur support solide (colonnes d'octadécyl). Les herbicides adsorbés sont ensuite élués avec de l'acétate d'éthyle saturé en eau et l'extrait est ensuite concentré à 250 µL par évaporation sous jet d'azote.
Le dosage des extraits est effectué avec un chromatographe en phase gazeuse utilisant des colonnes capillaires de séparation et muni de deux détecteurs spécifiques à l'azote et au phosphore.
Les rendements moyens d'extraction obtenus sont de 74% pour l'atrazine, de 76% pour le dééthylatrazine (DEA) et de 72% pour le métolachlore. Pour le déisopropylatrazine (DIA), le rendement est exprimé en fonction de la concentration:

$$R = 55{,}48 - 0.055c + 0.000025c^2 \qquad (3.1)$$

où R (%) est le rendement d'extraction et c (µg/L) est la concentration de déisopropylatrazine dans l'eau.

Pour la colonne capillaire DB5, la limite de détection instrumentale (LDI) obtenue dans l'extrait pour tous les composés est: 0,005 mg/L pour l'atrazine, 0,005 mg/L pour le métolachlore, 0,018 mg/L pour le DEA et 0,004 mg/L pour le DIA.

Pour la colonne capillaire DB1701, la LDI obtenue dans l'extrait est 0,012 mg/L pour l'atrazine. Le DEA et le DIA n'étant pas bien séparés sur cette colonne, il est impossible de déterminer la LDI de ces composés. Dans le cas du métolachlore, la détermination de la LDI a eu lieu en fin de l'expérimentation du projet, et a été compromise par une détérioration de la colonne chromatographique: le résultat obtenu n'a pas été jugé représentatif.

Le facteur de concentration doit être appliqué pour connaître la limite de détection des composés herbicides dans l'eau ruisselée.

3.3.2 Dosage du carbone organique dissous

Le carbone organique dissous contenu dans l'eau ruisselée, filtrée et centrifugée, est dosé à l'aide d'un auto-analyseur Technicon avec détection par conductivimétrie.

3.4 Analyse statistique

Il est important de souligner que le plan d'expérience ne rend possible qu'une comparaison qualitative et approximative des deux pentes étant donné qu'il n'y a aucune répétition des modalités du facteur P, les deux blocs de chaque champ ne constituant pas des répétitions mais plutôt des sous-échantillons [Milliken and Johnson 1984]. Cette absence de répétition au niveau du facteur P a trois conséquences: Tout d'abord, l'effet de la pente est confondu avec tout autre effet (e.g orientation de la pluie, texture du sol) pouvant affecter spécifiquement un des deux champs. Les deux autres conséquences concernent les analyses statistiques. D'abord, le nombre de degrés de liberté pour la pente est réduit à 1, ce qui diminue considérablement la puissance des tests et accroît leur sensibilité au non-respect des hypothèses de stabilité de la variance et de normalité des résidus. De plus, il est impossible de déterminer de façon certaine si la pente a un effet significatif car le dispositif ne permet pas d'obtenir une évaluation indépendante de la variabilité associée à la pente.

Malgré ces restrictions, il demeure avantageux d'inclure la pente dans le modèle statistique car: 1) il est alors possible d'effectuer des tests statistiques pour les interactions entre le facteur P et les autres facteurs; et 2) la variabilité associée à la pente est alors retranchée de l'erreur, ce qui augmente la puissance des tests pour les facteurs T et S.

Les résultats de l'analyse statistique ont été obtenus à l'aide de la procédure GLM (analyse de variance) du logiciel SAS afin d'identifier les différences significatives ($P \leq 0,01$) entre les différents traitements pour chaque jour d'échantillonnage. Lorsque $0,01 < P \leq 0,05$, les différences sont considérées comme peu significatives. Pour stabiliser la variance et normaliser les résidus, les valeurs correspondantes (concentrations et masses) au deuxième et au quatrième échantillonnages ont subi une transformation logarithmique. Ce type de transformation est fréquemment utilisé en statistiques. De plus, afin d'évaluer l'impact moyen des traitements, les concentrations moyennes ont été calculées à partir des volumes d'eau et des masses d'herbicides cumulés dans le temps. Une analyse de variance standard a également été réalisée sur ces nouvelles variables dépendantes afin d'identifier les impacts significatifs ($P \leq 0,05$). Le tableau 3.2 montre les degrés de liberté de l'analyse de variance réalisée. Finalement, les échantillonnages d'eau ruisselée constituant des analyses répétées dans le temps, une étude combinée des cinq prélèvements (procédure GLM option Repeated du logiciel statistique SAS) a été réalisée afin de vérifier l'impact global des traitements et l'effet de la date d'échantillonnage sur les concentrations et sur les masses exportées ($P \leq 0,05$). Selon le résultat du test de sphéricité, l'analyse statistique a été menée de façon multivariée ou univariée. Puisque les données de la deuxième et de la quatrième dates d'échantillonnage avaient été transformées, cette analyse n'a porté que sur les dates 1, 3 et 5. Le tableau 3.3 montre les degrés de liberté de cette analyse de variance.

Tableau 3.2 Degrés de liberté de l'analyse de variance

	Source de variation	Degrés de liberté
Parcelle principale	Pente (P)	1
	Erreur (a)	2
Sous-parcelle	Travail (T)	1
	Saison (S)	1
	T*S	1
	P*T	1
	P*S	1
	P*T*S	1
	Erreur (b)	6
	Total	15

Erreur (a) Composée de: Bloc (B); B*P
Erreur (b) Composée de: B*T; B*S; B*T*S; B*P*T; B*P*S; B*P*T*S

Tableau 3.3 Degrés de liberté de l'analyse de variance (mesures répétées)

	Source de variation	Degrés de liberté
Parcelle principale	Pente (P)	1
	Erreur (a)	2
Sous-parcelle	Travail (T)	1
	Saison (S)	1
	T*S	1
	P*T	1
	P*S	1
	P*T*S	1
	Erreur (b)	6
Temps	Date (D)	2
	Erreur (c)	2
	D*P	2
	Erreur (d)	2
	D*T	2
	D*S	2
	D*T*S	2
	D*P*T	2
	D*P*S	2
	D*P*T*S	2
	Erreur (e)	12
	Total	47

Erreur (a) Composée de: Bloc (B); B*P
Erreur (b) Composée de: B*T; B*S; B*T*S; B*P*T; B*P*S; B*P*T*S
Erreur (c) Composée de: B*D
Erreur (d) Composée de: B*D*P
Erreur (e) Composée de: B*D*T; B*D*S; B*D*T*S; B*D*P*T; B*D*P*S; B*D*P*T*S

4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Données météorologiques

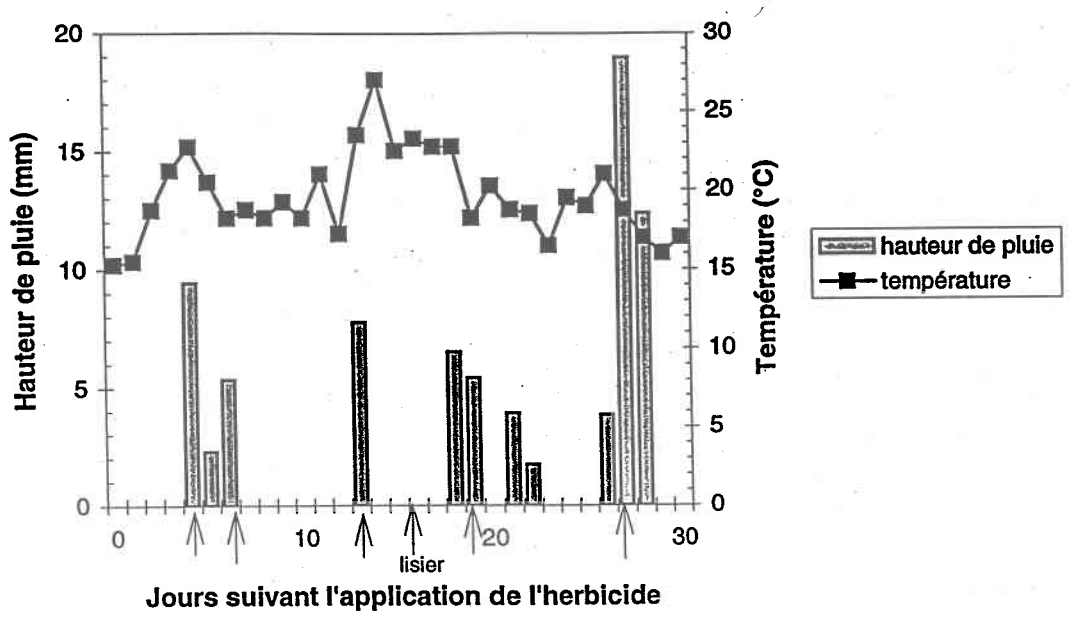
Puisque le comportement des herbicides dans le sol et la quantité de ces herbicides qui est retrouvée dans l'eau ruisselée sont grandement influencés par les conditions climatiques [McCormick and Hiltbold 1966; Brown et al. 1985], il importe d'interpréter les résultats obtenus en parallèle avec les conditions observées sur le site étudié.

La figure 4.1 présente les conditions météorologiques existantes durant l'étude à St-Lambert-de-Lévis à l'été 1993. Rappelons que l'application de la formulation commerciale d'herbicides Primextra a eu lieu le 23 juin (jour 0 sur le graphique). La première pluie d'importance, ayant conduit à un prélèvement d'eau ruisselée, est survenue peu de temps après l'application de l'herbicide (cinq jours); la hauteur d'eau obtenue, lors de cet événement pluvial, était moyennement importante comparativement aux autres événements. Le deuxième échantillonnage d'eau ruisselée correspond à la hauteur de précipitations la plus faible de tous les échantillonnages. La pluie la plus abondante est survenue vingt-huit jours après l'application de l'herbicide, ce qui correspond au cinquième et dernier échantillonnage d'eau ruisselée.

L'évolution de la température moyenne journalière au cours de la saison d'échantillonnage est caractérisée par un pic au jour 5. Par la suite, les températures sont relativement stables jusqu'au jour 15 où on observe un autre pic. La température décroît ensuite lentement jusqu'au jour 30. La moyenne des températures journalières est d'environ 20°C.

La figure 4.2 présente la moyenne (pour deux parcelles) des coefficients de ruissellement obtenus pour les différentes combinaisons de traitements agricoles. La signification des abréviations utilisées dans cette figure ainsi que dans toutes celles qui suivent et qui présentent des résultats pour les différentes combinaisons de traitements agricoles est présentée ci-dessous:

7: pente de 7%
4: pente de 4%
A: application du lisier à l'automne
P: application du lisier au printemps
C: travail conventionnel
R: travail réduit (chisel)



↑ : Événements pluviaux ayant conduit à un prélèvement d'eau ruisselée

Figure 4.1 Conditions climatiques existantes durant l'étude à St-Lambert-de-Lévis en 1993

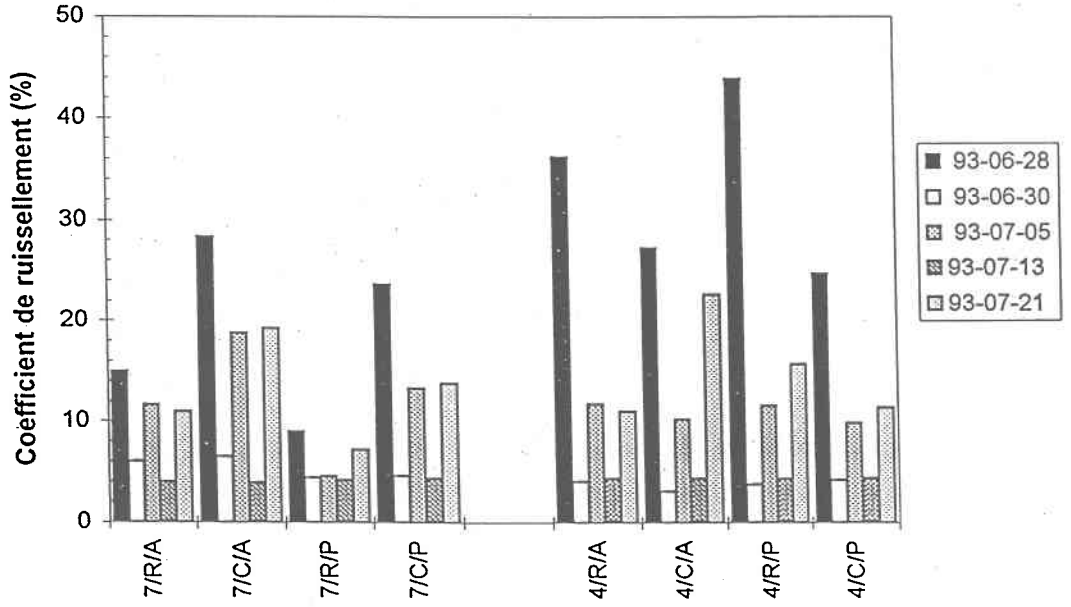


Figure 4.2 Coefficients de ruissellement obtenus sous les différentes combinaisons de pratiques culturales

Le contenu de l'encadré correspond aux différentes dates de prélèvement de l'eau ruisselée. Ces différentes dates pourront par la suite être identifiées (dans le texte ou dans les figures) par les termes:

date 1 (93-06-28)
date 2 (93-06-30)
date 3 (93-07-05)
date 4 (93-07-13)
date 5 (93-07-21)

Les coefficients de ruissellement ont été obtenus en divisant le volume d'eau ruisselée collecté sur chaque parcelle (indiqué au tableau B.1 de l'annexe B), et mesuré au moment de l'échantillonnage par d'autres collègues oeuvrant sur le même site, par le volume total d'eau tombée sur ces mêmes parcelles (i.e. hauteur d'eau dans le pluviomètre x surface de la parcelle). De façon générale, les sols loameux utilisés pour la culture du maïs sont des sols à texture fine où l'eau s'infiltre lentement et a tendance à ruisseler en surface lors de pluies abondantes [Giroux 1993]. Ceci explique les coefficients de ruissellement relativement élevés (environ 15% en moyenne) rencontrés dans cette étude.

Les événements pluviaux correspondant au premier, au troisième et au cinquième échantillonnages et pour lesquels la hauteur des précipitations est plus élevée, s'accompagnent des coefficients de ruissellement plus importants comparativement aux deuxième et au quatrième échantillonnages. Le sol ayant probablement atteint son niveau de saturation, le surplus d'eau s'écoule par ruissellement de surface.

Logiquement, un champ de pente faible devrait provoquer moins de ruissellement qu'un champ de pente moyenne [Gilley et al. 1986]. En effet, la vitesse et l'importance du ruissellement augmentent avec le degré de la pente. Dans le cas d'une pente faible, l'infiltration sera plus importante. Dans l'actuelle étude, les coefficients de ruissellement pour le champ présentant une pente de 7% sont souvent plus importants ou du même ordre de grandeur que pour celui présentant une pente de 4%. Cependant, pour le premier, le troisième et le cinquième échantillonnages, certaines combinaisons de pratiques culturales s'accompagnent de coefficients de ruissellement plus élevés pour la pente de 4% que pour celle de 7%. Rappelons que les événements pluviaux ayant conduit à ces prélèvements d'eau ruisselée étaient de forte intensité comparativement aux autres événements pluviaux. Notons également que, dans l'actuelle étude, les champs étaient disposés de part et d'autre d'un ruisseau et le sol de ceux-ci présentait des textures différentes (tableau 3.1 du chapitre 3). Cette différence, combinée à l'intensité de la pluie,

est susceptible d'avoir causé des taux d'infiltration différents pour les deux champs. De plus, les pentes étant exposées inversement, elles recevaient différemment l'impact de la pluie au sol. Selon l'orientation du vent et selon l'intensité et la durée de la pluie, les différences entre les volumes d'eau ruisselée sur chaque pente (sols légèrement différents) peuvent être plus ou moins importantes. Au cours de la période d'échantillonnage, la pluie avait souvent une orientation préférentielle. La pente de 4% était ainsi plus exposée que la pente de 7% à cette pluie qui venait généralement du nord-ouest [Larocque, équipe FRDTE-Herbicides INRS-Eau, comm. pers.].

Les coefficients de ruissellement sont souvent plus faibles sous travail réduit (chisel) que sous labour conventionnel, ce qui traduirait la propriété du travail réduit à limiter les volumes d'eau ruisselée [Kenimer et al. 1987; Bernard 1991] et son potentiel à diminuer la quantité d'herbicides exportés [Triplett et al. 1978; Donigian and Carsel 1987; Kenimer et al. 1987]. En protégeant le sol d'un effet scellant qui serait provoqué par le martellement des gouttes de pluie sur des agrégats faciles à briser et par l'entraînement de la terre fine dans les pores adjacents [Blough et al. 1989; Thibodeau et Ménard 1993], les résidus organiques de culture permettent d'augmenter la capacité de rétention en eau du sol [Leblanc 1989]. D'autre part, ces mêmes résidus absorbent une partie de l'eau précipitée, ce qui permet d'accroître le temps pour l'infiltration de l'eau dans le sol [Blough et al. 1989]. Notons également que la rugosité du sol, caractéristique des façons culturales réduites, permet d'allonger la période d'infiltration lors d'orages ou de pluies rapprochées [Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation, Gouvernement du Québec 1986]. Enfin, la présence de résidus de culture assure un substrat à la macroflore du sol. Ceci peut permettre d'accroître la population de vers de terre et favoriser ainsi l'apparition de biopores en continu à partir de la surface du sol. Ceci se traduit par une augmentation significative du taux d'infiltration de l'eau [Thibodeau et Ménard 1993]. Dans l'actuelle étude, 35% à 40% de la surface des parcelles sous travail réduit (chisel) était recouverte par les résidus de culture. Les résidus avaient complètement été enfouis dans le sol pour les parcelles sous travail conventionnel.

Les coefficients de ruissellement ont donc été influencés par le degré d'humidité du sol avant la pluie, la présence de résidus au sol, l'intensité, la durée et l'orientation de la pluie tel que déjà proposé par d'autres auteurs [Ahuja et al. 1983; Mostaghimi et al. 1988; Unger 1990].

4.2 Concentrations et masses exportées

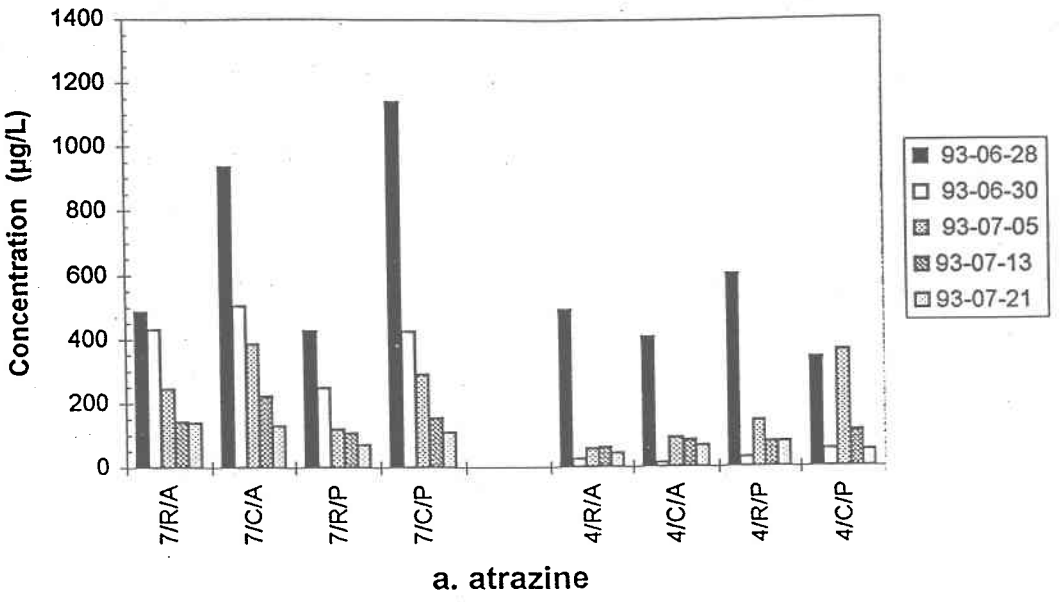
Dans l'actuelle étude, la présence d'herbicides dans l'eau ruisselée a été suivie pour différentes façons culturales. La section qui suit présente, sous forme graphique, la moyenne des concentrations et des masses en composés obtenues pour les différentes combinaisons de pratiques culturales. Ces figures peuvent également servir d'indice de l'évolution temporelle des concentrations des composés et de l'impact des traitements agricoles sur leur comportement.

4.2.1 Concentrations en herbicides

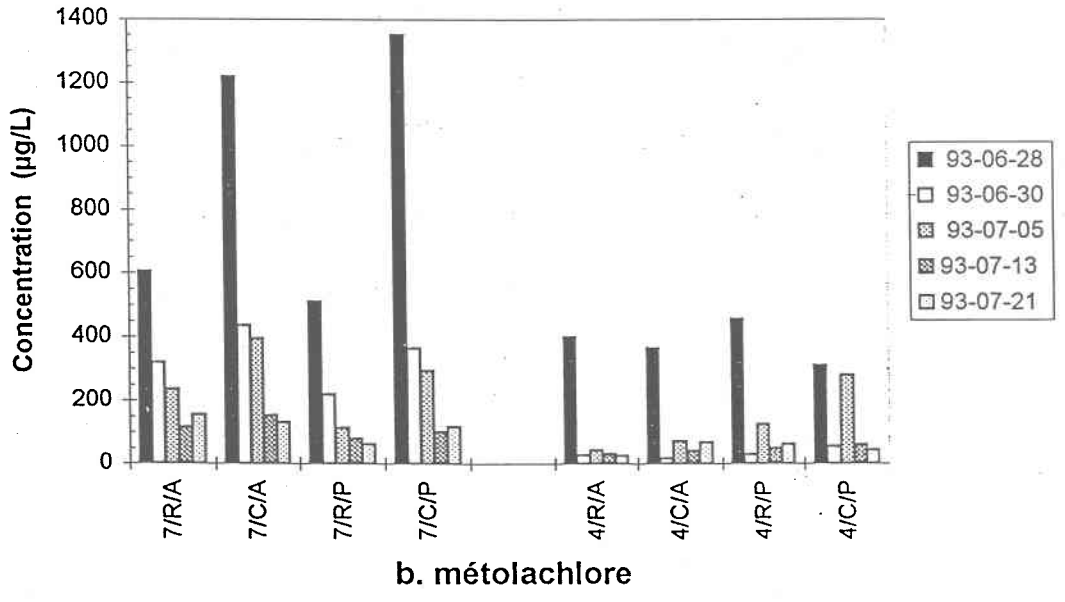
Les figures 4.3 et 4.5 présentent la moyenne (pour deux parcelles) des concentrations en composés-parents et en sous-produits de l'atrazine, obtenues pour les différentes combinaisons de traitements agricoles. Les données brutes ayant servi à la construction de ces graphiques sont présentées au tableau B.2 de l'annexe B.

Concentrations en composés-parents

Au premier événement pluvial, on observe des concentrations très élevées en atrazine (jusqu'à 1200 µg/L) et en métolachlore (jusqu'à 1400 µg/L). D'autres études ont montré des concentrations en atrazine dans l'eau ruisselée pouvant atteindre 8,8 mg/L [Triplett et al. 1978]. Ces niveaux de concentration ne sont cependant atteints qu'en bordure des parcelles expérimentales. Avant d'atteindre les eaux de surface, la concentration des herbicides dans l'eau ruisselée diminue considérablement par suite de la dilution par de l'eau non contaminée [Sauer and Daniel 1987] et de la possible infiltration dans des surfaces cultivées. L'atrazine persiste cependant suffisamment longtemps pour se retrouver à des concentrations non négligeables dans l'eau des rivières [Frank et al. 1982]. La figure 4.4 montre la relation existant entre la concentration en métolachlore et celle en atrazine pour les cinq dates d'échantillonnage, et ceci indépendamment des pratiques agricoles. Le rapport des concentrations est donné par la pente de la droite (une régression linéaire a été effectuée sur les résultats obtenus pour chacune des dates). La concentration en atrazine est voisine ou du même ordre de grandeur que celle en métolachlore, ceci pour les cinq dates de prélèvement. La formulation PRIMEXTRA ordinaire utilisée au champ est constituée du mélange métolachlore:atrazine en rapport 3:2. Le métolachlore a donc été appliqué au champ en quantité supérieure à celle de l'atrazine. De plus, la solubilité du métolachlore (530 mg/L) [Worthing 1983] est très supérieure à celle de l'atrazine (33 mg/L)

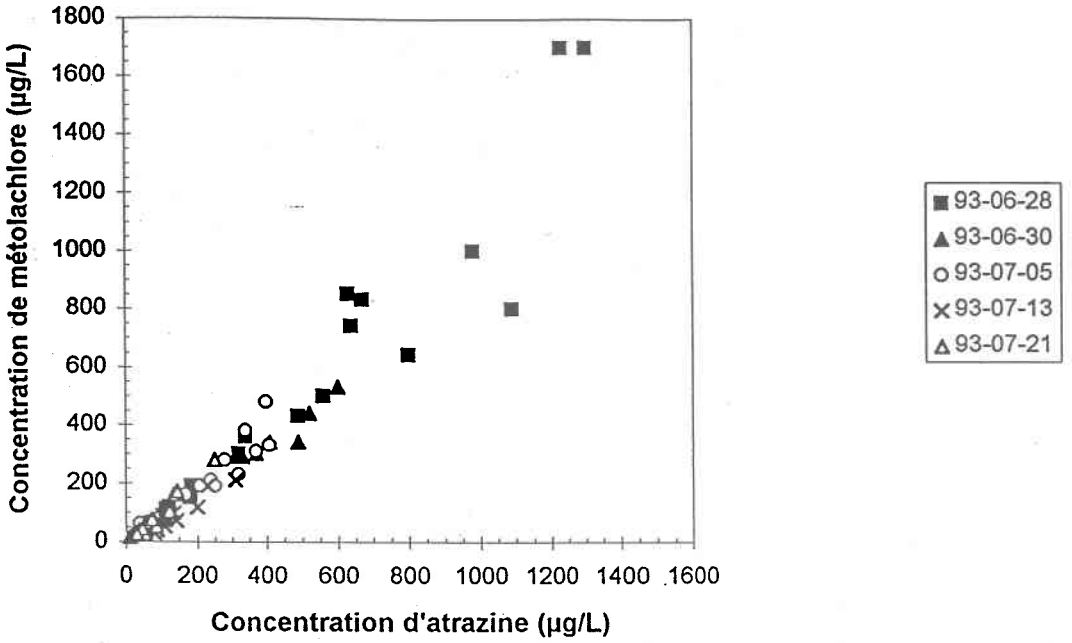


a. atrazine



b. métolachlore

Figure 4.3 Concentrations en composés-parents dans l'eau ruisselée



Régression linéaire

93-06-28: y= 1,1958x - 69,629
R^2= 0,8773

93-06-30: y= 0,8171x + 6,321
R^2= 0,9859

93-07-05: y= 0,9552x - 7,673
R^2= 0,8877

93-07-13: y= 0,7104x - 6,429
R^2= 0,8986

93-07-21: y= 1,1858x - 18,189
R^2= 0,9486

Figure 4.4 Rapport des concentrations métolachlore:atrazine dans l'eau ruisselée

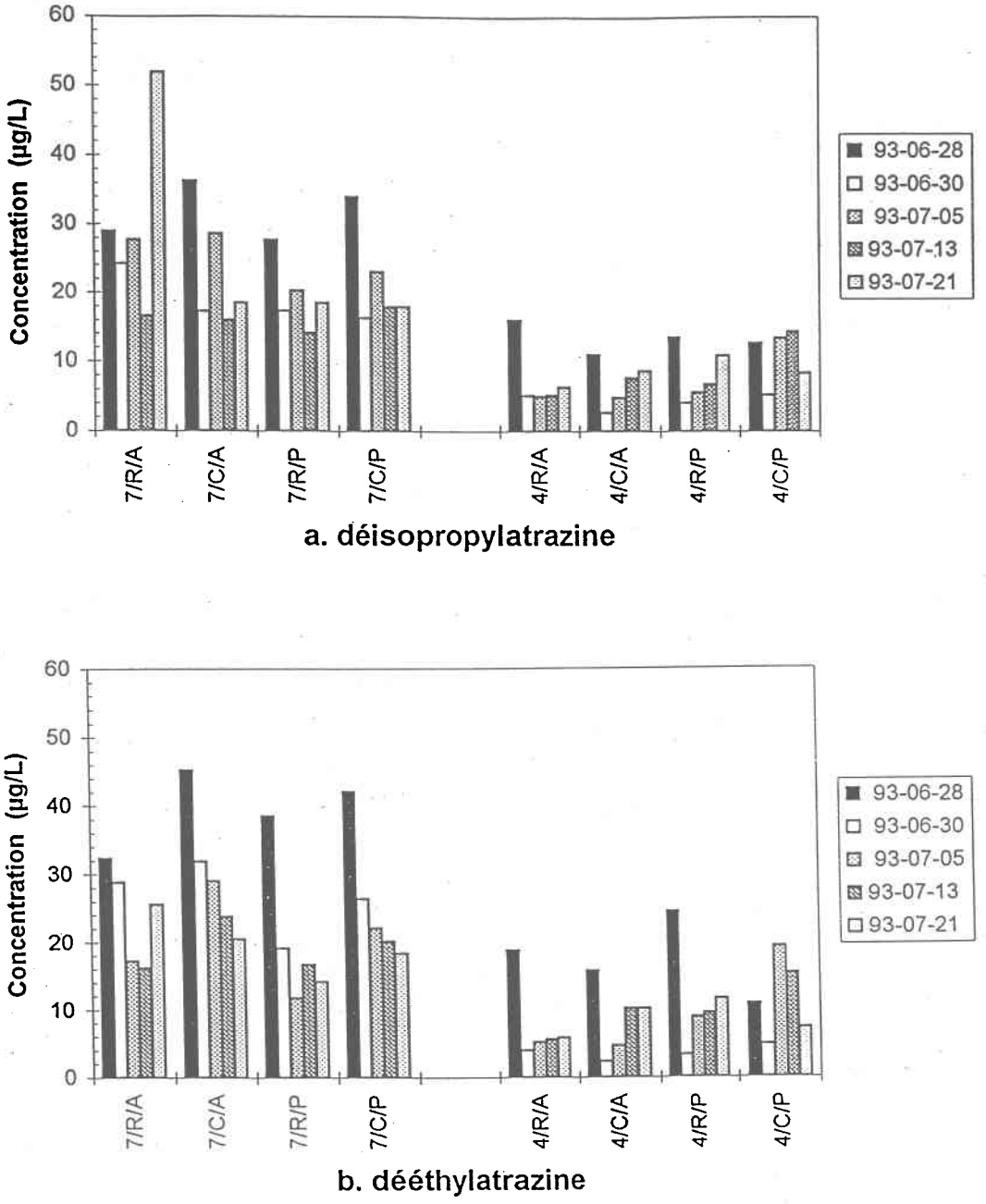


Figure 4.5 **Concentrations en sous-produits de l'atrazine dans l'eau ruisselée**

[Erickson and Lee 1989]. Ceci suggère que le métolachlore possède un potentiel de transport dans l'eau plus élevé que celui de l'atrazine et qu'il aurait été susceptible de se retrouver dans l'eau ruisselée en concentration supérieure. D'autres processus sont cependant à considérer pour expliquer ces résultats. La persistance au sol du métolachlore ou temps de demi-vie ($t_{1/2}$) est relativement courte ($t_{1/2\ métolachlore}$ = 20 jours comparativement à $t_{1/2\ atrazine}$ = 60 jours [Barret and Williams 1989]). Ceci signifie que le métolachlore se retrouve rapidement, même si appliqué en quantité supérieure, en concentration voisine ou inférieure à celle de l'atrazine dans le sol. L'effet combiné de la solubilité dans l'eau et de la persistance au sol du métolachlore pourrait expliquer que l'on retrouve le métolachlore et l'atrazine à des concentrations voisines dans l'eau ruisselée. De plus, la possible adsorption du métolachlore sur les argiles [LeBaron et al. 1988] peut également influencer la concentration de cet herbicide dans l'eau ruisselée. Le mécanisme impliqué dans cette adsorption serait une liaison de coordination entre l'oxygène du groupement carbonyle du métolachlore et le cation des argiles [Weber and Peter 1982]. La concentration de métolachlore retrouvée dans l'eau ruisselée est donc fonction de plusieurs phénomènes (solubilité, adsorbabilité, infiltration et dégradabilité). L'impact de ces phénomènes ne peut cependant pas être quantifié individuellement. Une étude du suivi de la concentration des herbicides à la surface du sol menée en parallèle sur le même site [Gagné 1995] a montré un rapport métolachlore:atrazine diminuant de 1,5 à 1,1 au cours de la période d'échantillonnage de l'eau ruisselée.

Par ailleurs, on observe généralement (figure 4.3) une diminution rapide des concentrations exportées au cours du temps (d'une date d'échantillonnage à l'autre). Les concentrations en composés-parents sont très élevées dans l'eau ruisselée de la première date d'échantillonnage, du fait du court délai (cinq jours) entre l'épandage des herbicides et cette date. Par la suite, la diminution des concentrations exportées reflète la diminution des concentrations disponibles pour cette exportation et qui est due à: une infiltration et une dégradation dans le sol, à des pertes lors des événements pluviaux antérieurs et à une désorption possiblement plus lente (présence d'une phase adsorbée moins labile [Moore and Pearson 1981]) [Baker et al. 1978].

Au deuxième échantillonnage et pour la pente de 4%, les concentrations en atrazine et en métolachlore sont peu élevées en raison du faible volume d'eau ruisselée (figure 4.3). Des précipitations intenses et de courtes durées, qui tombent sur un terrain de pente relativement élevée, s'accompagnent habituellement d'une augmentation de la vitesse et de l'importance du ruissellement de l'eau à la surface du sol (comparativement à des

précipitations et/ou à une pente plus faibles). Cet accroissement de la vitesse de l'eau de ruissellement (augmentation de l'énergie cinétique de l'eau) accroît la force érosive et l'érosion. La vitesse de transport de l'eau accentue donc le processus de détachement des particules commencé par l'impact des gouttes de pluie, assurant ainsi un meilleur contact eau-sol. [Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation, Gouvernement du Québec 1986]. Ceci pourrait se traduire par une plus grande solubilisation des herbicides et par des concentrations plus élevées dans l'eau ruisselée. L'érosion permet aussi de briser les agrégats de sol en des particules plus fines. Ghadiri et Rose (1993) ont montré que ces fines particules sont formées par les couches externes des agrégats d'origine. Hors, ces couches externes sont plus riches en herbicides que les couches internes. Ceci se traduit par un enrichissement des particules fines en herbicides adsorbés, comparativement aux particules plus grossières. L'enrichissement de l'eau en sédiments fins augmente donc la quantité d'herbicides potentiellement solubilisables par l'eau et peut se traduire par des concentrations exportées par ruissellement plus élevées. Le volume d'eau ruisselée recueilli au deuxième échantillonnage était faible. Il est probable que l'événement pluvial ayant conduit à cet échantillonnage ait été de faible intensité. De plus, comparativement à la pente de 7%, la pente de 4% n'a possiblement pas permis une augmentation importante de la vitesse de l'eau ruisselée. Ceci expliquerait que les concentrations d'herbicides exportées par ruissellement au deuxième échantillonnage et pour la pente de 4% aient été aussi peu importantes. De la même façon pour les conditions expérimentales fixées, les concentrations en atrazine et en métolachlore sont en général plus élevées pour le champ présentant une pente de 7% que pour celui présentant une pente de 4%.

De façon globale, les concentrations en composés-parents sont plus élevées pour les parcelles sous travail conventionnel que pour celles sous travail réduit (chisel). La fraction d'herbicides demeurée adsorbée sur les résidus de culture lors de l'application a probablement été entraînée vers la surface du sol lors du premier événement pluvial (pluie d'intensité modérée). Cette "filtration" des herbicides à travers les résidus de culture leur a possiblement permis de s'y adsorber davantage et de réduire leur potentiel à un transport ultérieur par ruissellement [Glenn and Angle 1987]. Aucune tendance particulière n'a été remarquée quant à l'effet de la saison d'application du lisier.

Concentrations en sous-produits de l'atrazine

Très peu d'études ont porté sur le suivi simultané des sous-produits de l'atrazine dans l'eau de ruissellement. Certains auteurs ont montré la présence de dééthylatrazine dans les cours d'eau [Muir et al. 1978] mais, à notre connaissance, aucune étude n'a fait état d'une contamination de cours d'eau par le déisopropylatrazine. De plus, très peu d'études ont porté sur l'effet possible des pratiques culturales sur le transport de ces composés herbicides dans l'eau ruisselée [Gaynor and Bissonnette 1992]. En ce sens, les résultats de la présente étude apportent des éléments nouveaux.

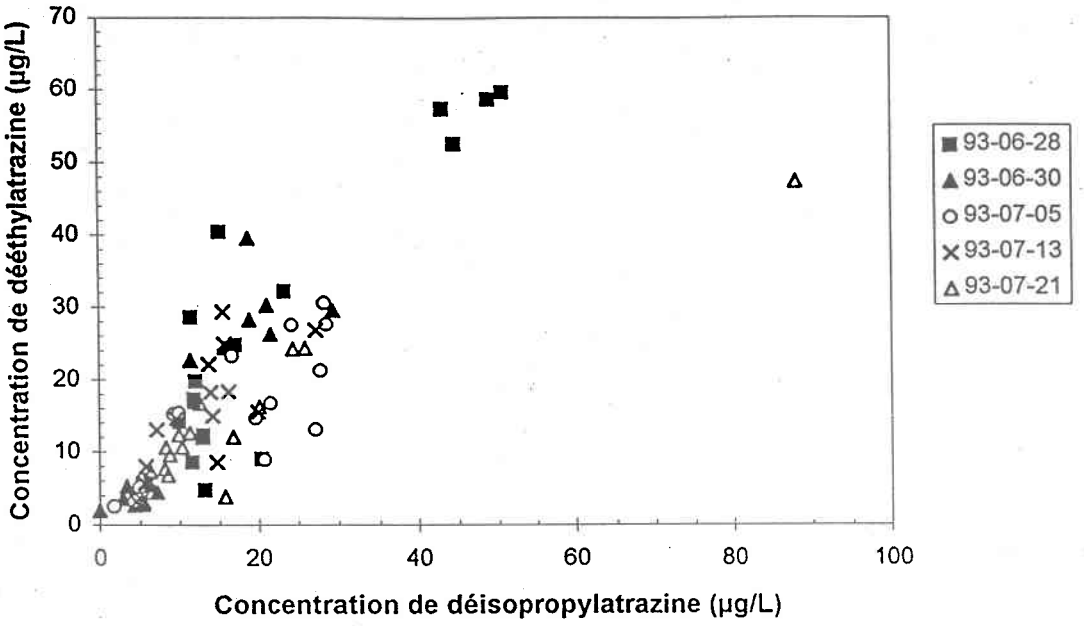
Les concentrations en déisopropylatrazine ou DIA (jusqu'à 50 µg/L) et en dééthylatrazine ou DEA (jusqu'à 45 µg/L) (figure 4.5) sont beaucoup plus faibles que celles en composés-parents. Cependant, le DEA persiste suffisamment longtemps pour se retrouver à des concentrations non négligeables dans l'eau des rivières [Muir et al. 1978].

La présence de concentrations significatives en sous-produits phytotoxiques, dès le premier échantillonnage (cinq jours après l'application des herbicides), indiquerait une transformation rapide d'une fraction du composé-parent en composés désalkylés. Il est peu probable que cette présence soit due à des résidus d'herbicides de l'année précédente. En effet, l'extraction et l'analyse des herbicides contenus dans de l'eau ruisselée échantillonnée sur le même site en novembre 1993 (soit seulement quatre mois après l'application des herbicides suivis dans cette étude) n'a pas permis de détecter la présence de ces sous-produits. De plus, il est peu probable que le DIA et le DEA se soient retrouvés à des concentrations significatives dans la formulation PRIMEXTRA appliquée. Finalement, l'étude du suivi de la concentration des herbicides dans le sol menée en parallèle sur le même site [Gagné 1995] a montré qu'en moyenne 17% de l'atrazine appliquée est disparue de la surface du sol (0-10 cm) après cinq jours. Cette disparition s'explique à la fois par la dégradation, l'infiltration et le ruissellement: l'environnement aurait donc été favorable à une dissipation rapide de l'atrazine et à l'apparition de sous-produits. Cette dégradation rapide ne peut s'expliquer, comme cela est souvent évoqué [Goswami and Green 1971], par le contenu élevé en matières organiques du sol: le sol de St-Lambert-de-Lévis ne contenant que 2% à 3% de matières organiques (tableau 3.1). Par contre, la hausse de température (figure 4.1) survenue entre l'application de l'herbicide et le premier échantillonnage a pu favoriser la dégradation de l'atrazine comme cela est souvent observé [McCormick and Hiltbold 1966].

La figure 4.6 montre la relation existant entre la concentration en DEA et celle en DIA pour les cinq dates d'échantillonnage, et ceci indépendamment des pratiques agricoles. Le

rapport des concentrations est donné par la pente de la droite (une régression linéaire a été effectuée sur les résultats obtenus pour chacune des dates). Le coefficient de détermination (R^2) est parfois bien différent de 1,0 (figure 4.6), montrant en cela une relation peu étroite entre ces concentrations. Le rapport des concentrations des deux composés varie avec le temps. Lors des deux premiers échantillonnages, la concentration en DEA est légèrement supérieure à celle en DIA. Par la suite (troisième et quatrième échantillonnages), les concentrations des deux herbicides sont très voisines. Finalement, au cinquième échantillonnage, la concentration en DEA est inférieure à celle en DIA. Il est donc probable que les vitesses d'apparition et de dissipation des deux composés soient légèrement déphasées. Ceci pourrait être attribué à la désalkylation plus facile du groupement éthyle par voie microbienne, comparativement à celle du groupement isopropyle. Certains auteurs ont trouvé que le DEA proviendrait d'une voie de dégradation préférentielle de l'atrazine [Goswami and Green 1971]. Cependant, d'autres auteurs ont plutôt montré que le type de désalkylation serait fonction des espèces microbiennes en présence (i.e. que certaines espèces enlèvent préférentiellement un des deux groupements alkyles [Erickson and Lee 1989]). D'autres facteurs tels que la solubilité et l'adsorbabilité influencent également les concentrations en sous-produits phytotoxiques retrouvées dans l'eau. D'une part, le DEA est plus soluble dans l'eau que le DIA (380 mg/L comparativement à 211 mg/L) [Erickson and Lee 1989]. D'autre part, le coefficient de distribution entre la matière organique et l'eau du DEA est moins élevé que celui du DIA (20 à 50 L/kg comparativement à 30 à 60 L/kg) [Brouwer et al. 1990]. Ces caractéristiques suggèrent que le DEA possède un potentiel de transport dans l'eau plus élevé que celui du DIA. Ceci permettrait d'expliquer (sans faire intervenir une possible voie préférentielle de dégradation) les concentrations de sous-produits de l'atrazine rencontrées dans l'eau ruisselée.

Le tableau 4.1 donne le rapport des concentrations atrazine:DIA et atrazine:DEA pour les cinq dates d'échantillonnages, indépendamment des pratiques agricoles. Le rapport des concentrations est donné par la pente de la droite (une régression linéaire a été effectuée sur les résultats obtenus pour chacune des dates). Au cours de la période d'échantillonnage d'eau ruisselée, la dégradation de l'atrazine dans le sol donne lieu à l'apparition de DIA et de DEA. Ceci se traduit par une diminution du rapport des concentrations atrazine:sous-produits de l'atrazine dans l'eau ruisselée. Les résultats du tableau 4.1 montrent de quel ordre est la diminution de la proportion d'atrazine.



Régression linéaire

93-06-28: y= 1,1342x + 3,044
R^2= 0,7897

93-06-30: y= 1,3655x - 0,642
R^2= 0,8049

93-07-05: y= 0,7316x + 3,142
R^2= 0,6263

93-07-13: y= 1,0019x + 2,372
R^2= 0,6038

93-07-21: y= 0,501x + 5,3363
R^2= 0,8599

Figure 4.6 **Rapport des concentrations dééthylatrazine:déisopropylatrazine dans l'eau ruisselée**

De la même façon que pour les composés-parents, on observe une tendance à la diminution des concentrations en DIA et en DEA exportées au cours du temps pour la pente de 7% (figure 4.5). Cette diminution apparaît cependant moins accentuée que celle observée pour les composés-parents. Pour ces derniers, la diminution de la concentration exportée reflète, entre autres processus, la perte de l'identité du composé par des transformations irréversibles (dégradation) . Pour les sous-produits, la concentration

Tableau 4.1 Rapport des concentrations atrazine:sous-produits de l'atrazine dans l'eau ruisselée

Date	ATR [a] : DIA		ATR : DEA	
	Rapport des concentrations [b]	R^2 [c]	Rapport des concentrations	R^2
93-06-28	15,6	0,363	16,3	0,643
93-06-30	22,2	0,798	16,1	0,974
93-07-05	8,3	0,405	13,3	0,875
93-07-13	7,8	0,473	8,2	0,866
93-07-21	2,5	0,775	5,1	0,963

a) ATR: atrazine
b) Les rapports de concentration sont obtenus grâce à une régression linéaire effectuée sur les données correspondantes à chacune des dates (toutes pentes confondues)
c) Coefficients de détermination de la régression linéaire

exportée reflète à la fois l'apparition des sous-produits dans le sol (désalkylation de l'atrazine) et la dégradation de ceux-ci. La dégradation de l'atrazine durant la période d'échantillonnage (un mois) entraîne ainsi une augmentation des concentrations en sous-produits potentiellement disponibles pour l'exportation avec l'eau ruisselée. Ceci expliquerait en partie la diminution relativement faible des concentrations exportées en sous-produits lors des dernières campagnes de prélèvement pour la pente de 7%. Dans le cas de la pente de 4%, on observe généralement une diminution de la concentration exportée entre la première et la seconde date d'échantillonnage. Suite au premier échantillonnage, la concentration exportée est stable ou augmente légèrement au cours du temps. Comme pour la pente de 7%, ceci refléterait les cinétiques successives d'apparition des sous-produits.

Comme c'est le cas pour les composés-parents, les concentrations en DEA et en DIA sont en général plus élevées pour le champ présentant une pente de 7% que pour celui présentant une pente de 4%. Rappelons que ceci serait dû au fait que la vitesse de l'eau de ruissellement est plus importante pour la pente de 7% que pour la pente de 4%. Ceci permet possiblement un plus grand détachement des particules de sol, assurant ainsi un meilleur contact sol-eau et une solubilisation plus importante des herbicides.

Aucune tendance particulière n'a été remarquée quant à l'effet du travail du sol et de la saison d'application du lisier.

En conclusion, les concentrations d'herbicides retrouvées dans l'eau ruisselée ont donc été fonction entre autres du volume des précipitations, du temps écoulé entre l'application des herbicides et la première pluie, du type de travail du sol, de la solubilité des herbicides, de leurs caractéristiques de rétention au sol et de leurs dégradabilités respectives.

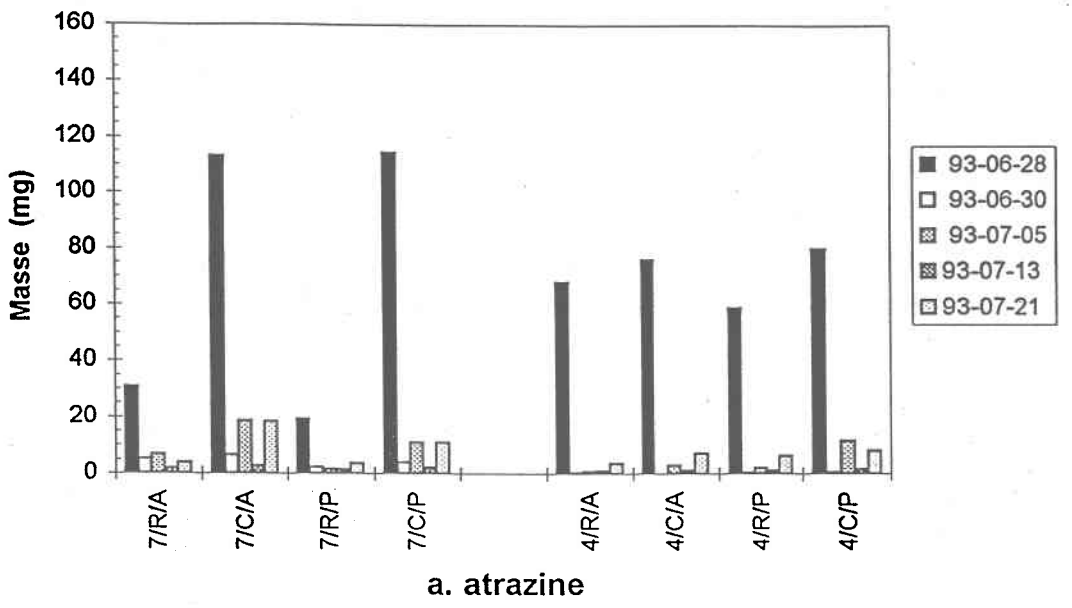
4.2.2 Masses d'herbicides

Les concentrations étant fonction du volume d'eau ruisselée, les masses représentent mieux les pertes totales en herbicides. Les figures 4.7 et 4.8 présentent la moyenne (pour deux parcelles) des masses exportées en composés-parents et en sous-produits de l'atrazine pour les différentes combinaisons de traitements agricoles. La masse exportée en composé a été obtenue en multipliant la concentration mesurée par le volume d'eau ruisselée collecté sur chaque parcelle. Les données brutes ayant servi à la construction de ces graphiques sont présentées au tableaux B.1 à B.3 de l'annexe B.

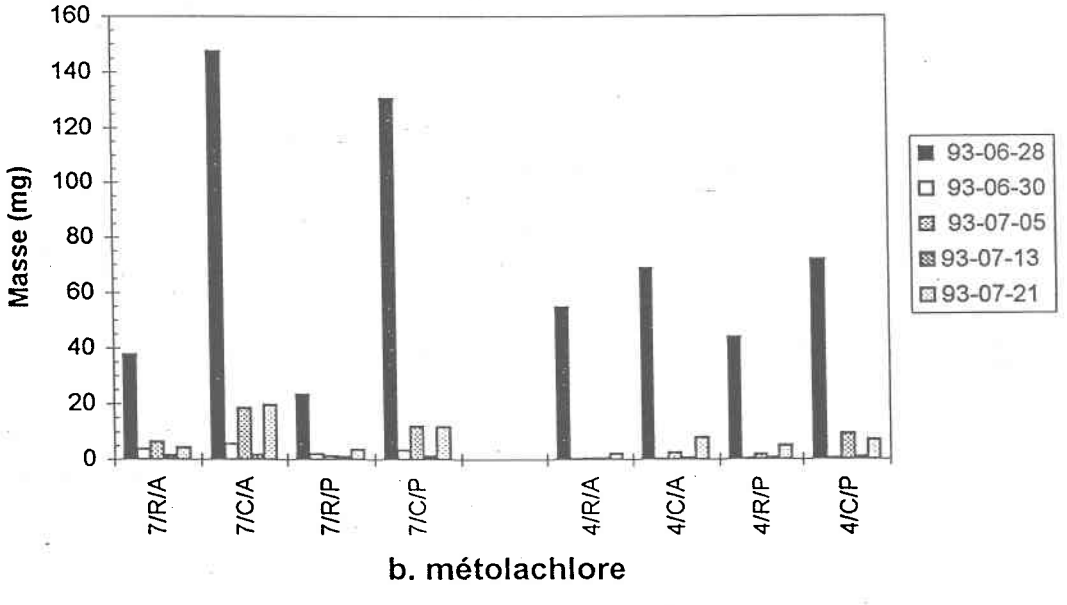
Composés-parents

La masse d'atrazine est voisine ou du même ordre de grandeur que celle du métolachlore (pour les cinq dates d'échantillonnage), et ceci malgré le fait que le métolachlore soit plus soluble dans l'eau que l'atrazine et qu'il soit appliqué au sol en plus grande quantité. Comme dans le cas des concentrations présentes dans l'eau ruisselée, ceci peut s'expliquer par les caractéristiques du métolachlore dans le sol (faible persistance et possible adsorption sur les argiles).

L'évolution temporelle des masses exportées en composés-parents met clairement en évidence l'importance du premier événement pluvial sur l'exportation de ces herbicides. Plusieurs études ont d'ailleurs déjà montré que les événements pluviaux survenant peu de temps après l'application des herbicides contribuent à la plus grande partie du transport de ces derniers [Baker and Johnson 1979; Baker et al. 1982; Glenn and Angle 1987; Bowman et al. 1994]. Wauchope (1978) a par ailleurs indiqué que les événements pluviaux se produisant à l'intérieur des deux semaines suivant l'épandage des herbicides ou générant une hauteur de pluie d'au moins 10 mm causent les plus grandes pertes d'herbicides par ruissellement parmi celles à survenir durant la saison.

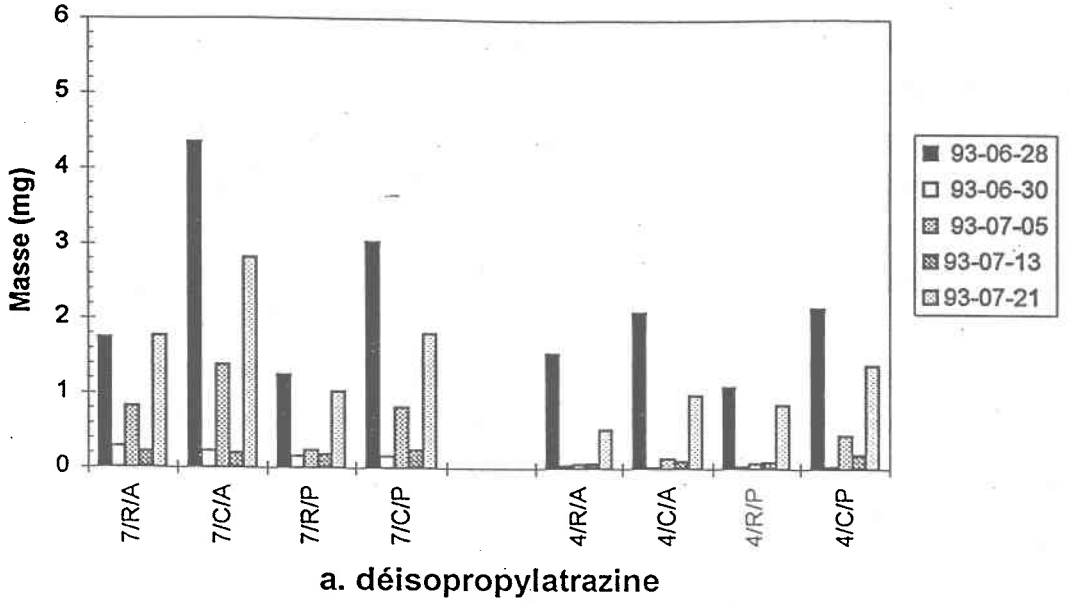


a. atrazine

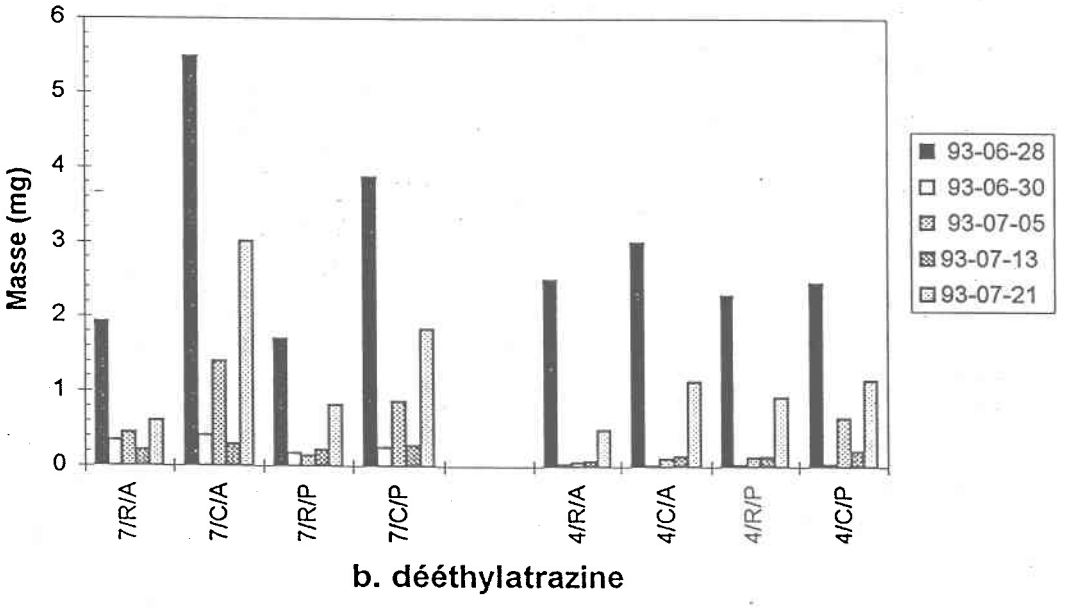


b. métolachlore

Figure 4.7 Masses en composés-parents exportées dans l'eau ruisselée



a. déisopropylatrazine



b. dééthylatrazine

Figure 4.8 Masses en sous-produits de l'atrazine exportées dans l'eau ruisselée

Les événements se produisant plus tard dans la saison s'accompagnent de pertes totales d'herbicides moins importantes, puisqu'une quantité moindre d'herbicides est alors disponible pour l'exportation. De la même façon, les événements où il y a peu de ruissellement de surface entraînent moins de pertes totales d'herbicides. Dans l'actuelle étude, le deuxième échantillonnage correspondait à l'événement pluvial le plus faible, et il s'est traduit par des masses exportées d'herbicides moins importantes. Au quatrième échantillonnage, le volume collecté d'eau ruisselée (tableau B.1, annexe B) était généralement du même ordre de grandeur que celui récolté au deuxième échantillonnage. Les masses exportées d'herbicides à cette date ont été faibles. Les premier, troisième et cinquième échantillonnages correspondaient généralement aux volumes d'eau ruisselée les plus importants (tableau B.1, annexe B), et se sont traduits globalement par des masses exportées d'herbicides plus élevées.

En général, les masses exportées d'atrazine et de métolachlore sont plus élevées pour le champ présentant une pente de 7% que pour celui présentant une pente de 4%. Ceci s'explique principalement par la différence des volumes d'eau ruisselée collectés aux deux champs: de façon générale, les volumes correspondant à la pente de 7% sont plus élevés que ceux correspondant à la pente de 4% (figure 4.2). Cependant, pour le premier échantillonnage d'eau ruisselée, certaines combinaisons de pratiques culturales s'accompagnent de masses exportées d'herbicides plus élevées pour la pente de 4% que pour celle de 7%. À cette date, ces mêmes combinaisons de pratiques culturales se sont traduites par des coefficients de ruissellement plus importants pour la pente de 4% que pour la pente de 7% (figure 4.2). La concentration d'herbicides présente dans l'eau ruisselée a également influencé la masse exportée d'herbicides. À l'exception du fait que la pente de 4% était plus exposée aux précipitations et que les deux champs étaient de textures différentes, aucune autre hypothèse n'a été formulée pour expliquer ces résultats, qui ne correspondent pas aux résultats de certaines autres études [Hall et al. 1989].

De façon globale, les masses exportées de composés-parents sont plus élevées pour les parcelles sous travail conventionnel que pour celles sous travail réduit (chisel). En plus de permettre une plus grande adsorption des herbicides sur les résidus de culture (en présence de pluie d'intensité modérée), le travail réduit permet une diminution du volume d'eau ruisselée. En protégeant le sol de l'impact direct de la pluie et en absorbant une partie de l'eau tombée, les résidus de culture permettent d'accroître l'infiltration et de diminuer le ruissellement. Cette diminution permet de réduire les pertes totales en herbicides.

Aucune tendance particulière n'a été notée quant à l'effet de la saison d'application du lisier.

Sous-produits de l'atrazine

Certains auteurs ont suivi l'évolution du dééthylatrazine dans le sol [Muir and Baker 1978] et dans l'eau [Gaynor and Bissonnette 1992]. Cependant, à notre connaissance, peu d'études ont porté sur le suivi simultané en conditions naturelles des deux sous-produits désalkylés de l'atrazine dans l'eau de ruissellement. Ce suivi revêt une importance certaine, compte tenu de la phytotoxicité non négligeable de ces deux composés et de leur potentiel de contamination des eaux de surface. De plus, ce suivi permet d'évaluer la persistance de l'atrazine.

L'apparition dans le sol des sous-produits de l'atrazine au cours du temps serait responsable des masses exportées qui sont observées tout au cours de la saison d'échantillonnage (figure 4.8).

Comme dans le cas des composés-parents, les événements pluviaux, les plus importants, (échantillonnages 1, 3 et 5) se traduisent globalement par des masses exportées plus élevées.

En général, les masses exportées de déisopropylatrazine et de dééthylatrazine sont plus élevées pour le champ présentant une pente de 7% que pour celui présentant une pente de 4%. De la même façon que pour les composés-parents, ceci peut s'expliquer par la différence des volumes d'eau ruisselée collectés aux deux champs (figure 4.2).

De façon globale, les masses exportées de sous-produits sont plus élevées pour les parcelles sous travail conventionnel que pour celles sous travail réduit (chisel). Ceci est dû principalement à l'influence positive des résidus de culture sur l'infiltration de l'eau dans le sol.

Aucune tendance particulière n'a été notée quant à l'effet de la saison d'application du lisier.

4.2.3 Pourcentage de la quantité appliquée de composés-parents qui est exportée

La figure 4.9 présente la moyenne (pour deux parcelles) du pourcentage de la quantité appliquée de composés-parents qui est exportée dans l'eau ruisselée pour les différentes combinaisons de traitements agricoles.

L'évolution temporelle de cette quantité exportée indique clairement que le premier événement pluvial (qui correspond au premier échantillonnage) contribue majoritairement à l'exportation des composés-parents. Par cet événement, de 0,5% à 2,5% de la quantité d'atrazine ou de métolachlore appliquée au champ est exporté par l'eau ruisselée. Suite à cet événement, la quantité d'herbicides disponible diminue en raison des pertes lors d'événements pluviaux subséquents n'ayant pas conduit à un prélèvement d'eau ruisselée, et en raison de l'infiltration de l'herbicide dans le sol et d'une possible dégradation de l'herbicide. En fait, la totalité des événements pluviaux subséquents (quatre échantillonnages) ne contribue généralement qu'à l'exportation d'une quantité cumulée exportée d'environ 1% ou moins de la quantité appliquée.

Des études conduites avec trois loam différents et en présence de pluies simulées d'intensité modérée ou de pluies naturelles ont montré des pertes en atrazine du même ordre de grandeur, soit de 0,2% à 2,9% de la quantité appliquée [Kenimer et al. 1987; Glenn and Angle 1987; Schiavon 1988]. D'autres auteurs ont cependant rapporté des pertes d'atrazine plus importantes, soit de 3% à 5,8% de la quantité appliquée pour une étude conduite avec un loam argileux en présence de pluies simulées d'intensité élevée [Sauer and Daniel 1987].

Donc, même si de façon ponctuelle les concentrations en herbicides dans l'eau ruisselée peuvent être élevées, les quantités exportées représentent une faible partie de la quantité appliquée.

En ce qui concerne l'effet de la pente et du type de travail du sol sur le pourcentage d'herbicides exportés, on peut remarquer les mêmes tendances que celles qui avaient été notées dans le cas des masses exportées d'herbicides. Donc, de façon générale, le pourcentage d'herbicides exportés est plus élevé pour le champ présentant une pente de 7% que pour celui présentant une pente de 4%. Ceci s'explique à nouveau par la différence des volumes d'eau ruisselée collectés aux deux champs. De plus, le pourcentage d'herbicides exportés est globalement plus élevé pour les parcelles sous travail conventionnel que pour celles sous travail réduit (chisel). Ceci est dû principalement à l'influence positive des résidus de culture sur l'infiltration de l'eau dans le sol.

Aucune tendance particulière n'a été notée quant à l'impact de la saison d'application du lisier.

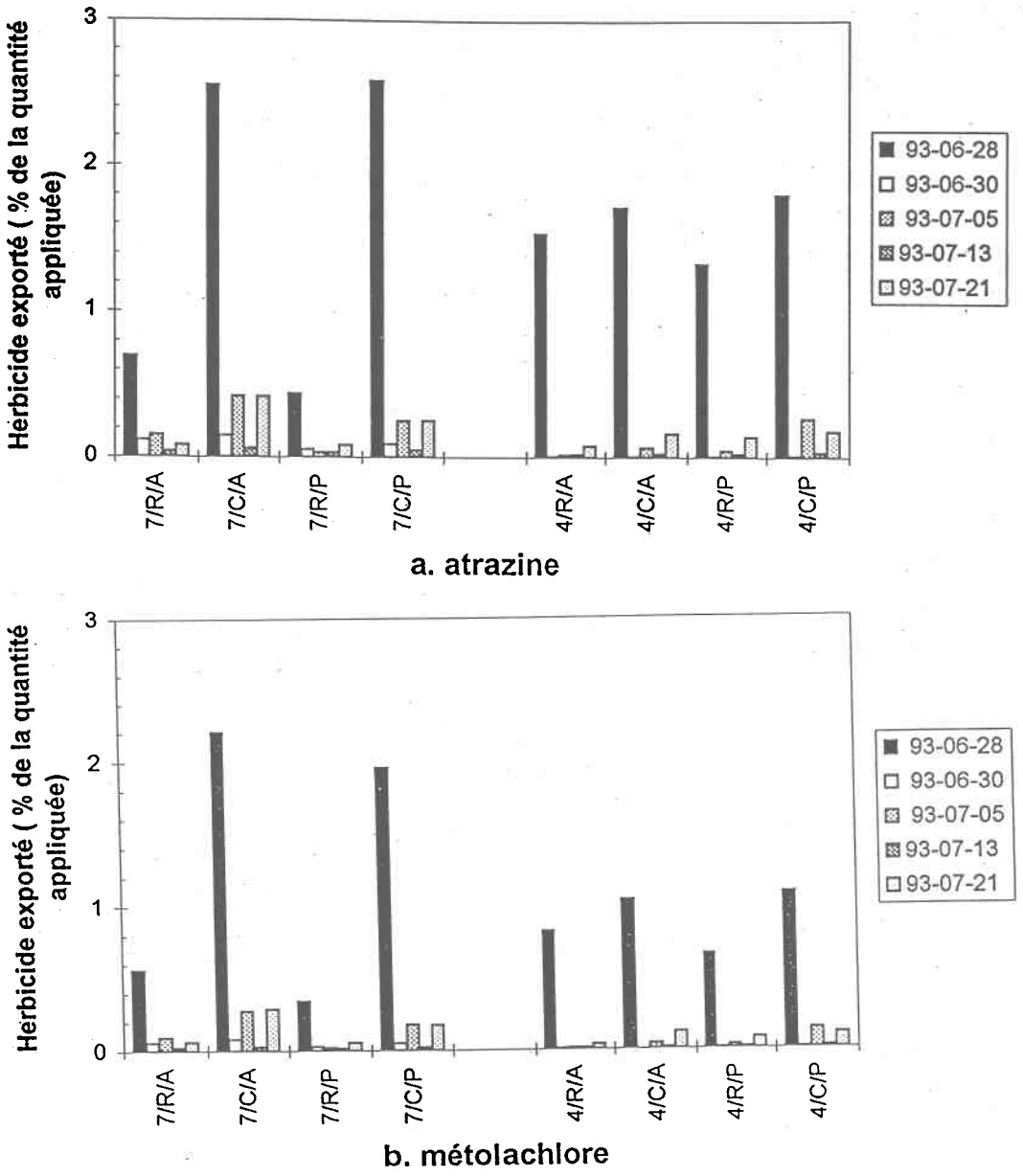


Figure 4.9 Pourcentage de la quantité appliquée en composés-parents qui est exportée dans l'eau ruisselée

En conclusion, les résultats ont permis de constater que le transport des herbicides est grandement contrôlé par les événements pluviaux. Un événement pluvial survenant peu de jours après l'application des herbicides ou un événement pluvial de forte intensité entraîne des pertes importantes d'herbicides. De plus, les résultats semblent montrer que les pertes d'herbicides sont plus importantes en présence d'une pente plus élevée. Finalement, on a pu remarquer une influence positive des résidus de culture sur la diminution des pertes totales d'herbicides.

4.2.4 Carbone organique dissous

La mesure du carbone organique dissous (COD) visait à quantifier, sous les différentes pratiques, les pertes de matières organiques dans l'eau ruisselée qui sont associées notamment à la fertilité du sol. Même si la quantité de carbone organique dissous (COD), exporté par ruissellement, s'avère généralement très faible en comparaison de la quantité perdue par érosion, il demeure important de s'en préoccuper en raison de la possible association COD - contaminants organiques. Certaines études ont fait état de l'effet de pratiques culturales sur le contenu en matières organiques du sol. Cependant, très peu d'études ont fait état de l'impact de ces pratiques sur le COD présent dans l'eau ruisselée. La figure 4.10 présente la moyenne (pour deux parcelles) des concentrations et des masses en carbone organique dissous (COD) exportées pour les différentes combinaisons de traitements agricoles. Les données brutes ayant servi à la construction de ces graphiques sont présentées au tableaux B.1 à B.3 de l'annexe B.

L'exportation du COD présente une évolution temporelle qui semble fonction de la pente (ou du champ correspondant). Dans le cas des concentrations exportées et pour la pente de 7%, on observe une certaine tendance à l'augmentation dans le temps, ce qui n'est pas observé pour la pente de 4%. Ceci pourrait s'expliquer par le contenu en matières organiques de la surface du sol de St-Lambert-de-Lévis. Une analyse de ce contenu réalisée à l'été 1993 par d'autres collègues oeuvrant sur le même site a montré une certaine évolution des conditions du sol, comparativement à celles recueillies en 1991 (tableau 3.1 du chapitre 3). En fait, la teneur en matières organiques de la surface du champ présentant une pente de 4% est en moyenne plus élevée de 0,3% que celle du champ présentant une pente de 7% [Lafrance, comm. pers.]. De plus, l'analyse texturale du sol (tableau 3.1, chapitre 3) montre que la pente de 4% (parcelles 10 à 18) est plus sableuse (15% de plus en moyenne) que la pente de 7% (parcelles 1à 9). Notons que de façon générale, le sable adsorbe peu la matière organique. La quantité de carbone

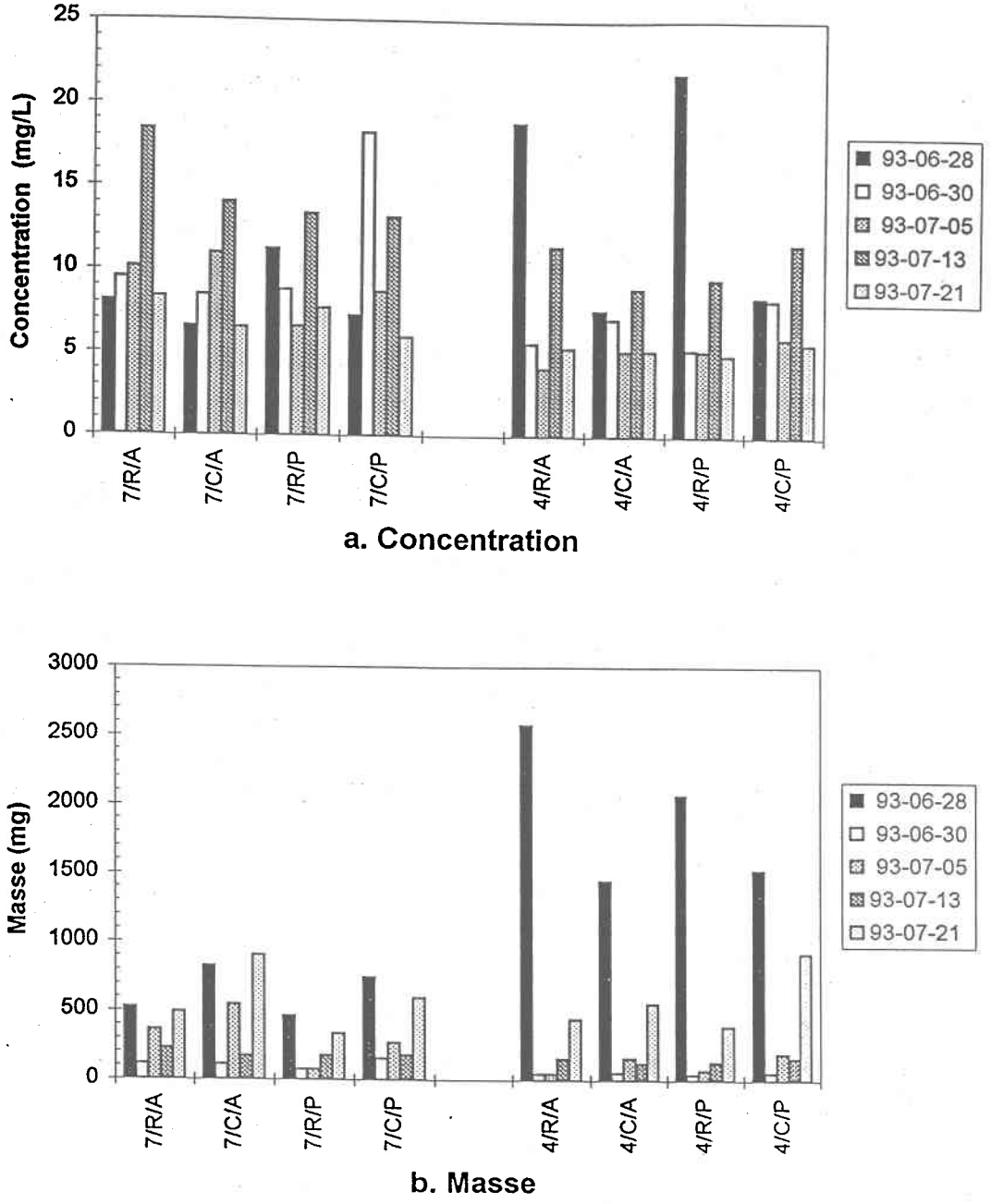


Figure 4.10 Concentrations et masses exportées en carbone organique dissous dans l'eau ruisselée

organique potentiellement exportable par ruissellement est donc plus importante pour la pente de 4%. Ceci pourrait peut-être expliquer que les concentrations de COD retrouvées dans l'eau de ruissellement du premier échantillonnage sont plus importantes pour la pente de 4%. Suite à cet échantillonnage, la quantité de carbone organique potentiellement exportable diminuerait, ce qui expliquerait que pour les échantillonnages suivants, les concentrations en COD oscillent au cours du temps.

Dans le cas des masses, la pente de 4% met en évidence une exportation importante de COD lors du premier échantillonnage, suivie d'une brusque diminution au deuxième échantillonnage et d'une augmentation subséquente de la masse exportée (ceci n'est pas observé pour la pente de 7%). La quantité de COD exporté est liée au volume d'eau ruisselée (comme c'est le cas pour les composés herbicides). La tendance observée pour les masses exportées de COD reflète en fait l'évolution des coefficients de ruissellement (figure 4.2).

On peut également s'interroger quant à l'impact potentiel des pratiques culturales utilisées et de la saison d'application du lisier sur l'exportation du COD. Ces différents traitements peuvent provoquer des changements dans les vitesses et les voies de dégradation microbienne, modifier le substrat et promouvoir la flore microbienne en faisant varier le pH du sol [Cronan et al. 1992]. Les facteurs à considérer sont alors l'évolution saisonnière de la matière organique et de la bioactivité du sol.

Des chercheurs [*ibid*] ont montré que l'addition d'un amendement organique au sol peut provoquer une augmentation de l'activité microbienne (davantage d'éléments nutritifs sont disponibles pour la microflore) responsable de la minéralisation de la matière organique, conduisant à la production de composés solubles du carbone. D'autres auteurs ont montré l'influence positive à plus long terme de l'ajout d'amendement organique sur la teneur en carbone organique du sol [Powlson et al. 1987], et sur la biomasse et son activité dans le sol [Martens et al. 1992]. Dans l'actuelle étude, l'application du lisier au "printemps" a eu lieu le neuf juillet, soit entre le troisième et le quatrième échantillonnage d'eau ruisselée. En comparant les concentrations et les masses exportées au troisième et au quatrième échantillonnages (figure 4.10), on constate que la période d'épandage du lisier ne semble pas avoir d'effet particulier sur le COD retrouvé dans l'eau ruisselée.

Certains auteurs ont montré l'influence positive à long terme du semis direct sur le contenu en carbone organique de la surface du sol [Stearman et al. 1989; Havlin et al. 1990]. Cette augmentation serait directement liée à la quantité de résidus de culture demeurant au sol [Havlin et al. 1990; Campbell and Zentner 1993]. D'autres auteurs ont indiqué que la

biomasse est reliée à l'accumulation et à la distribution des résidus de récolte [N'Dayegamiye et al. 1993]. Ces résidus assurent la présence de matière organique fraîche et minéralisable, disponible en surface du sol pour la microflore et la macroflore du sol. De plus, en protégeant le sol de l'assèchement, les résidus permettent de maintenir des conditions favorables à la croissance de la microflore du sol. L'activité microbienne peut ainsi être stimulée dans les sols soumis au travail minimum comprenant un pourcentage élevé de résidus de récolte [*ibid*]. Cette augmentation de la bioactivité contribuerait au maintien ou à l'augmentation des fractions les plus labiles de la matière organique [Angers et al. 1993]. Dans l'actuelle étude, l'historique du site est récent et les travaux du sol n'ont été répétés qu'à deux reprises. Il est donc difficile de voir les effets à long terme du travail du sol sur sa biomasse et sur son contenu en matières organiques. Cependant, les résultats (figure 4.10) semblent montrer que le travail réduit permet, même sur une courte période de temps, d'augmenter dans certains cas la concentration de carbone organique dissous exporté. Les masses exportées de COD sont quant à elles influencées à la fois par les concentrations et par le volume d'eau ruisselée. Or, pour la pente de 7%, les concentrations de COD exporté sous travail réduit sont peu différentes de celles retrouvées sous travail conventionnel. De plus, pour cette même pente, les coefficients de ruissellement sont globalement plus faibles sous travail réduit que sous travail conventionnel. Ceci expliquerait que les masses de COD exportées aient été moins importantes sous travail réduit, pour la pente de 7%.

4.3 Analyse statistique de l'impact des traitements

Afin de vérifier l'impact des traitements agricoles sur les concentrations et les masses exportées d'herbicides et de COD, une analyse de variance a été effectuée sur les résultats. Cette analyse statistique a été réalisée à l'aide de la procédure GLM du logiciel SAS. Les données utilisées pour l'analyse de variance sont présentées aux tableaux B.2 et B.3 de l'annexe B. Ces données ont été traitées sans égard d'une possible variabilité d'origine des concentrations d'herbicides dans le sol. Ceci signifie que, l'application d'herbicides au sol étant présumée avoir été homogène (taux d'application constant sur chacune des parcelles de culture), on n'a pas tenu compte d'éventuelles différences de concentrations d'herbicides dans le sol qui auraient pu résulter d'une application non homogène des herbicides.

Les résultats de l'analyse de variance (concentrations (tableau B.4) et masses (tableau B.5) d'herbicides exportées) pour chacune des dates de prélèvement et ceux de l'analyse des concentrations moyennes (tableau B.6) sont présentés et discutés à l'annexe B. Les résultats y sont présentés sous forme de tableaux de valeurs de probabilité. Pour chacun des effets significatifs, l'impact observé est explicité et une figure descriptive est ajoutée. Ces résultats ont été placés en annexe parce qu'ils représentent des effets ponctuels: ils ne correspondent pas à des impacts globaux observés tout au long de la saison d'échantillonnage. De tels impacts globaux sont présentés et discutés ci-après par suite d'une étude combinée des cinq dates d'échantillonnage (analyses répétées).

Les différentes dates d'échantillonnage constituant des analyses répétées dans le temps, une étude combinée des cinq dates d'échantillonnage (procédure GLM, option Repeated du logiciel statistique SAS) a été réalisée afin de vérifier l'effet global des traitements sur les concentrations et les masses exportées. Les tableaux 4.2 et 4.3 montrent les résultats de l'analyse de variance respectivement pour les concentrations et les masses exportées de composés herbicides et de carbone organique dissous (COD) dans l'eau ruisselée. Ces tableaux sont séparés en deux parties. La première partie présente les effets globaux des traitements agricoles (analyse de variance sur les variables cumulées). La deuxième partie présente l'interaction du temps avec les différents traitements (évolution temporelle des variables dépendantes). Les effets significatifs ($P \leq 0,05$) sont indiqués par les chiffres en caractères gras. Ceci signifie que le seuil de signification des tests a été fixé à 0,05 et que leur niveau de confiance est de 95%. Puisque les résultats du deuxième et du quatrième échantillonnages avaient subi une transformation logarithmique (pour stabiliser la variance et normaliser les résidus), cette analyse n'a porté que sur les prélèvements 1, 3 et 5.

Par ailleurs, les effets significatifs obtenus (impact du travail du sol ou de l'interaction travail * pente sur les concentrations ou les masses de composés exportés) sont illustrés aux figures 4.11 à 4.13. La signification des abréviations utilisées dans ces figures est présentée ci-après:

7: pente de 7%	C: travail conventionnel
4: pente de 4%	R: travail réduit (chisel)

Les données ayant servi à la construction de ces graphiques sont présentées au tableau B.7 de l'annexe B.

Tableau 4.2 Résultats de l'analyse de variance pour les concentrations

Analyse de variance sur les variables cumulées ("Between subjects effect")

Variable	DIA	DEA [a]	ATR	MET	COD [a]
Travail (T)	0.5837	0.4170	0.0386	0.0056	0.2508
Saison (S)	0.2971	0.9394	0.6159	0.9760	0.6546
T*S	0.2674	0.7878	0.5788	0.5343	0.6546
Pente (P)*T	0.7996	0.2327	0.0250	0.0067	0.5801
P*S	0.2181	0.2546	0.2949	0.1942	0.4449
P*T*S	0.6581	0.9015	0.4782	0.3858	0.7407

a) L'analyse a été effectuée de façon univariée

Évolution temporelle des variables dépendantes ("Within subjects effect")

Variable	DIA	DEA	ATR	MET	COD
Date (D)	0.0023 [b]	0.0002	0.0038 [b]	0.0004 [b]	0.0786
D*T	0.4717	0.2732	0.0963	0.1317	0.1533
D*S	0.7969	0.6953	0.6912	0.6873	0.4455
D*T*S	0.7236	0.2304	0.1212	0.2529	0.6638
D*P*T	0.0270	0.2657	0.0236	0.0082	0.4671
D*P*S	0.0492	0.3547	0.0177	0.0152	0.9132
D*P*T*S	0.5342	0.2134	0.0251	0.0192	0.9128

b) Indique que la probabilité n'a pas été testée par rapport à la bonne erreur en raison d'un manque de degrés de liberté

Note: Les effets significatifs ($P \leq 0.05$) sont indiqués par les cellules grisées

Tableau 4.3 Résultats de l'analyse de variance pour les masses

Analyse de variance sur les variables cumulées ("Between subjects effect")

Variable	DIA [a]	DEA [a]	ATR	MET	COD [a]
Travail (T)	*0.0188*	*0.0063*	*0.0189*	*0.0098*	0.3417
Saison (S)	0.2509	0.4738	0.9493	0.6725	0.9078
T*S	0.9333	0.2354	0.9253	0.9301	0.7836
Pente (P)*T	0.2242	0.0530	0.1106	0.0682	0.6901
P*S	0.1320	0.1789	0.5489	0.4689	0.2932
P*T*S	0.5627	0.5944	0.9993	0.8581	0.8929

a) L'analyse a été effectuée de façon univariée

Évolution temporelle des variables dépendantes ("Within subjects effect")

Variable	DIA	DEA	ATR	MET	COD
Date (D)	*0.0002*	*0.0001*	*0.0131* [b]	*0.0094* [b]	*0.0030*
D*T	0.1498	0.1624	0.2099	0.1072	0.6771
D*S	0.6775	0.7599	0.9818	0.9575	0.7356
D*T*S	0.8874	0.4594	0.6135	0.5565	0.8581
D*P*T	0.4406	0.4458	0.4529	0.3083	0.7400
D*P*S	0.6988	0.9710	0.9255	0.9263	0.9580
D*P*T*S	0.7525	0.9725	0.8497	0.8847	0.8018

b) Indique que la probabilité n'a pas été testée par rapport à la bonne erreur en raison d'un manque de degrés de liberté

Note: Les effets significatifs ($P \leq 0.05$) sont indiqués par les cellules grisées

Lorsque des variables présentent des interactions entre elles, on ne peut considérer l'effet isolé (sans interaction) de ces mêmes variables. Les interactions du temps (date d'échantillonnage) avec les différents traitements ne sont pas discutés. Ces interactions correspondent à des variations de l'impact des traitements au cours du temps. Ces variations peuvent être constatées à travers les résultats de l'analyse statistique pour chacune des dates de prélèvement (annexe B).

Concentration en composés-parents

Toutes pluies confondues, l'interaction pente * travail a un effet significatif sur la concentration en atrazine (P = 0,0250) et en métolachlore (P = 0,0067). La combinaison pente de 7% et travail conventionnel (7/C) donne des concentrations exportées plus grandes pour les deux composés (figure 4.11).

L'effet du travail n'est pas considéré puisque cette variable présente une interaction avec la pente. Les autres variables n'ont pas eu d'effet sur la concentration en composés-parents.

Concentration en sous-produits de l'atrazine

Toutes pluies confondues, aucune variable n'a d'effet sur la concentration en DEA et en DIA dans l'eau ruisselée.

Concentration en carbone organique dissous

Toutes pluies confondues, aucune variable n'a d'effet sur la concentration en COD dans l'eau ruisselée.

Évolution temporelle des variables dépendantes

Tous traitements confondus, la date d'échantillonnage a un effet significatif sur la concentration de chacun des herbicides exportés (P_{ATR} = 0,0038; P_{MET} = 0,0004; P_{DEA} = 0,0002; P_{DIA} = 0,0023). Ceci indique que les concentrations d'herbicides dans l'eau ruisselée sont significativement différentes d'une date d'échantillonnage à l'autre. La date d'échantillonnage n'a cependant pas d'effet sur la concentration en COD.

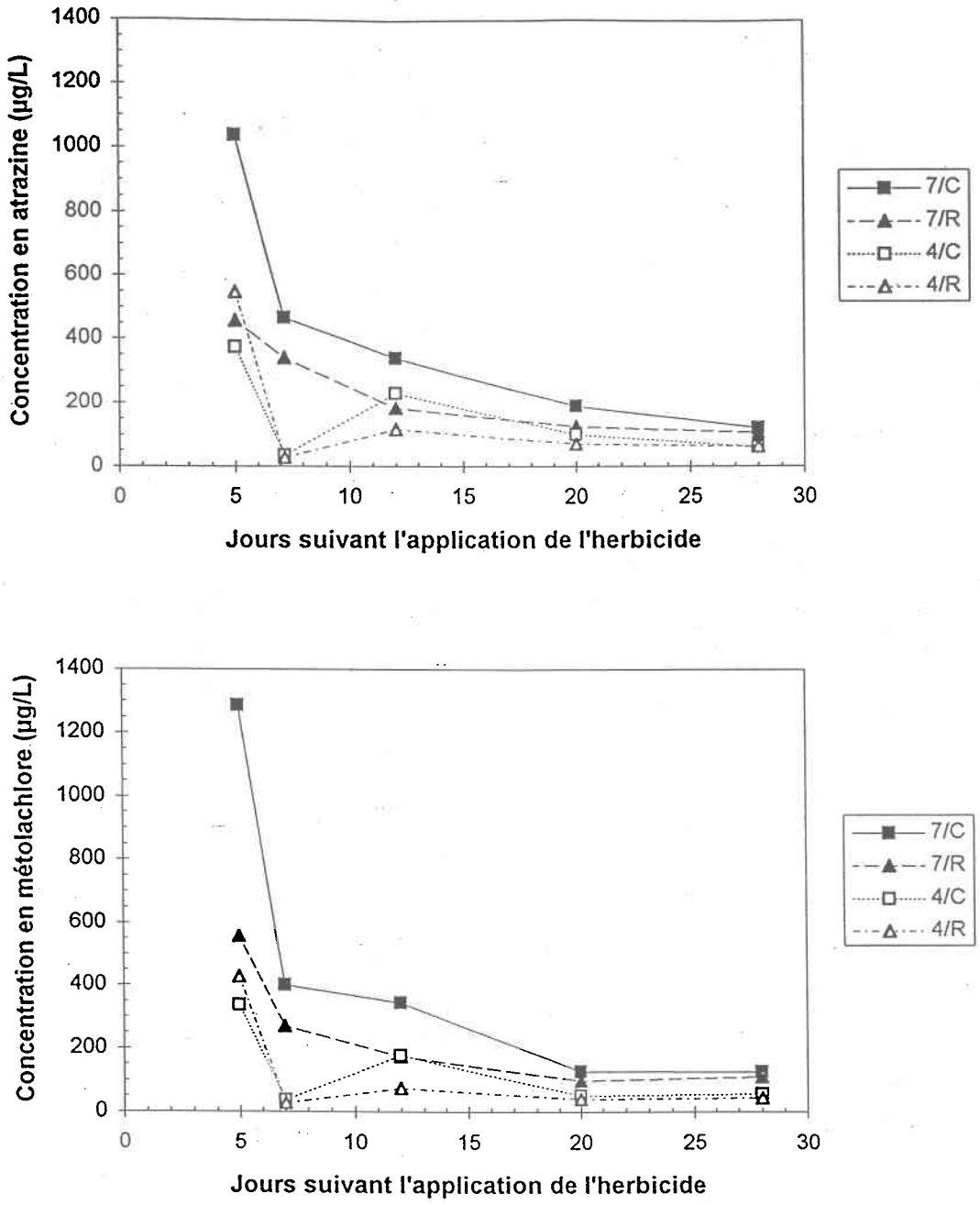


Figure 4.11 **Impact des combinaisons pente * travail sur les concentrations en atrazine et en métolachlore dans l'eau ruisselée**

Masse de composés-parents

Toutes pluies confondues, le travail a un effet significatif sur la masse d'atrazine (P = 0,0189) et la masse de métolachlore (P = 0,0098): le travail conventionnel (C) donne des masses exportées plus grandes pour les deux composés (figure 4.12).

Masse de sous-produits de l'atrazine

Toutes pluies confondues, le travail a un effet significatif sur la masse de DEA (P = 0,0063) et la masse de DIA (P = 0,0188): le travail conventionnel (C) donne des masses exportées plus grandes pour les deux composés (figure 4.13).

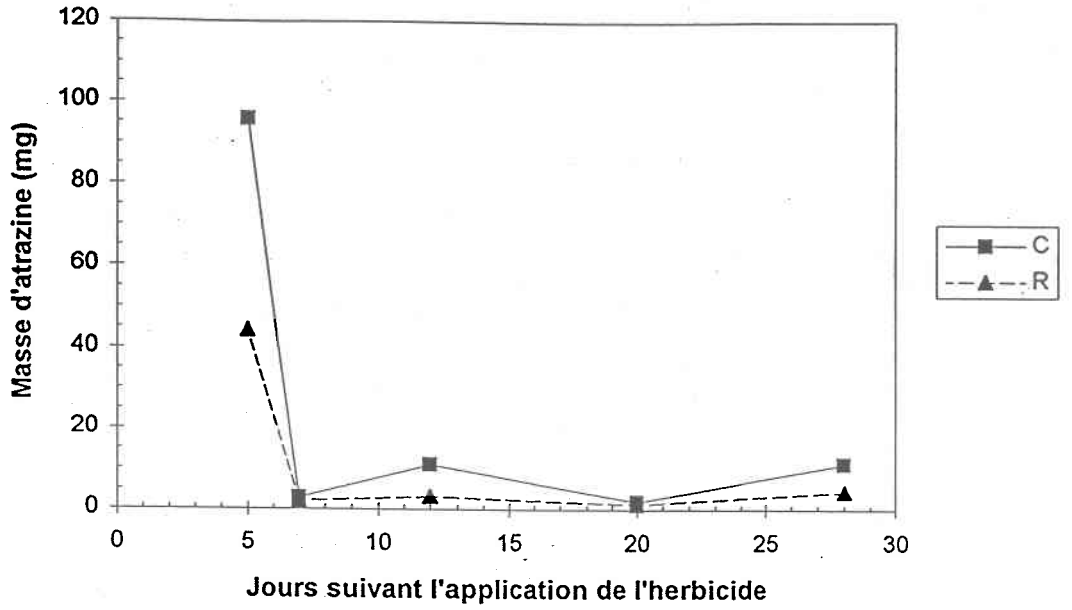
Masse de carbone organique dissous

Toutes pluies confondues, aucune variable n'a d'effet sur la masse exportée de COD.

Évolution temporelle des variables dépendantes

Tous traitements confondus, la date a un effet significatif sur la masse exportée de chacun des composés (P_{ATR} = 0,0131; P_{MET} = 0,0094; P_{DEA} = 0,0001; P_{DIA} = 0,0002; P_{COD} = 0,0030). Ceci indique que les masses de composés dans l'eau ruisselée sont significativement différentes d'une date d'échantillonnage à l'autre.

Des études ont déjà montré l'effet de la pente sur le volume d'eau ruisselée et la quantité de sédiments exportés [Gilley et al. 1986], et sur les pertes d'atrazine dans l'eau ruisselée [Hall 1974; Hall et al. 1989]. Le volume d'eau ruisselée et la quantité de sédiments exportés augmente généralement avec la pente du terrain. En présence d'une pente élevée, la vitesse de ruissellement est plus importante, ce qui a pour conséquence que l'eau a moins de temps pour s'infiltrer: le volume d'eau ruisselée est ainsi augmenté. L'augmentation de la vitesse de l'eau accroît également sa force érosive et ainsi la quantité de sédiments exportés. D'autre part, en présence d'une force érosive supérieure, le sol est agité sur une plus grande profondeur (ce qui assure un meilleur contact sol-eau) et une fraction des herbicides ayant pénétré dans la première couche du sol peut être remise en solution et emportée dans l'eau ruisselée. Ceci peut possiblement accroître les concentrations d'herbicides dans l'eau ruisselée. Finalement, l'accroissement du volume d'eau ruisselée entraîne généralement l'augmentation des pertes totales en herbicides. Dans l'actuelle étude, il était impossible statistiquement d'établir de façon quantitative l'impact de la pente seule (sans combinaison). En effet, il n'y avait aucune répétition des modalités du facteur



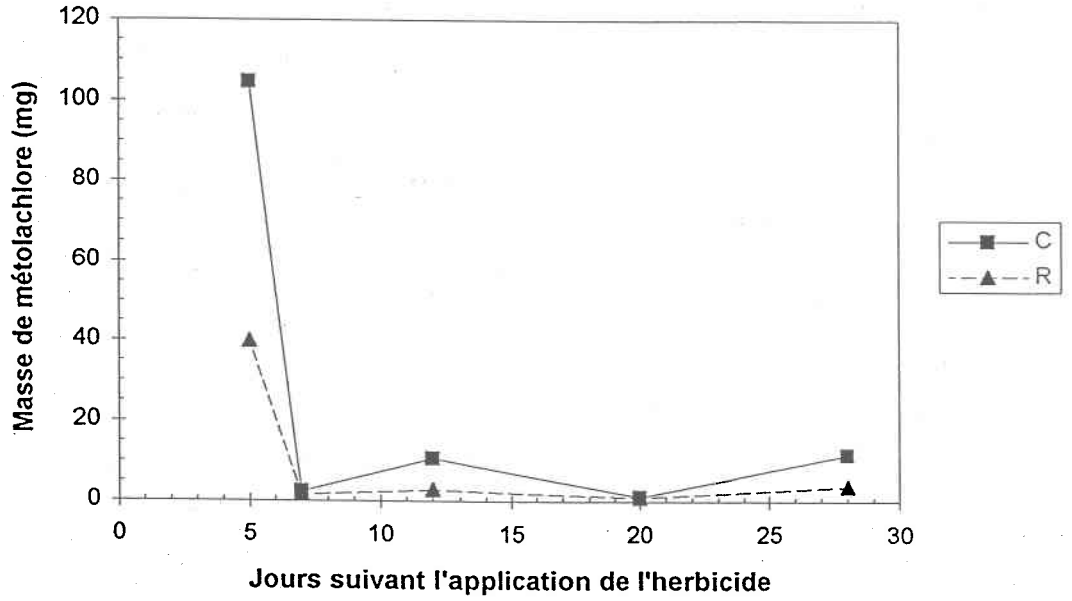
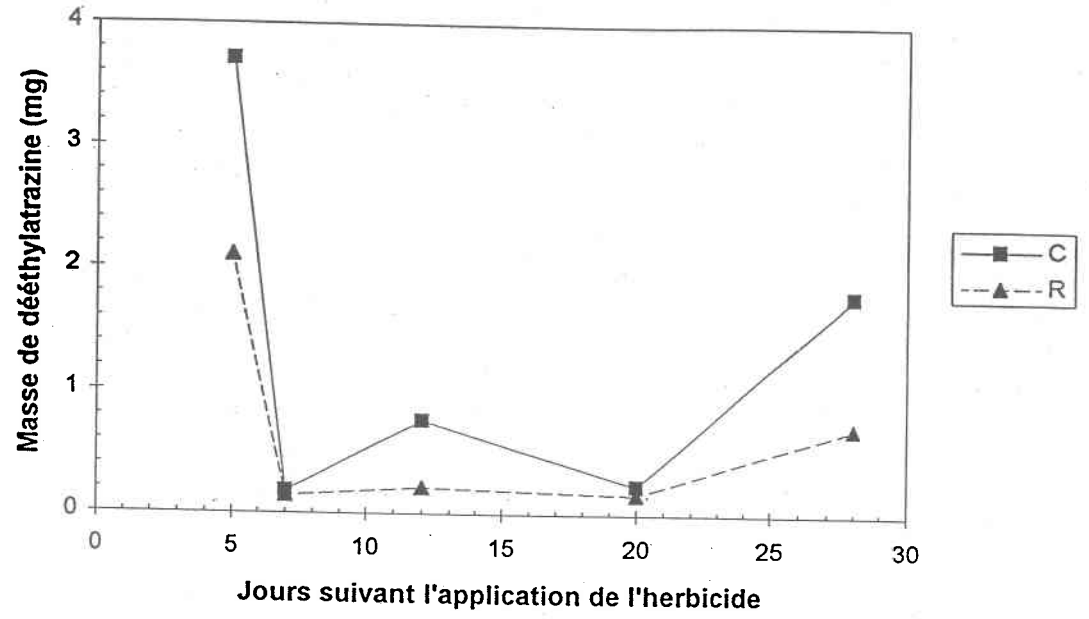


Figure 4.12 Impact du travail du sol sur les masses exportées en atrazine et en métolachlore dans l'eau ruisselée



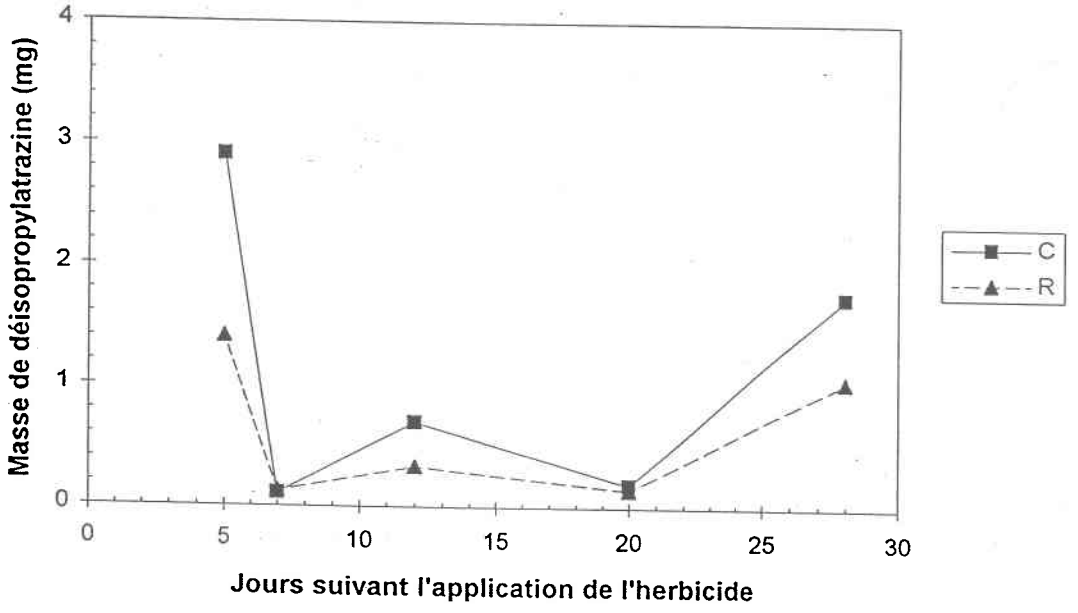


Figure 4.13 Impact du travail du sol sur les masses exportées en déethylatrazine et en déisopropylatrazine dans l'eau ruisselée

pente, les deux blocs de chaque champ ne constituant pas des répétitions mais plutôt des sous-échantillons. Des graphiques permettant une évaluation qualitative de cet impact ont été donc établis (figures B.4 et B.5 de l'annexe B). Les données ayant servi à la construction de ces graphiques sont présentées sous forme de tableaux accompagnant les figures. Chaque point sur les figures correspond à la moyenne des huit parcelles situées dans un champ de même pente (7% ou 4%). Les barres d'erreurs correspondent aux écarts-types sur les moyennes. Si l'on fait abstraction de ces barres d'erreurs, les concentrations et les masses en composés herbicides et en COD exportées dans l'eau ruisselée sont globalement plus élevées pour le champ présentant une pente de 7% que pour celui présentant une pente de 4%. Cependant, en raison de la grande variabilité des résultats, les barres d'erreurs se superposent fréquemment. Par conséquent, ces figures ne permettent pas de conclure à un impact de la pente sur les concentrations et les masses exportées de composés herbicides et de COD.

Glenn and Angle (1987) ont observé que les concentrations d'atrazine exportées par ruissellement sont plus élevées en présence de travail conventionnel, comparativement au travail minimum. Rappelons que ceci serait dû au fait que la fraction d'herbicides qui demeure généralement adsorbée sur les résidus de culture lors de l'application peut être entraînée vers la surface du sol lors du premier événement pluvial (si la pluie est d'intensité modérée). Cette "filtration" des herbicides à travers les résidus de culture peut possiblement leur permettre de s'y adsorber davantage et de réduire leur potentiel à un transport ultérieur par ruissellement.

Dans l'actuelle étude, la combinaison pente * travail a eu un effet significatif sur les concentrations en composés-parents dans l'eau ruisselée. La combinaison pente de 7% et travail conventionnel donne des concentrations exportées plus élevées alors que les autres combinaisons ne présentent pas de différences significatives. La combinaison de deux facteurs, ayant déjà été reconnus dans la littérature pour favoriser des concentrations élevées en herbicides dans l'eau ruisselée, s'est aussi traduite dans la présente étude par des concentrations exportées en composés-parents les plus importantes parmi celles observées. À notre connaissance, c'est la première fois qu'une telle interaction est mise en évidence. Aucun effet du type du travail du sol sur les concentrations en sous-produits de l'atrazine n'a été noté. Puisque ces composés ne sont pas présents dans la formulation d'herbicides appliquée et qu'ils apparaissent principalement dans le sol, leur adsorption sur les résidus de culture est négligeable et a peu d'effets sur leur concentration dans l'eau ruisselée. Une étude du suivi de la concentration des herbicides à la surface du sol menée

en parallèle sur le même site [Gagné 1995] a montré un impact significatif de la combinaison pente * travail sur les concentrations en composés-parents, i.e. que les concentrations les plus importantes dans le sol ont été retrouvées pour la combinaison pente de 4% et travail réduit.

Le type de travail du sol a aussi un effet significatif sur les masses exportées d'herbicides. De façon globale et dans la présente étude, les masses exportées sont plus élevées sous travail conventionnel comparativement au travail réduit (chisel), ce qui a été observé par d'autres auteurs [Donigian and Carsel 1987; Kenimer et al. 1987]. En fait, les masses exportées sont plus faibles sous travail réduit en raison de la diminution du volume total d'eau ruisselée (voir figure 4.2). En protégeant le sol d'un effet scellant qui serait provoqué par l'impact direct de la pluie, les résidus organiques de culture permettent d'augmenter la capacité de rétention en eau du sol. De plus, ces mêmes résidus absorbent une partie de l'eau précipitée, ce qui permet d'accroître le temps pour l'infiltration de l'eau dans le sol. L'évolution des impacts des traitements (i.e. l'écart entre les différentes concentrations ou masses) semble être fonction du temps et de l'importance des événements pluviaux (figures 4.11 à 4.13). Au premier échantillonnage, les concentrations ou les masses d'herbicides exportés sont importantes et les différences entre les traitements sont alors très significatives. Suite à cet échantillonnage, les pertes d'herbicides diminuent au cours du temps et les différences sont moins marquées. Également, les échantillonnages 2 et 4, pour lesquels les volumes d'eau ruisselée (et les quantités exportées) sont peu importants, présentent peu de différence entre les traitements.

L'analyse qualitative des résultats pour le COD (figure 4.10) semble montrer une certaine tendance quant à l'impact des traitements. Cependant, l'analyse statistique ne permet pas de conclure à un effet du type de travail du sol sur les concentrations ou les masses exportées de COD. On peut penser que l'historique du site est trop récent pour permettre de différencier les effets du travail du sol sur son contenu en carbone organique. Rappelons que certains auteurs ont montré qu'une réduction du travail du sol permettait à long terme d'augmenter la biomasse et le contenu en carbone organique de la surface du sol [Stearman et al. 1989; Havlin et al. 1990; N'Dayegamiye et al. 1993].

La saison d'application du lisier n'a eu aucun effet significatif sur les concentrations et les masses de composés herbicides exportés. À l'automne (premier type de traitement), le lisier est épandu à une dose de 250 kg $N\text{-}NH_4$/ha. Une grande partie de l'azote est exportée de la surface du sol par ruissellement ou par lessivage lors des fortes précipitations automnales. Au printemps, une partie de l'azote résiduel contenue dans le sol est

également perdue par ruissellement de surface ou par infiltration lors de la fonte des neiges. La quantité d'azote résiduel en juillet (époque des échantillonnages) est donc faible et a peu d'impact sur les caractéristiques d'adsorption du sol pour les composés herbicides.

Au printemps (deuxième type de traitement), le lisier est épandu à une dose de 150 kg N-NH_4/ha. Une partie de l'azote est perdue dans les jours suivant l'épandage [Barnett 1980]. Cette quantité est supposée être moins importante que celle perdue lorsque l'épandage est réalisé à l'automne. Dans l'actuelle étude, l'épandage de lisier au printemps est survenu le neuf juillet, i.e. seize jours après l'application du mélange d'herbicides PRIMEXTRA. À cette date, une fraction présumée importante des herbicides est déjà disparue et il en reste peu de disponible pour l'exportation ultérieure.

De plus, cet épandage n'a possiblement qu'un faible impact sur le contenu en carbone organique du sol. Les lisiers sont constitués principalement d'azote organique (75%) sous forme ammoniacale [Barnett 1980]. Cet apport d'azote ammoniacal est utilisé par la flore microbienne comme source de nutriments. Ceci se traduit par une oxydation de l'azote (l'azote passe de la forme ammoniacale à la forme de nitrates NO_3^-). La présence d'un élément nutritif disponible (azote ammoniacal) en surface du sol pour la microflore permet généralement d'accroître la biomasse microbienne du sol et possiblement la quantité d'herbicides qui y est adsorbée ou dégradée. Cette possible augmentation de l'adsorption sur la biomasse microbienne n'a cependant que peu d'effets sur les caractéristiques globales de l'adsorption des herbicides dans le sol. La biomasse microbienne ne constituant habituellement qu'une faible fraction du carbone organique total contenu dans le sol (1%) [Angers et Prévost 1991], sa contribution à l'adsorption des herbicides dans le sol est peu importante.

L'accroissement de la biomasse du sol peut également stimuler l'activité microbienne et modifier ainsi la vitesse de dégradation des herbicides. Dans l'actuelle étude, l'épandage du lisier est survenu trop tard comparativement à la saison d'échantillonnage de l'eau, pour qu'il soit possible d'observer un effet sur la vitesse de dégradation des herbicides.

L'apport d'amendements organiques peut augmenter à long terme la teneur en carbone organique du sol. Cependant, le lisier ne contient que très peu de carbone organique. Son application ne contribue donc pas à court terme à augmenter le contenu en carbone organique du sol. À l'échelle d'une saison d'échantillonnage, le contenu en carbone organique du sol et l'adsorption des herbicides sur ce carbone organique sont très peu

modifiés. Ceci expliquerait également pourquoi la saison d'application du lisier n'a pas eu d'effet sur l'exportation de carbone organique dissous.
À notre connaissance, aucune étude n'a porté sur l'effet de la saison d'application du lisier sur l'exportation d'herbicides. Les résultats de la présente étude n'ont pas montré d'effet immédiat. Il serait cependant intéressant de poursuivre dans cette voie et d'évaluer les effets à plus long terme.

4.4 Évolution temporelle

4.4.1 Composés-parents

De façon générale, l'évolution temporelle de l'atrazine (ATR) et du métolachlore (MET) dans l'eau ruisselée de chacune des parcelles montre une diminution des concentrations de type exponentielle, semblable à celle que l'on retrouve pour des réactions présentant une cinétique de disparition d'ordre 1. De plus, la disparition dans le sol de l'atrazine [Lupi et al. 1988; Walker 1978] et du métolachlore [Bowman 1989] est bien traduite par une cinétique d'ordre 1. Rappelons que cette disparition est grandement contrôlée par le degré d'humidité du sol et par la température. Un environnement favorable (contenu en eau et température moyenne élevés) assure le développement des populations de microorganismes présentes dans le sol et permet d'augmenter la vitesse de dégradation des herbicides. Cette décroissance des concentrations d'herbicides dans le sol entraîne une diminution semblable des concentrations d'herbicides disponibles pour l'exportation dans l'eau ruisselée. Ceci permet d'expliquer en partie l'évolution temporelle des concentrations en composés-parents dans l'eau ruisselée observée dans l'actuelle étude. D'autres auteurs ont déjà observé une évolution temporelle semblable des concentrations en atrazine dans l'eau ruisselée [Triplett et al. 1978].
La figure 4.14 illustre un exemple de chacun des deux types d'évolution temporelle des concentrations rencontrés dans l'actuelle étude. Pour la parcelle 1 représentée par la figure 4.14a (7%, lisier à l'automne, travail réduit), la description des résultats par une exponentielle décroissante (s'apparentant à une réaction de disparition d'ordre 1) permet de bien ajuster les concentrations. Pour la parcelle 3 représentée par la figure 4.14b (7%, lisier au printemps, travail conventionnel), la diminution des concentrations au cours du temps est beaucoup plus rapide et le modèle d'une décroissance exponentielle ne semble pas bien traduire le comportement des herbicides. Cependant, il n'est pas étonnant de voir

un certain manque d'ajustement aux environs de la première date d'échantillonnage, étant donnée la très grande variabilité des données à cette date (figure B.4). Le tableau 4.4 présente les coefficients de détermination obtenus pour un ajustement exponentiel appliqué à l'évolution temporelle des concentrations en composés-parents dans l'eau ruisselée pour chacune des parcelles.

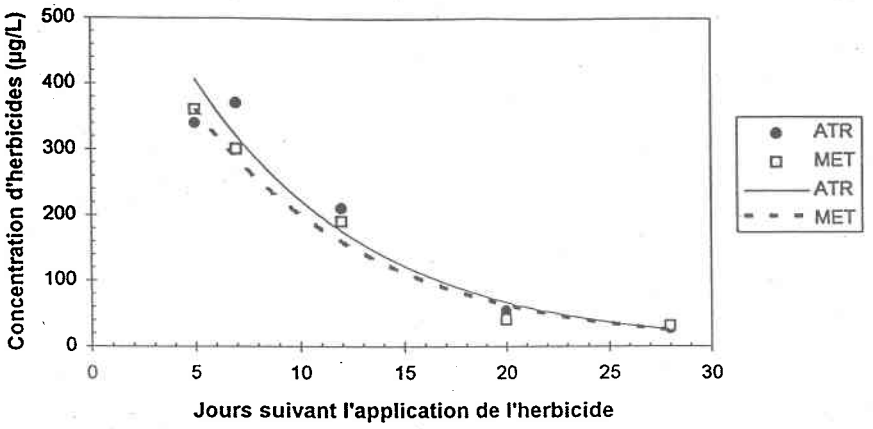
Il existe souvent une relation linéaire simple entre le temps de demi-vie des herbicides et le contenu en carbone organique du sol [Lupi et al. 1988]. De façon générale, un contenu élevé en matières organiques dans le sol (présence d'un substrat disponible) favorise la croissance de la microflore du sol. Ceci peut stimuler l'activité microbienne et permettre ainsi l'accroissement de la vitesse de dégradation des herbicides. Cependant et dans l'actuelle étude, il n'existe pas de variabilité du contenu en matières organiques entre les parcelles suffisante pour anticiper une différence entre les vitesses de dégradation des herbicides de chacune des parcelles (tableau 3.1, chapitre 3).

De plus, les caractéristiques texturales des parcelles considérées ne sont pas, en moyenne, suffisamment différentes pour pressentir un écart significatif entre les vitesses de dégradation des herbicides (tableau 3.1, chapitre 3).

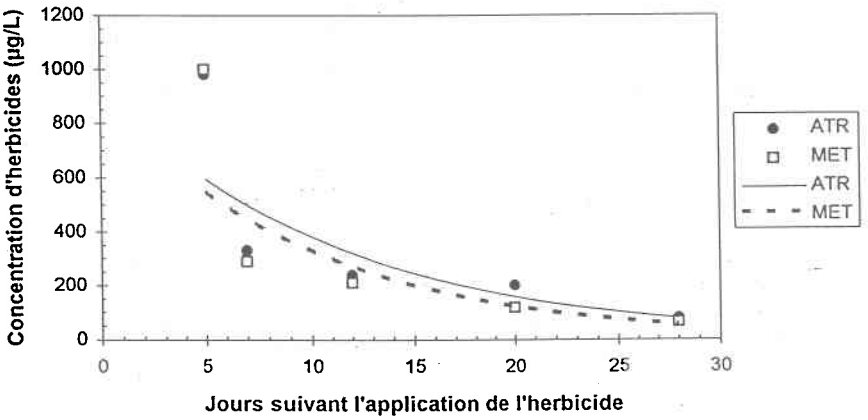
On peut également s'interroger quant à l'impact des travaux du sol et de la saison d'application du lisier sur la vitesse de dégradation des composés herbicides dans le sol. Tel que mentionné précédemment, certains auteurs ont montré l'influence positive de l'ajout d'un amendement organique [Cronan et al. 1992; Powlson et al. 1987] et du travail réduit [Stearman et al. 1989; Havlin et al. 1990] sur la teneur en carbone organique du sol, sur la biomasse et sur l'activité microbienne. Ceci peut permettre d'augmenter la vitesse de dégradation des herbicides. Cependant et dans l'actuelle étude, les différentes vitesses de disparition des concentrations dans l'eau ruisselée ne semblent pas être fonction des travaux du sol ou de la saison d'application du lisier. La vitesse de disparition des composés-parents dans l'eau ruisselée ne semble pas non plus être influencée par la pente du terrain.

Il est probable que les différentes vitesses de disparition observées soient dues à l'effet combiné de tous ces facteurs (contenu en matières organiques et caractéristiques texturales du sol, travaux du sol et saison d'application du lisier, etc). On ne peut cependant pas quantifier ces phénomènes indépendamment.

a. Parcelle 1



b. Parcelle 3



Décroissance exponentielle

Parcelle 1

ATR: $y = 746{,}37e^{-0{,}120x}$, $R^2 = 0{,}9744$ MET: $y = 649{,}66\,e^{-0{,}117x}$, $R^2 = 0{,}9442$

Parcelle 3

ATR: $y = 928{,}07e^{-0{,}0886x}$, $R^2 = 0{,}8366$ MET: $y = 905{,}9e^{-0{,}1001x}$, $R^2 = 0{,}8502$

Figure 4.14 Exemples de l'évolution temporelle des concentrations en composés-parents dans l'eau ruisselée

Tableau 4.4 Coefficients de détermination (R^2) pour un ajustement exponentiel appliqué à l'évolution temporelle des concentrations en composés-parents dans l'eau ruisselée

Parcelle	ATR	MET
1	0,975	0,946
2	0,945	0,976
3	0,837	0,850
4	0,577	0,735
5	0,890	0,823
6	0,801	0,623
7	0,713	0,431
8	0,782	0,644

Parcelle	ATR	MET
11	___	___
12	0,862 †	0,819†
13	___	___
14	0,603†	0,498†
15	0,804†	0,557†
16	___	___
17	___	___
18	0,855	0,810

___: Les résultats ne se traduisent pas par une exponentielle décroissante
†: Les concentrations du 2ième événement pluvial ont été omises de la fonction de régression non-linéaire en raison de leurs valeurs extrêmement faibles

4.4.2 Sous-produits de l'atrazine

Certains auteurs [Gaynor and Bissonnette 1992] ont décrit l'évolution temporelle du DEA dans l'eau ruisselée. Cependant, c'est à notre connaissance la première fois que le DIA est suivi simultanément avec le DEA dans l'eau ruisselée.

La figure 4.15 montre l'évolution temporelle des concentrations dans l'eau ruisselée des sous-produits de l'atrazine, pour chacune des parcelles. Le résultat pour chacune des parcelles est ici présenté puisque l'évolution temporelle des concentrations peut être très différente d'une parcelle à l'autre, rendant ainsi difficile une généralisation dans la description des résultats.

En fait, on peut séparer l'évolution temporelle des concentrations en DIA et en DEA selon trois profils différents: certaines parcelles présentent un profil des concentrations dans le temps s'approchant de celui observé pour les composés-parents (diminution de type exponentielle) (parcelles 5, 6, 8, 12, 13 et 18); d'autres parcelles montrent une diminution des concentrations dans le temps suivie d'une augmentation de celles-ci (parcelles 7, 14, 15 et 17); finalement, certaines parcelles montrent une augmentation des concentrations

dans le temps suivie d'une diminution de celles-ci (parcelles 1, 11 et 16). Les autres parcelles (2, 3 et 4) présentent des profils de concentrations qui ne peuvent pas être placés dans aucune de ces classes. La répartition des parcelles correspondantes aux différents profils, selon les traitements agricoles, ne permet pas de tirer de conclusions quant à l'effet des traitements agricoles sur la vitesse d'apparition des sous-produits de l'atrazine dans le sol, et donc dans l'eau ruisselée. De plus, les caractéristiques texturales des parcelles considérées ne sont pas, en moyenne, suffisamment différentes pour pressentir un écart significatif entre les vitesses de d'apparition des sous-produits (tableau 3.1).

Enfin, certaines concentrations initiales sont très élevées (ex. parcelles 5, 6 et 8), comparativement à la moyenne des autres résultats (environ 60 µg/L en comparaison d'environ 30 µg/L). De façon globale, ces concentrations élevées correspondent à des parcelles situées sur la pente de 7%. Rappelons que la vitesse de ruissellement est présumée être plus élevée sur la pente de 7%, ce qui assurerait un meilleur contact sol-eau et une plus grande solubilisation des composés herbicides.

Malgré les différences notées dans l'évolution temporelle des concentrations en sous-produits, certaines caractéristiques sont cependant communes à toutes les parcelles. D'une part, la vitesse d'apparition des sous-produits DIA et DEA n'est pas trop déphasée. Ceci signifie que pour une même parcelle, le comportement du DIA et du DEA dans les jours suivant l'application des herbicides est semblable. Les deux sous-produits de l'atrazine apparaissent dans un intervalle de temps relativement court (cinq jours). D'autre part, le DIA et le DEA sont retrouvés à des concentrations similaires et leurs changements au cours du temps sont quasi-simultanés. De façon globale, les concentrations de DEA dans l'eau ruisselée sont légèrement supérieures à celles de DIA en début de saison d'échantillonnage, alors que l'inverse est souvent observé pour les échantillonnages ultérieurs. Ceci laisse supposer que le processus de dégradation de l'atrazine conduisant à l'apparition du DEA dans le sol soit légèrement favorisé et plus rapide comparativement à celui conduisant à l'apparition du DIA. Le rapport DEA/DIA pourrait éventuellement être utilisé comme "traceur". Puisque ce rapport évolue au cours du temps, il pourrait être utilisé pour évaluer le temps écoulé depuis l'application de l'atrazine. Finalement, l'évolution temporelle est généralement caractérisée par un pic ou une remontée des concentrations situé entre les jours 10 et 12 suivant l'application. Ce pic correspondrait vraisemblablement au maximum de concentrations en sous-produits dans le sol.

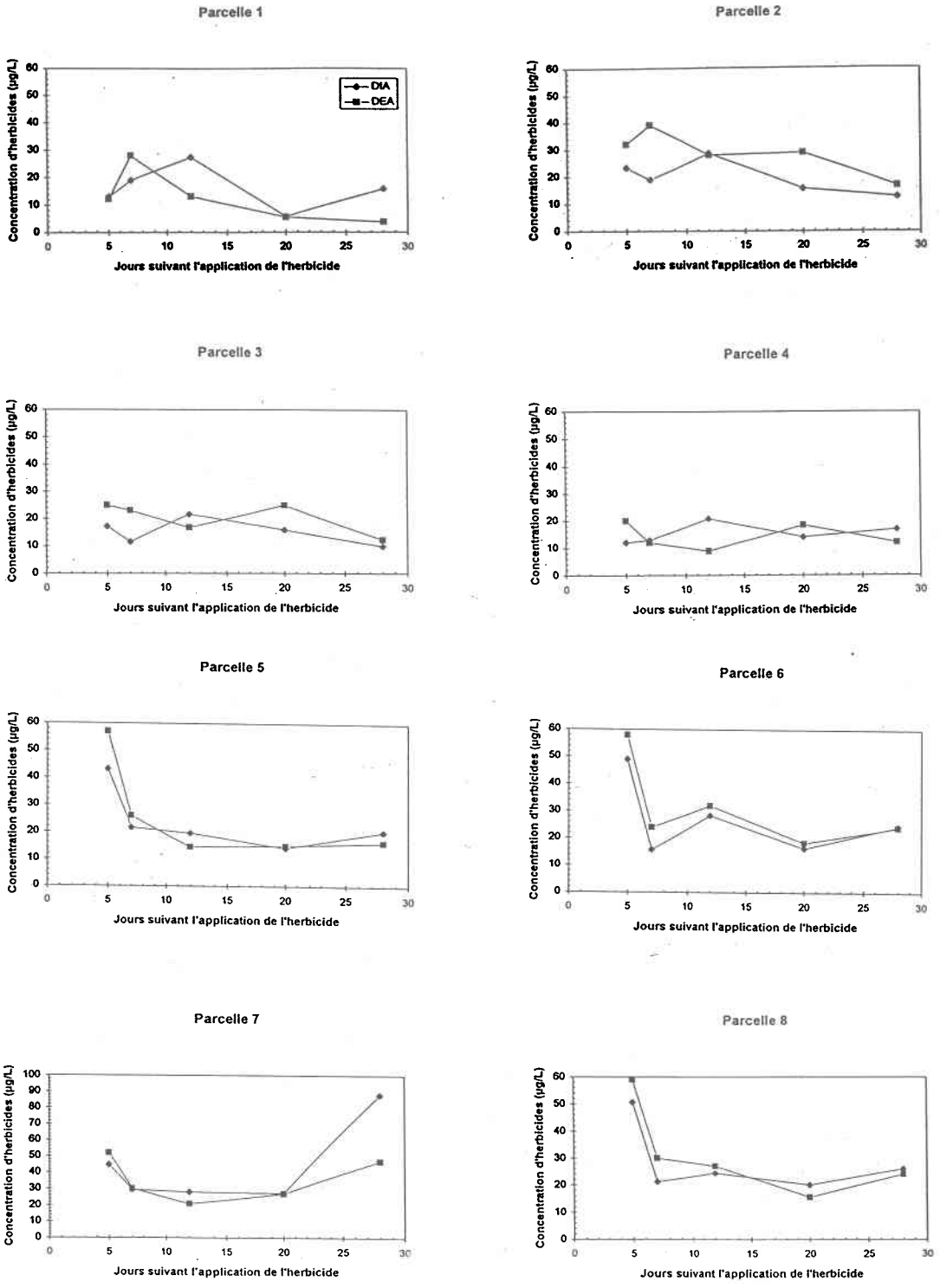


Figure 4.15 Évolution temporelle des concentrations en sous-produits de l'atrazine dans l'eau ruisselée

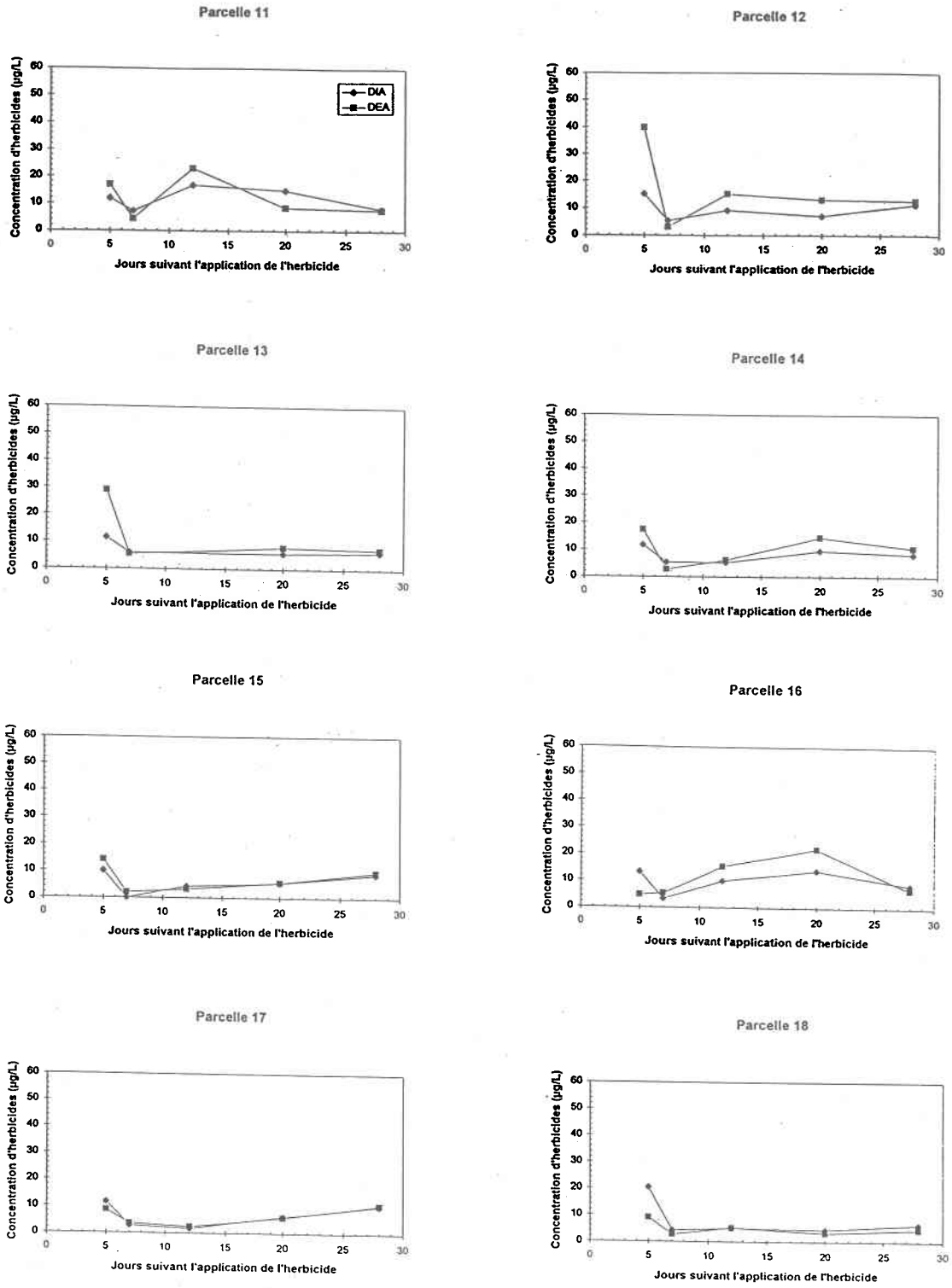


Figure 4.15 Évolution temporelle des concentrations en sous-produits de l'atrazine dans l'eau ruisselée (suite)

4.5 Relation entre les concentrations d'herbicides et celles du carbone organique dissous

Il est reconnu que la matière organique naturelle dissoute est susceptible de s'associer avec (ou de complexer) certains contaminants hydrophobes pour ainsi modifier leur capacité d'adsorption et leur transport dans le sol [Wershaw et al.1969; Carter and Suffet 1982; Magee et al. 1991; Lafrance et al. 1994; Kan and Tomson 1990; Bengtsson et al. 1987]. En ce sens, le dosage du COD avait pour objectif d'étudier la possible exportation simultanée herbicides-COD, suite à une éventuelle complexation des herbicides par les substances humiques dissoutes. Une telle complexation peut être observée pour des composés hydrophobes; en ce sens, les herbicides relativement polaires suivis dans l'actuelle étude sont moins susceptibles de subir une telle complexation. Un examen de la relation entre les concentrations en herbicides et celles en COD exportées au cours du temps a été réalisé pour chacune des parcelles, de façon à comparer les concentrations en herbicides et celles en COD pour un système homogène en conditions: "sol-plante-pratique culturale". À l'intérieur d'une même parcelle, l'évolution temporelle des concentrations en composés-parents herbicides (diminution rapide dans le temps) est différente de celle des concentrations en COD (augmentation dans le temps ou stabilisation). Pour cette raison, on n'observe pas, pour chacune des parcelles, de relation étroite entre les concentrations en herbicides et celles en COD. À titre d'exemple, la combinaison de pente 7% et labour conventionnel (générant des concentrations élevées en composés-parents) associée à l'application du lisier au printemps (pratique susceptible de constituer ou de générer un apport en matières organiques) a été choisie. Le résultat, provenant de la parcelle 3 (7/C/P), est présenté à la figure 4.16. On observe une relation de type inverse entre les concentrations en composés-parents et celles en COD. Ceci signifie que les concentrations en composés-parents diminuent avec le temps alors que les concentrations en COD ont tendance à augmenter. Par ailleurs et pour cette parcelle, aucune relation n'est observée entre les concentrations en sous-produits de l'atrazine et celles en COD (figure 4.16).

La relation entre les concentrations en herbicides et celles en COD a également été vérifiée à l'intérieur de chacun des deux champs présentant respectivement des pentes de 7% et de 4%. Le sol de chacun des champs étant de textures différentes, cet examen

permet de comparer les concentrations dans des conditions homogènes de sol. Ceci signifie que, de cette façon, il n'est pas nécessaire de considérer l'adsorbabilité, possiblement différente, des composés sur le sol de chacun des deux champs. La relation entre les concentrations obtenues pour les différentes parcelles a d'abord été vérifiée à partir de la totalité des dates d'échantillonnage, i.e. qu'une seule régression linéaire a été effectuée sur les résultats (pour chacun des composés herbicides) de toutes les parcelles présentant une même pente. Ce système est homogène en conditions "sol" seulement. Les conditions physiques, chimiques et biologiques des sols étant susceptibles d'évoluer au cours du temps, la relation entre les concentrations obtenues des différentes parcelles a aussi été vérifiée pour chacune des dates d'échantillonnage. Ceci signifie qu'une régression linéaire a été effectuée à chacune des dates d'échantillonnage sur les résultats (pour chacun des composés herbicides) de toutes les parcelles présentant une même pente. Ce système est homogène en conditions "sol-temps". Pour ces deux systèmes étudiés, les coefficients de détermination pour la régression linéaire entre les concentrations en composés herbicides et celles en COD sont présentés au tableau 4.5. Pour le système homogène en conditions "sol" (tableau 4.5A), aucune relation étroite (R^2<0,5) n'est observée entre les concentrations en composés herbicides et celles en COD. Pour le système homogène en conditions "temps-sol" (tableau 4.5B), on obtient une bonne relation (R^2 > 0,7) pour la pente de 4% à la première date d'échantillonnage, ceci pour le DEA (R^2 = 0,864), l'atrazine (R^2 = 0,811) et le métolachlore (R^2 = 0,731). Pour ce cas, les relations entre les concentrations des composés qui sont les plus étroites (dééthylatrazine puis atrazine) sont illustrées à la figure 4.17. Malgré un coefficient de détermination relativement élevé, la figure 4.17 montre en fait un regroupement des concentrations en composés dans deux domaines très différents (soit de 6-9 mg/L puis de 30-36 mg/L pour le COD). Ceci indique que la relation étroite entre ces concentrations n'est pas observée de façon continue pour un large domaine de concentrations (absence d'observations expérimentales entre les concentrations de 10 à 30 mg/L pour le COD).

D'une part, à la première date d'échantillonnage, et indépendamment de la pente, la quantité d'herbicides potentiellement exportable est élevée. Ceci se traduit par des concentrations considérables d'herbicides dans l'eau ruisselée. D'autre part, à cette même date, les concentrations en COD dans l'eau ruisselée sont importantes pour la pente de 4% (on peut supposer que les concentrations de carbone organique potentiellement exportables étaient plus importantes pour cette pente). Il est probable que la relation étroite observée dans ce cas soit davantage due à un comportement similaire des composés (i.e.

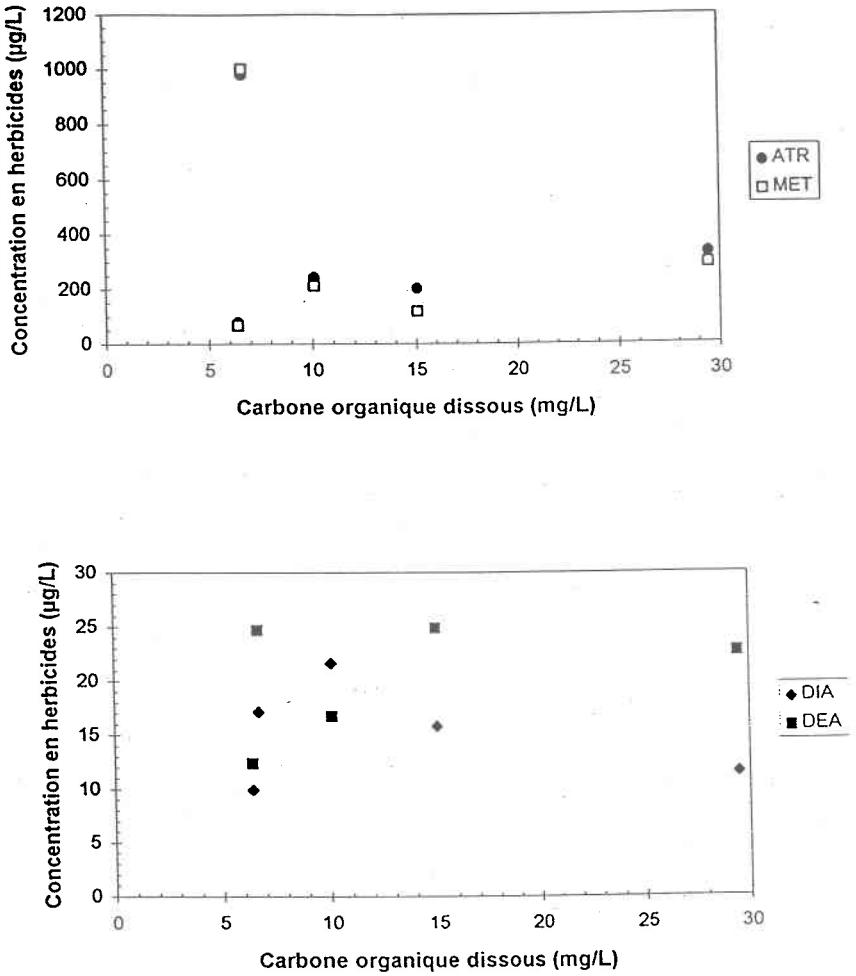


Figure 4.16 Relation entre les concentrations en composés herbicides et celles en carbone organique dissous dans l'eau ruisselée, obtenue à partir de la totalité des dates (parcelle 3)

Tableau 4.5 Coefficients de détermination pour la régression linéaire entre la concentration en herbicides et celle en carbone organique dissous dans l'eau ruisselée

A. Régression effectuée sur les résultats obtenus pour chacune des pentes (toutes parcelles et toutes dates confondues). Système homogène en conditions "sol".

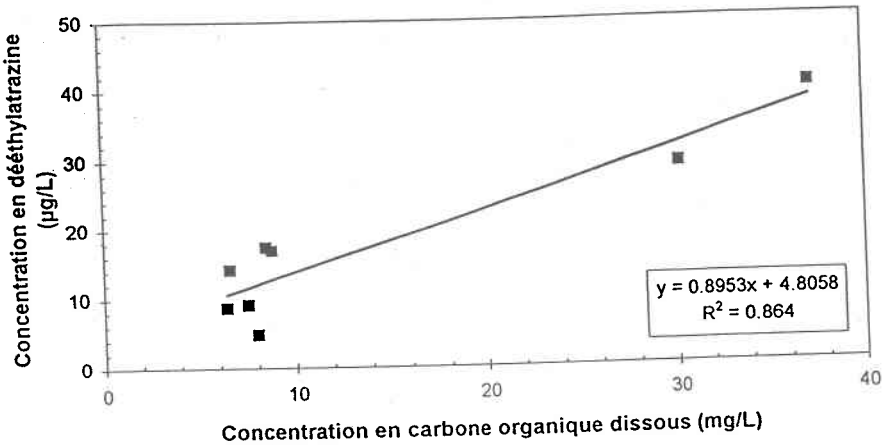
PENTE	DIA	DEA	ATR	MET
7%	0,135	0,029	0,040	0,074
4%	0,338	0,462	0,502	0,422

B. Régression effectuée à chacune des dates sur les résultats obtenus pour chacune des pentes (toutes parcelles confondues). Système homogène en conditions "temps et sol".

PLUIE	PENTE	DIA	DEA	ATR	MET
93-06-28	7%	0,084	0,139	0,078	0,049
	4%	0,006	0,864[a]	0,811[b]	0,731
93-06-30	7%	0,361	0,064	0,086	0,054
	4%	0,001	0,025	0,033	0,030
93-07-05	7%	0,263	0,006	0,066	0,003
	4%	0,625	0,570	0,623	0,695
93-07-13	7%	0,566	0,205	0,046	0,089
	4%	0,198	0,034	0,059	0,010
93-07-21	7%	0,548	0,384	0,353	0,274
	4%	0,015	0,016	0,072	0,088

a) et b): Voir figure 4.17

a) dééthylatrazine



b) atrazine

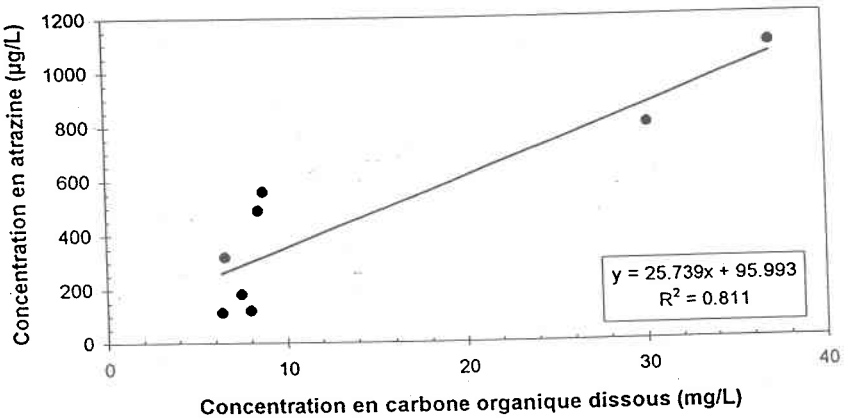


Figure 4.17 Relation entre les concentrations en composés herbicides et celles en carbone organique dissous dans l'eau ruisselée, obtenue à partir de la première date et de la pente de 4%

concentrations élevées de tous les composés) qu'à une éventuelle complexation: matières organiques dissoutes-herbicides. Après cette date, la quantité d'herbicides potentiellement exportable diminue rapidement et les concentrations en COD dans l'eau ruisselée augmentent ou se stabilisent. Du fait que l'évolution temporelle des concentrations en herbicides est différente de celle des concentrations en COD, on n'observe plus de relation étroite entre les concentrations des herbicides et celles en COD.

Notons finalement la grande différence des domaines de concentrations rencontrées d'une part pour les herbicides et d'autre part pour le COD: un éventuel transport favorisé des herbicides dû à une complexation herbicides-COD aurait sans doute un impact peu perceptible dans ce domaine de concentrations élevées en herbicides mesurées peu de temps après le traitement phytosanitaire. Ceci signifie que même si une augmentation des concentrations en COD avait entraîné un accroissement des concentrations en herbicides, cet accroissement n'aurait probablement pas été assez grand pour que l'on puisse le distinguer des écarts dus à la variabilité de la méthode et aux impacts des traitements agricoles.

L'actuelle étude n'a donc pas permis de mettre en évidence une relation étroite entre les concentrations en herbicides (relativement polaires dans cette étude) et celles en COD due à une éventuelle complexation des herbicides avec la matière organique dissoute. De nombreuses études réalisées en conditions contrôlées [Wershaw et al. 1969; Boehm and Quinn 1973; Carter and Suffet 1982; Magee et al. 1991; Lafrance et al. 1994] ont fait état d'une telle association avec d'autres pesticides davantage hydrophobes que ceux étudiés ici. Dans le cas du transport avec l'eau ruisselée, cette association pourrait s'avérer dommageable pour les milieux aquatiques compte tenu de la toxicité des herbicides. Afin de protéger les eaux de surface d'une contamination importante par les herbicides, il est essentiel de mettre en place des pratiques culturales qui réduisent le transport simultané des herbicides et du carbone organique avec l'eau de ruissellement.

5 CONCLUSION

L'intensification de la productivité agricole au Québec a entraîné une diminution de la qualité des sols agricoles et une dégradation des milieux aquatiques environnants. Cette dégradation s'est parfois traduite par des rendements de culture plus faibles, une demande grandissante d'engrais et une lutte constante contre les plantes adventices. Malheureusement, l'emploi intensif d'herbicides conduit fréquemment à une contamination des eaux de surfaces utilisées notamment pour l'approvisionnement de certaines municipalités.

Puisque les herbicides présentent des risques pour la santé des écosystèmes et de l'être humain, il est nécessaire d'identifier et de contrôler les sources de cette contamination diffuse. En ce sens, il importe de comprendre les processus affectant le devenir de l'herbicide appliqué. Les processus d'atténuation des herbicides dans le sol agissent sur la persistance et sur la mobilité des composés vers les eaux souterraines et les eaux de surface. Les propriétés physiques et chimiques des herbicides ainsi que des facteurs environnementaux et agricoles conditionnent l'importance de ces processus d'atténuation. Certaines pratiques agricoles, qui permettent une diminution de l'érosion du sol et du volume d'eau ruisselée, ont un effet positif sur la qualité des sols. On peut s'interroger quant à l'impact de ces différentes pratiques sur les pertes en herbicides vers les eaux de surface. Une comparaison de l'effet de ces pratiques agricoles permet d'identifier les façons culturales qui minimisent les risques d'impacts environnementaux. Dans cette perspective, l'actuelle étude visait à comparer, sur un site de culture du maïs-grain, l'effet de la pente du terrain et de deux pratiques agricoles (type de travail primaire du sol et période d'apport en fertilisant organique) sur l'exportation dans l'eau ruisselée de deux herbicides très utilisés au Québec (l'atrazine et le métolachlore) et de certains de leurs sous-produits de dégradation.

Les résultats obtenus permettent de dégager les principales conclusions suivantes:

L'utilisation du travail réduit (chisel) a permis de diminuer le ruissellement à la surface du sol. Cette diminution serait attribuable au fait que les résidus de culture protègent le sol d'un effet scellant (effet dû à l'impact direct de la pluie à la surface du sol). De plus, ces mêmes résidus adsorbent une partie de l'eau précipitée.

Le suivi des herbicides dans l'eau ruisselée a permis de détecter des concentrations importantes en atrazine (jusqu'à 1200 µg/L) et en métolachlore (jusqu'à 1400 µg/L) suite à l'application des composés au champ. Ces concentrations décroissent cependant au cours de la saison d'échantillonnage; l'évolution temporelle des concentrations s'apparentant à une décroissance exponentielle. L'évolution temporelle des masses de

composés-parents montre l'importance du premier événement pluvial (qui correspond au premier échantillonnage) comparativement aux autres événements. Par cet événement, de 0,5% à 2,5% de la quantité d'atrazine ou de métolachlore appliquée au champ sont exportés par l'eau ruisselée. La totalité des événements pluviaux subséquents (quatre échantillonnages) ne contribue généralement qu'à l'exportation d'une quantité cumulée exportée d'environ 1% ou moins de la quantité appliquée. Donc, même si de façon ponctuelle les concentrations en herbicides dans l'eau ruisselée peuvent être élevées, les quantités exportées représentent une faible partie de la quantité appliquée.

L'apparition à court terme (cinq jours après l'application des herbicides) de concentrations significatives (jusqu'à 50 µg/L) en sous-produits de l'atrazine indique une transformation rapide d'une partie du composé-parent en composés désalkylés. Les concentrations retrouvées en dééthylatrazine et en déisopropylatrazine ne permettent pas d'établir si l'un ou l'autre des deux sous-produits est un produit préférentiel de dégradation de l'atrazine. Ceci signifie que les observations ne montrent pas si la désalkylation microbienne de l'un des deux groupements (éthyle ou isopropyle) était favorisée par rapport à la désalkylation de l'autre.

L'interaction pente-travail a eu un effet significatif sur la concentration en composés-parents dans l'eau ruisselée: la pente de 7% et le travail conventionnel donnant des concentrations plus élevées. L'effet de cette combinaison serait principalement dû à une augmentation de la vitesse de l'eau sur le sol (assurant un meilleur contact eau-sol) et au fait que les herbicides ne sont pas retenus sur les résidus de culture.

Le travail réduit (chisel) a aussi permis de diminuer les masses exportées de tous les composés herbicides. En favorisant une diminution des volumes d'eau ruisselée, le chisel permet de réduire la quantité totale d'herbicides exportés.

Le choix de sites de culture présentant des pentes faibles et un travail du sol réduit serait donc à privilégier afin de diminuer les risques de contamination des eaux de surface.

La saison d'application du lisier n'a pas eu d'effet significatif sur les paramètres étudiés. Par ailleurs, aucune relation étroite entre les concentrations d'herbicides et celles en carbone organique dissous dans l'eau ruisselée n'a pu être établie.

Le transport de tels herbicides par ruissellement implique principalement la forme dissoute du composé: le développement de méthodes de conservation de l'eau (tel le travail réduit) est donc à privilégier pour solutionner les problèmes liés à la contamination des eaux de surface par les herbicides. Cependant, ces méthodes sont efficaces en autant qu'elles n'impliquent pas une augmentation de la dose appliquée d'herbicides. Plusieurs études ont

en effet rapporté l'utilisation d'une plus grande quantité d'herbicides suite à la réduction du travail du sol (attribuable à un plus faible contrôle mécanique des mauvaises herbes).
Les travaux menés en conditions naturelles (comme l'actuelle étude) ont l'avantage de procurer des résultats représentatifs car ils intègrent l'action de l'ensemble des facteurs qui influencent le transport des herbicides par ruissellement de surface. De telles études ne permettent cependant que de représenter des situations uniques liées aux conditions prévalant lors de la réalisation du projet. De plus, l'étude sur le terrain rend difficile l'interprétation des résultats, en raison de la multitude de facteurs à considérer. D'autres études en ce sens sont donc nécessaires afin que les informations recueillies soient confirmées et qu'une stratégie de pratiques culturales soit proposée en vue d'une meilleure préservation de la qualité des ressources en eau.

6 BIBLIOGRAPHIE

Adick, W.A. et T.C. Daniel (1987). *Soils chemical and biological properties as affected by conservation tillage: environmental implications.* Dans: *Effects of conservation tillage on groundwater quality* (Logan, T.J., J.M. Davidson, J.L. Baker et M.R. Overcash, éd.). pp. 125-148. Chelsea, Michigan, Lewis Publishers. 292 p.

Ahuja, L.R., O.R. Lehman et A.N. Sharpley (1983). Bromide and phosphate in runoff water from shapes and cloddy soil surfaces. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47: 746-748.

Angers, D. et D. Prévost (1991). Méthodes d'évaluation de la matière organique et de l'activité biologique des sols. *Colloque sur les amendements organiques et la productivité du sol. Colloque organisé par le Conseil des productions végétales du Québec et par l'Association québécoise des spécialistes en sciences du sol.* Drummondville. pp.163-173.

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

Ayotte, P. (1987). *Micropolluants organiques.* Campagne d'échantillonnage 1986, Direction des eaux souterraines et de consommation, juillet 1987, MENVIQ, 144 p.

Bailey, G.W., R.R. Swank et H.P. Nicholson (1974). Predicting pesticide runoff from agricultural land: A conceptual model. *J. Environ. Qual.*, 3: 95-102.

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 ASAE, 21(5): 886-892.

Baker, J.L. et H.P. Johnson (1979). The effect of tillage systems on pesticides in runoff from small watersheds. *TRANS ASAE*, 22(3): 554-559.

Baker, J.L., J.M. Laflen et R.O. Hartwig (1982). Effects of corn residue and herbicide placement on herbicide runoff losses. *TRANS ASAE*, 25(2): 340-343.

Baker, J.L. et J.M. Laflen (1983). Water quality consequences of conservation tillage. *J. Soil Water Conserv.*, 38: 186-193.

Barnett, G.M. (1980). Utilisation des fumiers et des lisiers sur les cultures. Les conséquences agronomiques. *Colloque sur les fumiers, Le Conseil des productions végétales du Québec. Lennoxville*, pp. 139-187.

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

Bengtsson, G., C.G. Endfield et R. Lindqvist (1987). Macromolecules facilate the transport of trace organics. *Sci. Total Envir.*, 67: 159-164.

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

Blough, R.F., A.R. Jarret, J.M. Hamlett et M.D. Shaw (1989). Runoff and erosion from slit, conventionnal, and chisel tillage under simulated rainfall. *ASAE/CSAE meeting presentation.* St-Joseph, MI(USA). Paper No. 89-2115.

Boehm, P.D. et J.G. Quinn (1973). Solubilization of hydrocarbons by the dissolved organic matter in sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: 2459-2477.

Bollag, J.M. et S.-Y. Liu (1990). *Biological transformation processes of pesticides*. Dans: *Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling* (Cheng, H.H., G.W. Bailey, R.E. Green et W.F. Spencer, éd.). pp. 169-212. Madison, Wisconsin, Soil Sci. Soc. Amer., 530 p.

Bowman, B.T. (1989). Mobility and persistence of the herbicides atrazine, metolachlor and terbuthylazine in plainfield sand determined using field lysimeters. *Environ. Toxicol. Chem.*, 8: 485-491.

Bowman, B.T., G.J. Wall et D.J. King (1994). Transport of herbicides and nutrients in surface runoff from cropland in southern Ontario. *Can. J. Soil. Sci.*, 74: 59-66.

Brooks, M.W., J. Jenkins, M. Jimenez, T. Quinn, et J.M. Clark (1989). Rapid method for the determination of alachlor, atrazine and metolachlor in groundwater by solid-phase extraction. *Analyst*, 114: 405-406.

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.

Brown, D.F., D.K. Mc Cool, R.I. Papendick et L.M. Mc Donough (1985). Herbicide residues from winter wheat plots: effect of tillage and crop management. *J. Environ. Qual.*, 14(4): 521-532.

Campbell, C.A., K.E. Bowren, R.P. Zentner et L. Townley-Smith (1991). Effect of crop rotations and fertilization on soil organic matter and some biochemical properties of a thick Black Chernozem. *Can. J. Soil. Sci.*, 71: 377-387.

Campbell, C.A. et R.P. Zentner (1993). Soil organic matter as influenced by crop rotations and fertilization. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57: 1034-1040.

Carter, C.W. et I.H. Suffet (1982). Binding of DDT to dissolved humic materials. *Environ. Sci. Technol.*, 16(11): 735-740.

Chesters, G., G.V. Simsiman, J. Levy, B.J. Alhajjar, R.N. Fathulla et J.M. Harkin (1989). Environmental fate of alachlor and metolachlor. *Reviews of environmental contamination and toxicology, Vol. 110*. New York, Springer-Verlag, pp. 1-74.

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

Chiou, C.T., R.L. Malcom, T.I. Brinton et D.E. Kile (1986). Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 20: 502-508.

Cronan, C.S., S. Lakshman et H.H. Patterson (1992). Effects of disturbance and soil amendements on dissolved organic carbon and organic acidity in red pine forest floors. *J. Environ. Qual.*, 21: 457-463.

Dodge, D. (1989). The meaning of May 10. *Borealis*, 1:14-16.

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

Dubé, A. et P.J. Bernier (1982). *Calcul des doses de fumier ou de lisier à épandre.* Dans: *Manuel de gestion agricole des fumiers* (MAPAQ). pp. 61-71. 227 p.

Duchaufour, P. (1991). *Pédologie. Sol, végétation, environnement.* Paris, Milan, Barcelone, Bonn, Masson, 289 p.

Ebert, E. et S.W. Dumford (1976). Effects of triazine herbicides on the physiology of plants. *Res. Rev.*, 65: 1-103.

Environnement Canada (1986). *Présence des herbicides dans le fleuve St-Laurent et ses tributaires.* Direction Générale des eaux intérieures, Programme de la qualité des eaux, région de Québec.

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

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

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

Environnement Canada (1991b). *Recommandations pour la qualité des eaux au Canada.* Conseil canadien des ministres des ressources en environnement, Annexe VIII.

Epstein, E. et W.J. Grant (1968). Chlorinated insecticides in runoff water as affected by crop rotation. *Soil Sci. Amer. Proc.*, 32: 423-426.

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

Forrest et Caux (1990). *Pesticides in tributaries of the Saint-Lawrence River 1987-1988, program report.* Saint-Lawrence Centre. Inland water directorate. Water quality branch. Québec Region. 104 p.

Foy, C.L. et H. Hiranpradit (1977). Movement of atrazine by water from application sites in conventional and no-tillage corn production. *Dans: Herbicide movement with water and effects on nontarget organisms, Publication No. PB 263285/AS, US National Technical Information Service, Springfield,* pp. 355-377.

Frank, R., H.E. Braun, M.V.H. Holdrinet, G.J. Sirons et B.D. Ripley (1982). Agriculture and water quality in the canadian great lakes basin: V. pesticide use in 11 agricultural watersheds and presence in stream water, 1975-1977. *J. Environ. Qual.*, 11(3): 497-505.

Gagné, P. (1995). *Persistance et migration d'herbicides dans un sol sous culture du maïs: Effets du travail primaire du sol, de la période d'épandage du lisier et de la pente.* Mémoire de maîtrise (INRS-Eau) (À paraître).

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.* Harrow, Ontario, Southwestern Ontario Agricultural Research Corporation, 134 p.

Ghadiri, H. et C.W. Rose (1993). Water erosion processes and the enrichment of sorbed pesticides. Part 1. Enrichment mechanisms and the degradation of applied pesticides. *J. Environ. Manage.*, 37: 23-35.

Gilley, J.E., S.C. Finkner, R.G. Spomer et L.N. Mielke (1986). Runoff and erosion as affected by corn residue. *Trans. ASAE*, 29(1): 161-164.

Giroux, I. (1993). *Impact de l'agriculture sur la qualité de l'eau. Contamination de l'eau souterraine et des eaux de surface par les pesticides.* Ministère de l'environnement du Québec. Direction du milieu agricole et du contrôle des pesticides. 6 p.

Glenn, S. et J.S. Angle (1987). Atrazine and simazine in runoff from conventional and no-till corn watersheds. *Agr. Ecosyst. Environ.*, 18: 273-280.

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(5): 426-429.

Green, R.E. et S.W. Karickhoff (1990). *Sorption estimates for modeling.* Dans: *Pesticides in the soil environment: Processes, impacts and modeling* (Cheng, H.H., G.W. Bailey, R.E. Green et W.F. Spencer, éd.). pp. 79-102. Madison, Wisconsin, Soil Sci. Soc. Amer., 530 p.

Hall, J.K. (1974). Erosionnal losses of s-triazine herbicides. *J. Environ. Qual.*, 3: 174-180.

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.

Hamaker, J.W. et J.M. Thompson (1972). *Adsorption.* Dans: C.A.I. Goring et J.W. Hamaker (ed.). Organic chemical in the environment. Marcel Dekker, New York, p. 49-143.

Havlin, J.L., D.E. Kissel, L.D. Maddux, M.M. Claassen et J.H. Long (1990). Crop rotation and tillage effects on soil organic carbon and nitrogen. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54: 448-452.

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.

Huang, L.Q., et J.J. Pignatello (1990). Improved extraction of atrazine and metolachlor in field soil samples. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 73(3): 443-446.

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

Jordan, L.S., W.J. Farmer, J.R. Goodin et B.E. Day (1970). Nonbiological detoxification of the s-triazine herbicides. *Residue Rev.*, 32: 267.

Junk, G.A., et J.J. Richard (1988). Solid phase extraction on a small scale. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 93(3): 274-276.

Kan, A.T. et M.B. Tomson (1990). Ground water transport of hydrophobic organic compounds in the presence of dissolved organic matter. *Environ. Toxicol. Chem.*, 9: 253-263.

Karickhoff, S.W. (1981). Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*, 10: 833-846.

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

Klecka, G.M. (1985). Biodegradation. *Environ. Exposure Chem.*, 1: 128-155.

Kosniken, W.C. et S.S. Harper (1990). *The retention process: mechanisms*. Dans: *Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling* (Cheng, H.H., G.W. Bailey, R.E. Green et W.F. Spencer, éd.). pp. 51-78. Madison, Wisconsin, Soil Sci. Soc. Amer., 530 p.

Lafrance, P., L. Marineau, L. Perreault et J.P. Villeneuve (1994). Effect of natural dissolved organic matter found in groundwater on soil adsorption and transport of pentachlorophenol. *Environ. Sci. Technol.*, 28(13): 2314-2320.

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

LeBaron, H.M., J.E. McFarland, B.J. Simoneaux et E. Ebert (1988). Metolachlor. *Dans: Herbicides: chemistry, degradation and mode of action.* (P. C. Kearny and D.D. Kaufman, ed.), pp.335-382, Vol. 3. Marcel Dekker Inc., N.Y.

Leblanc, R. (1989). Conservation des sols: Légumineuses et travail minimum pour aider à la conservation du sol. *Le producteur agricole*, Mars: pp. 19-20.

Lupi, C., A.R. Bucchi, A. Piccioni et G.A. Zapponi (1988). The environmental behavior of chemicals in soil: atrazine as an example. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 16: 133-142.

Lyman, W.J., W.F. Reehl et D.H. Rosenblatt (1982). *Handbook of chemical property estimation methods. Environment behavior of organic compounds*. Mc Graw Hill.

Magee, B.R., L.W. Lion et A.T. Lemley (1991). Transport of dissolved organic macromolecules and their effect on the transport of phenanthrene in porous media. *Environ. Sci. Technol.*, 25(2): 323-331.

Mannering, G.V., D.L. Schertz et B.A. Julian (1987). *Overview of conservation tillage.* Dans: *Effects of conservation tillage on groundwater quality* (Logan, T.J., J.M. Davidson, J.L. Baker et M.R. Overcash, éd.). pp. 3-18. Chelsea, Michigan, Lewis Publishers. 292 p.

Martens, D.A., J.B. Johanson et W.T. Frankhenberger Jr (1992). Production and persistence of soil enzymes with repeated addition of organic residues. *Soil Sci.*, 153: 53-61.

Matsuda, K. et M. Schnitzer (1973). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 6: 200-204.

McAndrew, D.W. et S.S. Malhi (1992). Long-term N fertilization of a solonetzic soil: effects on chemical and biological properties. *Soil Biol. Biochem.*, 24(7): 619-623.

McCormick, L.L. et A.E. Hiltbold (1966). Microbial decomposition of atrazine and diuron in soil, *Weeds*, 14: 77.

Milliken, G.A. et D.E. Johnson (1984). *Analysis of messy data. Volume 2: Non replicated experiments.* New York, Van Nostrand Reinhold.

Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation, Gouvernement du Québec (1986). *La dégradation des sols agricoles. Causes, effets, prévention et correction.* Bulletin technique 13, Conseil des Productions végétales du Québec, 147 p.

Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec (1993). *Mauvaises herbes. Renseignements généraux sur la répression.* Conseil des productions végétales du Québec, Québec.

Ministère de l'Environnement, Gouvernement du Québec (1986). Eaux - détermination du carbone organique dissous, méthode conductivimétrique automatisée. *MENVIQ. 86.01/303 - C 2.1*, 11 pages.

Ministère de l'Environnement, Gouvernement du Québec (1989). Eaux - détermination des pesticides suivants: dééthyle atrazine, dééthyle simazine, atrazine, simazine, fonofos, diméthoate et carbofuran, extraction avec C-18, dosage par chromatographie en phase gazeuse. *MENVIQ. 89.07/403 - Pest. 1.1*, 15 pages.

Ministère de l'Environnement, Direction du milieu agricole et du contrôle des pesticides (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, Sainte-Foy, 74 p.

Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec, Direction des laboratoires (1993). Procédures d'assurance et de contrôle de la qualité pour les travaux analytiques contractuels en chimie, *Envirodoq EN930242*, 10 p.

Moore, I.D. (1981). Effect of surface sealing on infiltration. *Trans. ASAE*, 24(5): 1546-1552.

Moore, J.W. et R.G. Pearson (1981). *Complex reactions.* pp.296-300. Dans: Kinetic mechanisms, New York, 3rd ed. John Wiley and Sons.

Mortland, M.M. et K.V. Raman (1967). Catalytic hydrolysis of some organic phosphate pesticides by copper(II). *J. Agric. Food Chem.*, 15: 163-167.

Mostaghimi, S., T.A. Dilaha et V.O. Shanholz (1988). Influence of tillage systems and residue levels on runoff, sediment and phophorus losses. *Trans ASAE*, 31: 128-132.

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.

Muir, D.C.G., J.Y. Yoo et B.E. Baker (1978). Residues of atrazine and N-deethylated atrazine in water from five agricultural watersheds in Québec. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 7: 221-235.

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, MAPAQ*, Avril-Mai: 9-11.

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

Powlson, D.S., P.C. Brookes et B.T. Christensen (1987). Measurement of soil microbial biomass provides an early indication of changes in total soil organic matter due to straw incorporation. *Soil Biol. Biochem.*, 19: 159-164.

Raman, S., M. Krishna et P. Chandrasekhar Rao (1988). Adsorption-desorption of atrazine on four soils of Hyderabad. *Water Air Soil Pollut.*, 40: 177-184.

Richard, J.J., et G.A. Junk (1986). Solid phase versus solvent extraction of pesticides from water. *Mikrochim. Acta*, 1: 387-394.

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.

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.

Schiavon, M. (1988). Studies of the leaching of atrazine, of its chlorinated derivatives, and of hydroxyatrazine from soil using ^{14}C ring_labeled compounds under outdoor conditions. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 15: 46-54.

Schoen, S.R. et W.L. Winterlin (1987). The effects of various soil factors and amendments on the degradation of pesticides mixtures. *J. Environ. Sci. Health*, B22(3): 347-377.

Skipper, H.D., V.V. Volk, M.M. Mortland, et K.V. Raman (1978). Hydrolysis of atrazine on soil colloids. *Weed Sci.*, 26: 46-51.

Stearman, G.K., R.J. Lewis, L.J. Tortorelli et D.D. Tyler (1989). Herbicide reactivity of soil organic matter fractions in no-tilled and tilled cotton. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53: 1690-1694.

Stevenson, F.J. (1982). *Humus chemistry*. Wiley Interscience, New York.

Swanson, R.A. et G.R. Dutt (1973). Chemical and physical processes that affect atrazine and distribution in soil systems. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 37: 872-876.

Thibodeau, S. et O. Ménard (1993). Pratiques agricoles de conservation; ce qu'elles sont, ce qu'elles font, ce qu'elles valent. *Colloque sur la gestion de l'eau, 1993. Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec, Saint-Hyacinthe*, pp.139-154.

Thorton, R. (1987). *Regulating pesticides in food: the Delaney paradox*. Board of Agric., Natl. Res. Coun., National Academy Press, Washington DC.

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(1): 77-83.

Unger, P.W. (1990). Conservation tillage systems. *Adv. Soil Science*, 13: 27-68.

U.S. EPA (1987). *Water quality advisory. Aquatic life and human health. Metolachlor.* Draft document, Office of Water Regulations and Standards, Criteria and Standards Division.

Wagenet, R.J. (1986). Principles of modeling pesticide movement in the unsatured zone. Dans: *Evaluation of pesticides in groundwater*, (W.Y. Garner, R.C. Honeycutt et H.N. Nigg, Eds), AM. Chem. Soc. Symposium Series, No.315, Am. Chem. Soc. Washington, DC, pp: 330-341.

Walker, A. et D.V. Crawford (1968). The role of organic matter in adsorption of the triazine herbicides by soils. *Dans: Isotopes and radiation in soil organic-matter studies.* pp.91-108. Proc. Symp. IAEA, FAO and ISSS, Vienna. 15-19 July. Int. Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.

Walker, A. (1978). Simulation of the persistence of eight soil-applied herbicides. *Weed Res.*, 18: 305-313.

Wauchope, R.D. (1978). The pesticide content of surface water draining from agricultural fields - a review. *J.Environ. Qual.*, 7(4): 459-472.

Wauchope, R.D. et R.S. Myers (1985). Adsorption-desorption kinetics of atrazine and linuron in freshwater-sediment aqueous slurries. *J. Environ. Qual.*, 14(1): 132-136.

Wauchope, R.D. (1987). *Effects of conservation tillage on pesticides losses with water.* Dans: *Effects of conservation tillage on groundwater quality* (Logan, T.J., J.M. Davidson, J.L. Baker et M.R. Overcash, éd.). pp. 205-216. Chelsea, Michigan, Lewis Publishers. 292 p.

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.

Wershaw, R.L., P.J. Burcan et M.C. Goldberg (1969). Interaction of pesticides with natural organic materials. *Environ. Sci. Technol.*, 3: 271-273.

Worthing, C.R. (1983). *A world compendium 7th ed.* Council, Croydon, U. K., British Crop Protect.

Zsolnay, A. (1992). Effect of an organic fertilizer on the transport of the herbicide atrazine in soil. *Chemosphere*, 24(5): 663-669.

ANNEXE A
Méthodologie détaillée

A.1 Site expérimental

Le site a été instauré au printemps 1992 sur le terrain expérimental du MAPAQ à St-Lambert-de-Lévis. Ce site avait été laissé en jachère au cours des années 1990 et 1991. De l'orge et des plantes fourragères y avaient tout de même été semées afin de diminuer l'impact de l'érosion. À chaque automne, ces plantes étaient récoltées et les résidus des cultures étaient exportés des parcelles. À l'automne 1991, tout l'espace du site a été labouré perpendiculairement à la pente afin d'assurer une homogénéisation complète du sol.

Depuis la mise en place du dispositif au printemps 1992, les différentes activités agronomiques ont été les suivantes:

Labour conventionnel

Effectué avec une charrue à versoirs dans le sens de la pente. Ce type de labour permet de retourner complètement le sol sur une profondeur de 15 à 20 cm et d'enfouir totalement les résidus. Lorsque les conditions climatiques le permettent, le labour est effectué à l'automne. Dans le cas de sols relativement légers comme celui de Saint-Lambert-de-Lévis, l'efficacité du labourage n'est pas lié à l'action du gel et du dégel de l'automne.

Labour réduit (chisel)

Effectué à l'aide d'un chisel à dents vrillées dans le sens de la pente. Le sol est partiellement retourné sur une profondeur de 15 à 20 cm. De 35% à 45% de la surface totale demeure couverte de résidus. Lorsque les conditions climatiques le permettent, ce labour est également effectué à l'automne.

Hersage

Herse à dents, deux passages dans toutes les parcelles dans le sens de la pente. Le nombre de passages est ajusté selon le besoin. Le sol est remué sur une profondeur de 10 à 15 cm. Le hersage a lieu au printemps dès que le sol est assez sec.

Semis

Semis du maïs-grain, cultivar Hayland 2300 UTM, au taux de 88 000 plants/ha. Le semis a lieu dès que possible après le hersage.

Application d'herbicides

Les herbicides sont appliqués en post-levée (stade 3-4 feuilles), par une pulvérisation en surface totale à l'aide d'une rampe munie de plusieurs buses.

Fertilisation inorganique

Application d'un engrais de démarrage au moment du semis: 150 kg/ha de 0-20-20, soit 30 kg/ha de P_2O_5 et de K_2O.

Fertilisation organique à l'automne

Le lisier de porc est épandu à l'aide d'une citerne tractée et d'une rampe munie de buses. Cet épandage a lieu tout de suite après la récolte et avant les premiers gels. Le sol est d'abord hersé. Le lisier est ensuite appliqué simultanément à un second hersage. Le fertilisant organique est ainsi incorporé sur une profondeur d'environ 15 cm. Les parcelles ne recevant pas de lisier sont aussi hersées de façon à obtenir le même état de surface dans toutes les parcelles. Idéalement, le labour a lieu suite à cette application. La quantité de lisier appliquée est ajustée en fonction de la composition de ce dernier et de la dose en $N\text{-}NH_4$ visée qui est de 250 kg/ha. Cette dose est plus élevée que celle appliquée au printemps afin de compenser pour les pertes d'azote entraînées par les fortes pluies automnales et par la fonte des neiges au printemps suivant. La dose a été fixée en se basant sur les coefficients d'efficacité de l'azote [Dubé et Bernier 1982].

Fertilisation organique au printemps

La fertilisation organique est appliquée en post-levée du maïs-grain alors que les plants ont environ 30 cm de hauteur. Toutes les parcelles du site sont hersées tel que décrit précédemment, de façon à obtenir le même état de surface dans toutes les parcelles. La dose visée en $N\text{-}NH_4$ est de 150 kg/ha.

Récolte

La récolte a habituellement lieu à la mi-octobre. À cette époque, le maïs peut avoir gelé à quelques reprises et a perdu la plus grande partie de son humidité. Les résidus de culture sont broyés et laissés sur place.

Les rendements de culture durant les étés 1992 et 1993 ont été mesurés sur 5 m^2 par le Service des Sols du MAPAQ et sont présentés au tableau A.1.

Tableau A.1 Rendements de culture du maïs-grain à Saint-Lambert-de-Lévis en 1992 et 1993 (Source: Service des Sols, MAPAQ)

Parcelle	Rendement t M.S./ha (a) saison 1992	Rendement t M.S./ha saison 1993
1	9.6	5.8
2	11.3	4.9
3	14.0	6.6
4	13.5	9.9
5	13.7	7.5
6	14.9	8.2
7	12.4	5.1
8	13.4	3.7
11	12.1	6.1
12	11.6	7.6
13	13.6	4.1
14	13.3	3.0
15	13.1	3.9
16	12.5	6.2
17	11.2	4.4
18	12.6	7.5

a) t M.S. = tonnes de matière sèche

À chaque saison, les activités agronomiques se sont répétées selon le calendrier suivant:

Saison 1991

Été: Aucun herbicide n'est appliqué, le site étant en jachère.

Automne: Il n'y a pas eu d'application de lisier. Toutes les parcelles ont été labourées en octobre selon le protocole retenu.

Saison 1992

Mai: Hersage du site en travers de la pente pour assurer une bonne homogénéité du sol.
Semis du maïs-grain.

11-06-92: Application d'herbicides en post-levée (stade 3-4 feuilles); Aatrex (480 g/L d'atrazine) au taux de 2,8 L/ha (soit 1,344 kg/ha d'atrazine) et Bladex (480 g/L de cyanazine) au taux de 4,5 L/ha (soit 2,160 kg/ha de cyanazine).

30-06-92	Application de lisier de porc sur les parcelles 3, 4, 5, 8, 11, 12, 16 et 17 (50 m^3/ha de lisier contenant 3,04 kg N-NH_4/m^3, soit 152 kg N-NH_4/ha).
	Un engrais inorganique 15-15-15 est appliqué sur les parcelles 1, 2, 6, 7, 13, 14, 15 et 18, ayant dû recevoir du lisier à l'automne 1991 (150 kg N-NH_4/ha).
Octobre:	Récolte du maïs.
30-10-92:	Application de lisier sur les parcelles 1, 2, 6, 7, 13, 14, 15 et 18 (177 m^3/ha de lisier contenant 1,41 kg de N-NH_4/m^3, soit 250 kg N-NH_4/ha). Le sol trop humide n'a pu être labouré.

Notes

Les herbicides sont appliqués au moment, dans les conditions et aux doses recommandés par le CPVQ (Conseil des productions végétales du Québec) [Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec 1993].

Le passage des formulations commerciales Aatrex et Bladex en 1992 au Primextra en 1993 a été effectué dans le but d'inclure l'herbicide métolachlore dans l'actuelle étude. Le métolachlore combat presqu'exclusivement les graminées annuelles alors que la cyanazine agit davantage sur les feuilles larges annuelles, bien qu'elle ait aussi un effet sur les graminées annuelles.

A.2 Échantillonnage

Des goulottes de collecte d'un diamètre de 15 cm sont placées au bas des parcelles et amènent l'eau ruisselée et le sol érodé vers une cuve couverte dans laquelle est placée une chaudière (figure A.1). Toutes les constituantes du dispositif sont en acier galvanisé. L'échantillonnage a lieu le lendemain d'un événement pluvial important (ou dans les deux jours le suivant si l'événement a lieu durant la fin de semaine) et la chaudière doit contenir au moins six litres d'eau. Avant l'échantillonnage, les goulottes de collecte contenant une fraction de sédiments sédimentés doivent être rincées avec l'eau ruisselée récoltée, ceci à l'aide d'une pompe submersible.

La façon d'échantillonner dépend de la quantité d'eau ruisselée obtenue:

Lorsqu'il y a au moins 4 cm d'eau dans la cuve (résultant du débordement de la chaudière pleine), la chaudière y est renversée et l'échantillonnage a lieu dans la cuve. L'eau est alors prélevée à l'aide d'une pompe submersible.

S'il y a moins de 4 cm d'eau dans la cuve, le prélèvement d'eau a alors lieu directement dans la chaudière.

Dans les deux cas, l'eau est homogénéisée avec un balai de maison.

Le volume total d'eau ruisselée est déterminé en mesurant la hauteur d'eau présente dans la cuve et dans la chaudière (les contenants ont été préalablement calibrés pour cette mesure). Pendant le transport, l'eau est conservée dans des bouteilles de verre ambré dans une glacière (4°C). Pour éviter toute adsorption des herbicides sur le bouchon, un papier d'aluminium est placé entre la bouteille et le bouchon. Le lendemain de leur arrivée au laboratoire, les échantillons d'eau sont filtrés sur des filtres Whatman en fibres de verre de porosité 1,5 µm. L'eau ainsi filtrée est entreposée au congélateur à -20°C.

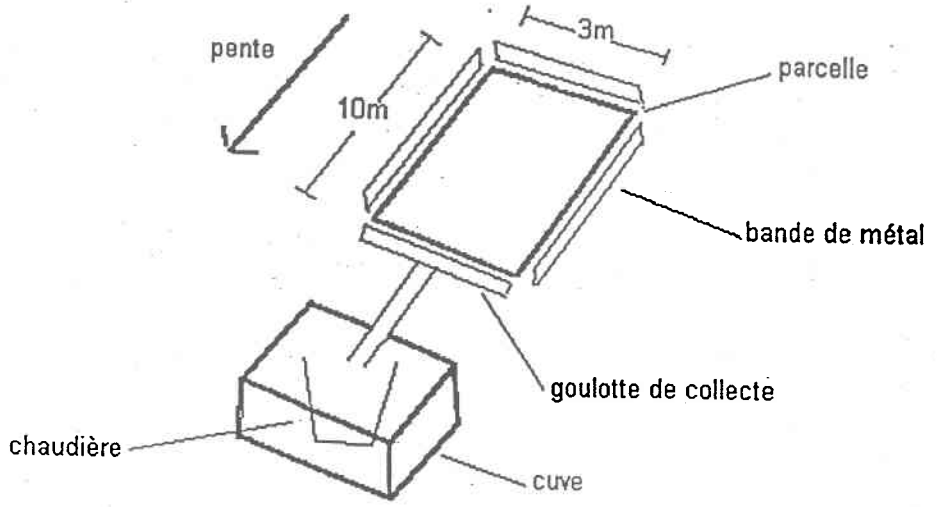


Figure A.1 Dispositif de collecte de l'eau de ruissellement

A.3 Méthodes analytiques

A.3.1 Extraction des herbicides

L'extraction des herbicides a lieu séquentiellement par date d'échantillonnage. Les échantillons d'une même date de prélèvement sont décongelés et conservés par la suite au réfrigérateur (4°C). Le délai entre la décongélation et l'extraction a été de moins d'une semaine.

A.3.1.1 Centrifugation de l'eau ruisselée

Afin d'éliminer les sédiments fins susceptibles de nuire au dosage et qui n'ont pas été retenus sur 1,5 µm, tous les échantillons d'eau ont été centrifugés 10 min à 10000 rpm (rotor HB4, rayon de 14,4 cm, 16319 G) (centrifugeuse SORVALL Superspeed RC2-B). Le rotor utilisé possède quatre godets horizontaux permettant au culot de sédiments de se déposer au fond du tube. Les tubes sont en téflon inerte et ont un volume de 50 mL. L'eau obtenue après centrifugation est translucide.

En vue du dosage du carbone organique dissous, environ 10 mL d'eau de chaque échantillon centrifugé sont entreposés en flacons (vials à scintillation) et mis au congélateur (-20°C).

Afin de s'assurer de l'efficacité de la centrifugation (vérifier si la présence éventuelle de sédiments très fins aurait nui au dosage des herbicides dissous), des tests ont été effectués sur une partie des échantillons. Après avoir été centrifugé, un échantillon correspondant à un duplicata de chaque traitement agricole obtenu au troisième prélèvement d'eau ruisselée (huit échantillons au total) a été filtré sur filtre en nylon inerte de porosité 0,45 µm (Micron Separation Inc.). Ces filtres ont ensuite été extraits pour connaître la contribution éventuelle de sédiments très fins aux concentrations en herbicides mesurées dans l'eau. La méthode d'extraction utilisée s'inspire de celle décrite par Huang et Pignatello [1990]. Elle comprend d'abord une extraction dans 50 mL de méthanol à une vitesse d'agitation de 300 rpm et à une température de 75°C (Incubator Shaker, New Brunswick Scientific Corporation, Model G25). Le méthanol est ensuite dilué avec 400 mL d'eau. Cette étape est suivie d'une extraction liquide-liquide avec trois portions successives de 25 mL de dichlorométhane. Le dichlorométhane est concentré sous jet d'azote à environ 250 µL et un étalon d'injection y est finalement ajouté (tel qu'expliqué en section A.3.1.4). Les herbicides sont dosés par chromatographie en phase gazeuse (CG) tel que décrit en

section A.3.2. Les résultats de ces tests sont présentés au tableau A.2. Ces résultats montrent que les sédiments très fins éventuellement non éliminés par la centrifugation, mais retenus sur 0,45 µm (incluant la possible adsorption, présumée négligeable, des herbicides sur le filtre en nylon) ne contribuent pas pour plus de 1,5% de la concentration totale en herbicides mesurée dans l'eau. Cette contribution est négligeable et l'on peut juger la centrifugation très efficace pour éliminer les sédiments. Les herbicides dosés dans l'eau centrifugée correspondent bien ainsi à des composés dissous.

A.3.1.2 Extraction liquide-solide (cartouche C18)

Il existe plusieurs méthodes d'extraction des herbicides dans l'eau. Jusqu'à récemment, la méthode la plus utilisée était l'extraction liquide-liquide à l'aide de solvants organiques. Cette méthode nécessitait la manipulation de grands volumes de solvant organique et provoquait la présence d'émulsions. L'apparition récente d'une technologie d'extraction sur support solide facilite les manipulations en réduisant les volumes de solvant organique utilisés. De plus, une étude comparative menée par Richard et Junk [1986] montre que les rendements d'extraction de l'atrazine et du métolachlore sont plus élevés en utilisant un support solide (au-delà de 80% de récupération des composés). L'étude de Brooks et al. [1989] confirme ces résultats. Le principe de la méthode consiste à adsorber les herbicides sur un support solide et à les éluer ensuite à l'aide d'un petit volume de solvant organique. La méthode utilisée dans la présente étude est inspirée de celle décrite par le Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec [Ministère de l'Environnement, Gouvernement du Québec 1989]. Le support solide est constitué de 1 g d'octadécyl disposé dans des colonnes de 6 mL de polypropylène à haute densité. Le support a une capacité de rétention variant entre 1 et 100 mg, dépendamment de la nature des composés.

Les colonnes sont disposées sur un montage permettant de maintenir le vide (Supelco, Oakville, Ontario) (figure A.2.a). Les colonnes sont d'abord conditionnées par le passage successif de deux portions de 6 mL de méthanol et d'une portion de 6 mL d'eau. Le méthanol permet d'éliminer les impuretés organiques pouvant être présentes sur la cartouche. L'eau est utilisée pour ramener la cartouche dans un milieu aqueux (similaire à celui présent lors de l'extraction). Suite à ce conditionnement, il est important d'éviter que les colonnes ne deviennent sèches. Afin d'adsorber les herbicides sur les colonnes, 250 mL d'eau de ruissellement sont ensuite introduits à faible débit (goutte à goutte).

Tableau A.2 Contribution des sédiments très fins, possiblement non éliminés par la centrifugation mais retenus sur 0,45 µm, à la concentration mesurée en herbicides dans l'eau ruisselée

P#	$[ATR]_{eau}$ non-filtrée[a] (µg/L)	$[ATR]_{eau}$ filtrée[b] (µg/L)	Contr. filtre[c] (%)	$[MET]_{eau}$ non-filtrée[a] (µg/L)	$[MET]_{eau}$ filtrée[b] (µg/L)	Contr. filtre[c] (%)
3	240	3,2	1,31	210	1,4	0,66
5	166	1,9	1,12	160	0,6	0,37
6	400	3,8	0,93	480	2,5	0,52
7	280	2,1	0,75	280	0,0	0,00
12	250	1,6	0,63	190	0,3	0,18
14	85	0,8	0,98	63	0,0	0,00
16	320	3,9	1,21	230	1,6	0,70
18	57	0,6	1,02	44	0,0	0,00

P#	$[DEA]_{eau}$ non-filtrée[a] (µg/L)	$[DEA]_{eau}$ filtrée[b] (µg/L)	Contr. filtre[c] (%)	$[DIA]_{eau}$ non-filtrée[a] (µg/L)	$[DIA]_{eau}$ filtrée[b] (µg/L)	Contr. filtre[c] (%)
3	16,7	0,0	0,00	21,6	0,0	0,00
5	14,6	0,0	0,00	19,6	0,0	0,00
6	31	0,0	0,00	28,4	0,0	0,00
7	21	0,0	0,00	28,0	0,0	0,00
12	15,2	0,0	0,00	9,2	0,0	0,00
14	6,2	0,0	0,00	5,3	0,0	0,00
16	15,4	0,0	0,00	10,0	0,0	0,00
18	5,2	0,0	0,00	5,0	0,0	0,00

a) Eau filtrée sur 1,5 µm, centrifugée et non filtrée sur 0,45 µm
b) Concentration calculée par le rapport de la quantité extraite du filtre sur le volume d'eau filtrée. Ceci représente l'équivalent de la concentration du composé dans l'eau qui a été retenue sur le filtre
c) Contribution des sédiments à la concentration totale en herbicides

Puisque les colonnes retiennent beaucoup d'eau, il importe de bien les sécher avant de procéder à l'élution subséquente des herbicides. Le séchage s'effectue en deux étapes: les colonnes sont d'abord laissées sur le montage avec vide pendant une demi-heure; elles sont ensuite séchées sous pression d'azote prépurifié (20 psi) durant une heure (figure A.2.b).

Les herbicides sont finalement élués à l'aide de deux portions de 0,8 mL d'acétate d'éthyle saturée d'eau, mesurées avec une pipette en verre. Ce solvant a une bonne affinité avec les composés étudiés [Junk and Richard 1988]. Pour faciliter le passage de l'éluant à travers le gel, on applique une légère pression au moyen d'une seringue jusqu'à l'apparition de bulles d'air. Ensuite, une pression plus importante permet d'évacuer au maximum l'éluat. L'éluat est recueilli dans un tube à centrifuger en verre de 5 mL (ce tube ayant été jaugé à 250 µL).

A.3.1.3 Concentration des extraits

L'extrait est évaporé sous jet d'azote prépurifié (un léger vortex doit être créé) dans un bain à 35°C jusqu'à un volume d'environ 250 µL. L'évaporateur utilisé pour le séchage des cartouches est à nouveau utilisé: les colonnes filtrantes sont remplacées par des aiguilles placées à environ 2 cm de la surface de l'extrait. Sachant que 250 µL d'acétate d'éthyle présente une masse de 0,2255 g ($\rho_{\text{acétate d'éthyle}}$= 0,902 g/mL à 20°C), le volume exact de l'extrait concentré est déterminé par différence de masse entre le tube contenant environ 250 µL et le tube vide. Un volume de 150 µL de l'extrait concentré est prélevé à l'aide d'une seringue Hamilton en verre et déposé dans un vial à injection en verre avec "insert".

A.3.1.4 Étalon d'injection

Pour pallier à des variations possibles de la quantité d'extrait injectée dans l'appareil d'analyse et aux fluctuations normales de la sensibilité des détecteurs, il est nécessaire d'ajouter un étalon d'injection à l'extrait. L'étalon d'injection retenu pour la présente étude est l'amétryne (figure A.3). Puisque ce composé n'est pas appliqué au champ comme herbicide, il ne risque pas de se retrouver dans l'échantillon extrait. De plus, étant une triazine semblable à l'atrazine, il est facilement détectable sur détecteur thermoionique et il est élué en sortie de colonne chromatographique dans le même intervalle de temps que les autres herbicides étudiés, sans présenter d'interférences avec ceux-ci. Un volume de 50 µL d'une solution d'amétryne dans l'acétate d'éthyle à une concentration de 4 mg/L est

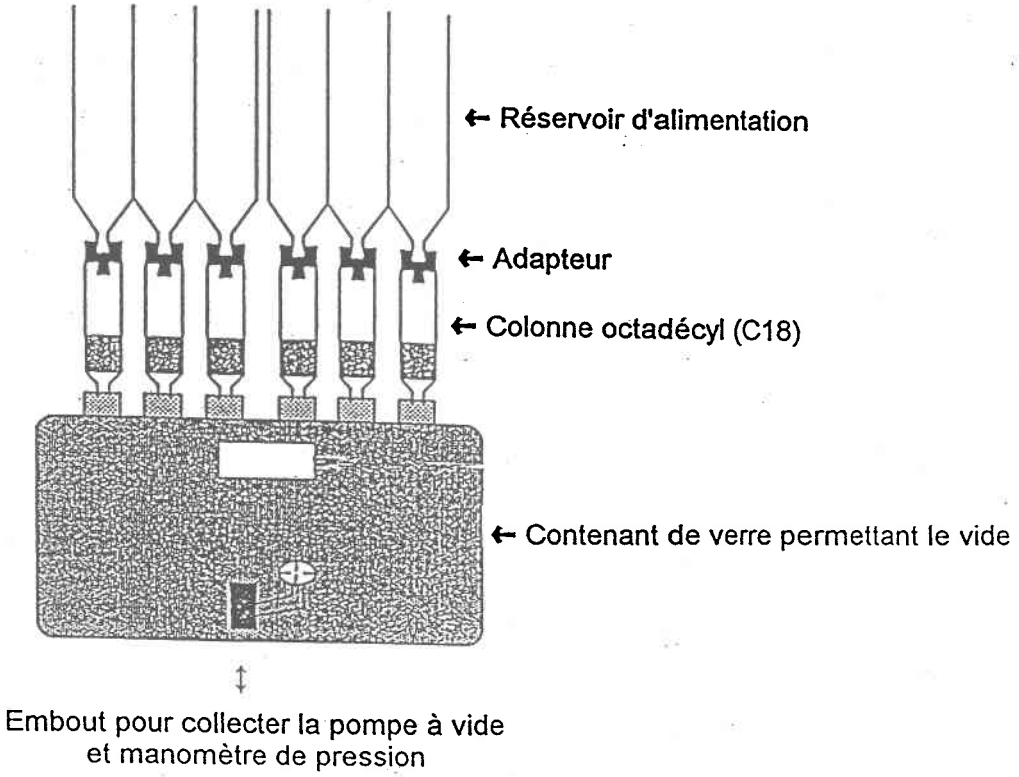


Figure A.2.a Montage utilisé pour l'extraction liquide-solide

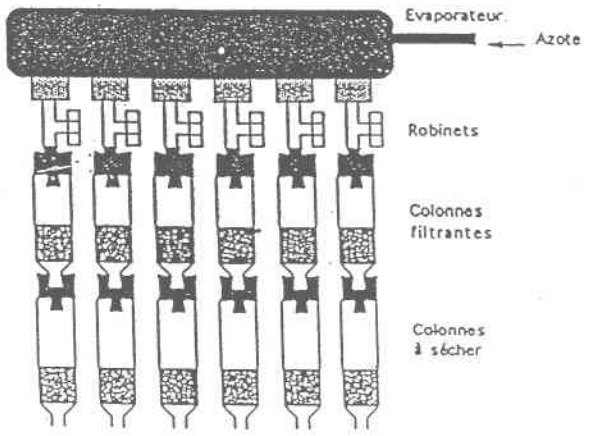


Figure A.2.b Montage utilisé pour le séchage des colonnes C18

ajouté (à l'aide d'une seringue Hamilton en verre) à l'extrait concentré. Après l'ajout du volume d'amétryne, le facteur de concentration de l'échantillon est d'environ 750. L'échantillon ainsi constitué est capsulé hermétiquement dans un vial avec un bouchon en téflon et placé au congélateur (-40°C) jusqu'au moment de l'analyse.

A.3.2 Dosage des herbicides

L'analyse des herbicides est effectuée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (CG) Varian 3400 équipé d'un injecteur SPI (Varian 1093 muni d'un "insert" haute-performance), de deux détecteurs TSD spécifiques à l'azote et au phosphore, et d'un échantillonneur automatique (Varian 8100). Le volume d'injection est de 1 µL, ce qui est suffisant pour la détection des composés et évite de surcharger les colonnes capillaires de séparation lors de l'injection d'échantillons concentrés en herbicides. L'injecteur est maintenu à 150°C tout au long de l'injection. Sa température est ensuite augmentée et maintenue à 280°C durant 15 min. La séparation des composés est effectuée à l'aide d'une colonne capillaire DB-5 de phase stationnaire peu polaire (30 m x 0,25 mm de diamètre intérieur, film de 0,25 µm d'épaisseur (J&W Scientific, Folsom, USA). Une colonne capillaire DB-1701 (J&W Scientific) de phase stationnaire plus polaire (mêmes caractéristiques physiques de dimensions) est utilisée comme colonne de confirmation de l'identité des composés. Les deux colonnes capillaires ayant des polarités différentes, les composés ne sont donc pas élués au même moment sur chacune d'elle. Pour que l'identité d'un composé soit confirmé, il doit être présent sur les deux colonnes. Une optimisation de la programmation de température pour les deux colonnes a permis d'établir les conditions suivantes:

température initiale: 80°C;
temps: 2 min.

Cette température, légèrement plus élevée que le point d'ébullition de l'acétate d'éthyle (77°C), permet d'éliminer rapidement le solvant alors que les composés à doser sont recondensés en début de colonne capillaire.

Programmation:

1- 80°C -> 150°C (50°C/min);
2- 150°C -> 160°C (1°C/min);
3- 160°C -> 240°C (6°C/min);
4- 240°C -> 280°C (50°C/min).

Un exemple de chromatogramme est donné à la figure A.4. Ce chromatogramme correspond à une séparation des composés sur la colonne DB5. L'axe des abscisses correspond au temps d'élution en minutes sur la colonne capillaire alors que l'axe des ordonnées correspond au signal du détecteur. Les différents temps d'élution sont de 10,589 min pour le DIA, 10,978 min pour le DEA, 13,871 min pour l'atrazine, 18,395 pour l'amétryne et 19,954 pour le métolachlore. Les pics de DIA et de DEA ne sont pas confondus et la séparation est suffisante pour les fins de l'analyse.

Les deux colonnes utilisées n'ont pas la même polarité et les composés ne sont donc pas élués au même moment sur chacune d'elle. Cette caractéristique permet de tenir compte de la présence possible de composés interférents. Si la concentration mesurée d'un composé n'est pas la même sur les deux colonnes capillaires, cela signifie qu'un composé interférent élue au même moment sur l'une des deux colonnes capillaires et qu'il contribue ainsi au signal détecté. Lorsque la différence des concentrations déterminées sur chacune des deux colonnes capillaires est de 20% ou moins, la moyenne des deux concentrations est effectuée. Si par contre cette différence est plus élevée, la plus petite des deux concentrations est conservée. Finalement, si un composé est absent de l'une des deux colonnes capillaires, sa concentration est considérée nulle dans l'extrait, car il ne s'agit pas d'un composé suivi dans cette étude (i.e. identité non confirmée par les deux colonnes capillaires).

Par suite des concentrations très élevées retrouvées en composés-parents et très faibles en sous-produits de l'atrazine, il a été nécessaire de réaliser deux injections en CG afin de quantifier ces deux domaines de concentration. Les deux injections correspondent d'une part au dosage de l'extrait d'origine permettant de mesurer les faibles concentrations en DIA et en DEA, et d'autre part à celui du même échantillon dilué permettant de mesurer les concentrations élevées en atrazine et en métolachlore. Les extraits sont dilués de 50 à 100 fois (dépendamment de la concentration d'origine) avec de l'acétate d'éthyle. La concentration en amétryne est ajustée afin qu'elle demeure égale à 1 mg/L.

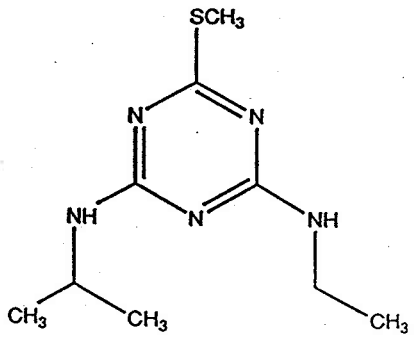


Figure A.3 Structure chimique de l'amétryne utilisé comme étalon d'injection

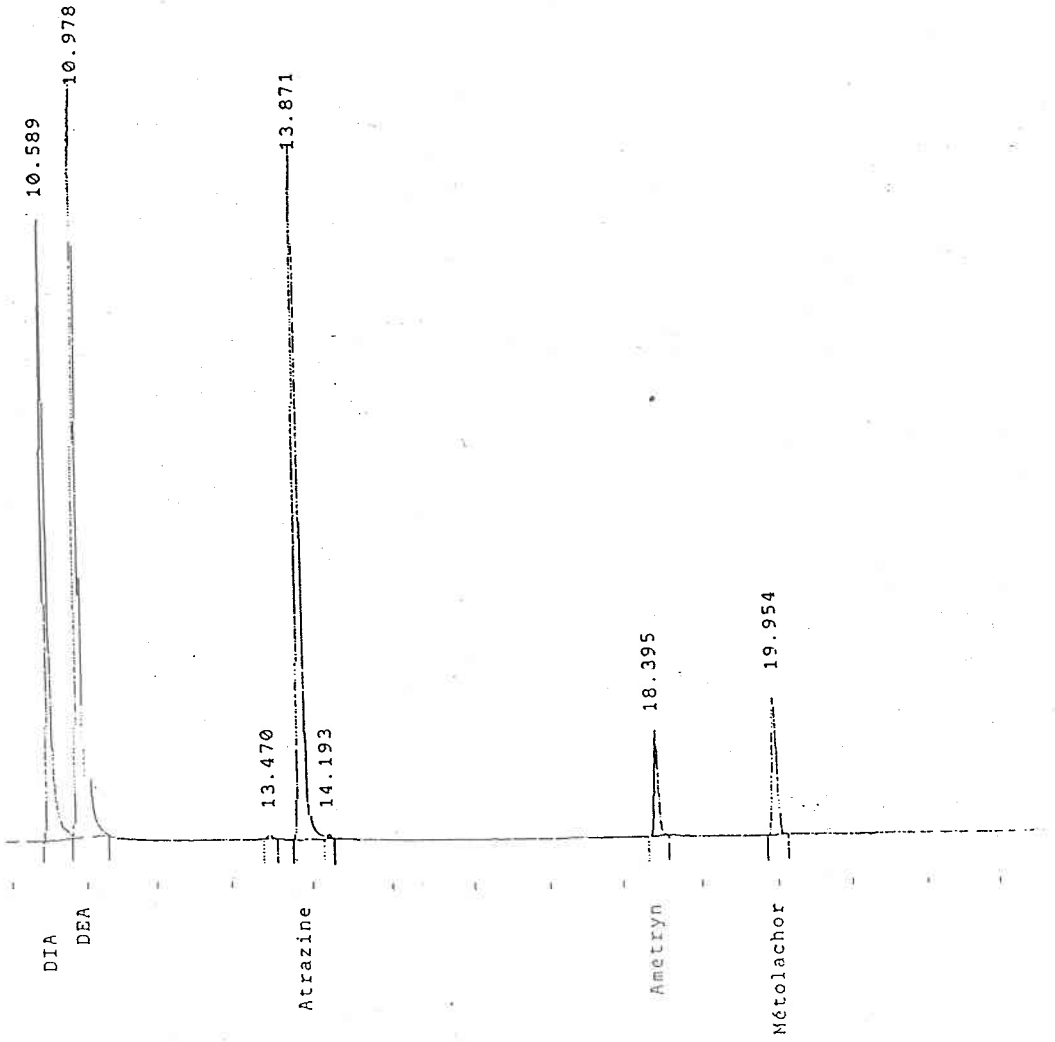


Figure A.4 Exemple de chromatogramme obtenu par CG

A.3.3 Contrôle de la qualité

Cette section est élaborée suivant le protocole décrit par le Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec, Direction des laboratoires [1993].

A.3.3.1 Produits utilisés

Les herbicides (Chem Service, West Chester, USA) sont certifiés > 98% de pureté. Les solvants organiques utilisés sont tous de "qualité pesticide". Les gaz utilisés en CG (hélium, air comprimé, azote et hydrogène) sont de grade zéro (qualité supérieure, Air Liquid) tandis que l'azote servant au séchage des colonnes C-18 et à la concentration des extraits est simplement prépurifiée.

A.3.3.2 Nettoyage de la verrerie

La verrerie doit être méticuleusement nettoyée. Le nettoyage comporte les étapes suivantes:

-nettoyage à l'eau chaude et au Decon 75;
-rinçage avec de l'eau distillée;
-rinçage avec de l'hexane;
-rinçage avec de l'acétone;
-rinçage avec de l'acétate d'éthyle.

A.3.3.3 Échantillons fortifiés

L'analyse d'échantillons d'eau ruisselée fortifiés permet d'évaluer les pertes de composés par dégradation, adsorption ou volatilisation pouvant survenir dans l'échantillon à extraire et/ou dans l'extrait lors des différentes étapes de l'analyse. Cette procédure consiste à ajouter une quantité connue de chacun des herbicides étudiés dans un échantillon. Idéalement, la concentration en herbicides due à l'ajout dosé devrait être voisine de celle de l'échantillon à extraire, de façon à bien mesurer sur CG la quantité d'herbicides provenant de cet ajout dosé.

Une solution-mère (100 mg/L) contenant tous les herbicides est d'abord préparée dans de l'acétate d'éthyle. Une solution diluée (1000 µg/L) est ensuite préparée dans de l'acétone et cette solution est utilisée pour les ajouts dosés. Lorsque la quantité d'eau disponible le permet, un échantillon fortifié est inséré au hasard dans chaque tranche de huit échantillons d'eau ruisselée. Le volume de l'échantillon fortifié est de 100 mL et l'ajout (à

l'aide d'une seringue de verre Hamilton) est de 15 µg/L de chacun des composés. Les herbicides sont extraits tel que décrit précédemment. Dix échantillons fortifiés ont été extraits de cette façon.

L'analyse des extraits permet d'établir les rendements de récupération (i.e. l'ajout dosé obtenu sur l'ajout dosé attendu). En raison des concentrations très élevées (non attendues) retrouvées en atrazine et en métolachlore, la détection de l'ajout dosé (présent en concentration beaucoup plus faible) a été problématique et il a été impossible de déterminer de cette façon les rendements de récupération de ces herbicides pour les échantillons de pluie obtenus sous parcelles cultivées.

Cependant, du fait de la faible concentration retrouvée en DIA et en DEA, les rendements de récupération ont pu être déterminés à l'aide des échantillons fortifiés (total de 10) pour ces herbicides. Les rendements sont de 53% pour le DIA et de 74% pour le DEA. Ces résultats correspondent à ceux décrits dans la prochaine section lors de la détermination des rendements de récupération. Ces rendements servent à la correction des concentrations obtenues pour l'eau ruisselée sous parcelles expérimentales.

A.3.3.4 Rendements de récupération

Suite à l'impossibilité de déterminer les rendements de récupération de l'atrazine et du métolachlore à l'aide d'échantillons fortifiés d'eau de pluie obtenus sous parcelles cultivées, ces rendements de récupération ont dû être déterminés à l'aide d'ajouts dosés sur de l'eau de ruissellement non contaminée. Cette eau, provenant d'une parcelle témoin (jachère) du site de Saint-Lambert-de-Lévis, avait été recueillie en novembre 1993 et a subi le même type de centrifugation que l'eau ruisselée originant des parcelles sous culture.

Le domaine de concentrations des ajouts correspond à celui rencontré dans les échantillons contaminés et s'échelonne de 0,01 mg/L à 1 mg/L (0,01; 0,06; 0,14; 0,4; 0,7 et 1 mg/L). Chaque ajout à une concentration donnée est effectué en triplicata. Une solution mère (1000 mg/L) contenant tous les herbicides étudiés dans l'acétate d'éthyle est d'abord préparée. Une solution diluée (100 mg/L) est ensuite préparée dans du méthanol et cette solution est utilisée pour les ajouts dosés. L'ajout est effectué sur un volume de 250 mL d'eau ruisselée. Suite à l'ajout dosé, les herbicides sont extraits tel que décrit précédemment et les rendements de récupération sont déterminés de la même façon que pour les échantillons fortifiés.

La figure A.5 montre les résultats des rendements de récupération des herbicides en fonction de leur concentration dans l'eau. Les rendements moyens de récupération ont été

de 74% ± 4% pour l'atrazine, de 72% ± 4% pour le métolachlore, de 76% ± 4% pour le DEA et de 55,48 - 0,055c + 0,000025c^2 pour le DIA (c (µg/L) est la concentration en DIA dans l'eau). Toutes les concentrations de l'eau ruisselée des parcelles expérimentales ont par la suite été ajustées en fonction de ces rendements.

A.3.3.5 Blancs de méthode

Cette procédure permet d'évaluer les contaminations potentielles inhérentes à la méthode analytique (i.e. de vérifier si les composés à doser ou d'autres composés interférents sont présents dans les réactifs ou dans l'équipement de laboratoire). Le blanc de méthode est constitué de 250 mL d'eau déminéralisée qui subit toutes les étapes d'analyse. Au moins un blanc de méthode est inséré dans chaque tranche de huit échantillons d'eau à extraire. Au total, quatorze blancs de méthode ont été extraits. Les résultats des blancs de méthode sont montrés au tableau A.3. Ces résultats montrent que la contamination, lors des expériences, est négligeable.

A.3.3.6 Duplicata d'extraction

L'analyse d'échantillons d'eau ruisselée en duplicata permet d'évaluer la précision de la méthode analytique. Cette procédure exige que les deux échantillons suivent le même processus analytique, du pré-traitement au dosage. Lorsque la quantité d'eau disponible le permet, un échantillon d'eau ruisselée en duplicata est inséré au hasard dans chaque tranche de huit échantillons à extraire. Au total, neuf échantillons en duplicata ont été extraits. Le volume de l'échantillon en duplicata est de 100 mL. La précision (i.e. la différence entre la concentration mesurée d'un échantillon en duplicata et la concentration de l'échantillon original, divisée par la concentration de l'échantillon original) obtenue pour chacun des composés est: 10% pour l'atrazine, 7% pour le métolachlore, 20% pour le DEA et 9% pour le DIA.

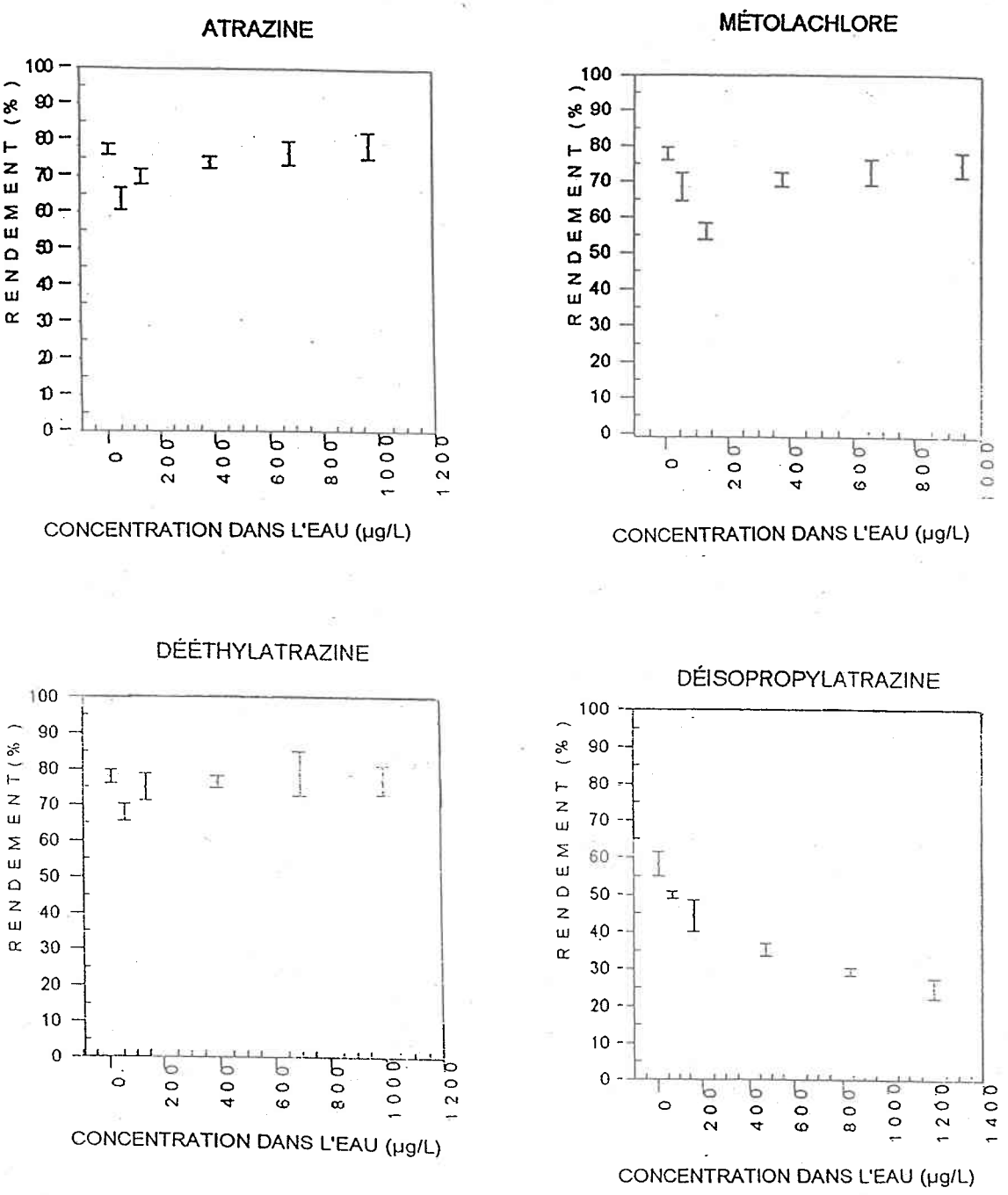


Figure A.5 **Rendements d'extraction des composés herbicides étudiés en fonction de leur concentration dans l'eau ruisselée**

Tableau A.3 Concentrations en herbicides retrouvées dans les blancs de méthode (eau déminéralisée)

[ATR] eau (µg/L)	[MET] eau (µg/L)	[DEA] eau (µg/L)	[DIA]eau (µg/L)	Commentaires (échantillons à travers lesquels les blancs de méthode ont été insérés)
0,00	0,00	0,00	0,00	échantillons contaminés d'eau ruisselée (pluie 1)
0,56	0,54	0,00	0,00	échantillons contaminés d'eau ruisselée (pluie 1)
0,00	0,00	0,00	0,00	échantillons contaminés d'eau ruisselée (pluie 2)
1,3	0,00	0,00	0,00	échantillons contaminés d'eau ruisselée (pluie 2)
0,00	0,00	0,00	0,00	échantillons contaminés d'eau ruisselée (pluie 3)
0,00	0,00	0,00	0,00	échantillons contaminés d'eau ruisselée (pluie 3)
0,00	0,00	0,00	0,00	échantillons contaminés d'eau ruisselée (pluie 4)
0,00	0,00	0,00	0,00	échantillons contaminés d'eau ruisselée (pluie 4)
0,00	0,00	0,00	0,00	échantillons contaminés d'eau ruisselée (pluie 5)
0,00	0,00	0,00	0,00	ajouts dosés et duplicatas d'extraction
1,0	0,65	0,00	0,00	eau de ruissellement non-contaminée (jachère)
0,00	0,00	0,00	0,00	eau de ruissellement non-contaminée (jachère)
0,00	0,00	0,00	0,00	détermination des rendements de récupération
0,00	0,00	0,00	0,00	détermination des rendements de récupération

A.3.3.7 Sensibilité et limite de détection instrumentale

La sensibilité s'exprime comme le rapport entre le signal mesuré et la concentration d'un étalon. La sensibilité renseigne sur l'état d'un système analytique et permet de voir l'évolution des conditions dans le temps. Il est possible d'établir la sensibilité des deux détecteurs pour chacun des herbicides.

Pour le détecteur de la colonne capillaire DB5, la sensibilité obtenue pour tous les composés est: 6500-13100 counts/(mg/L) pour l'atrazine, 1000-2400 counts/(mg/L) pour le métolachlore, 5500-12600 counts/(mg/L) pour le DEA et 5000-11000 counts/(mg/L) pour le DIA.

Pour le détecteur de la colonne capillaire DB1701, la sensibilité obtenue est: 5700-11800 counts/(mg/L) pour l'atrazine et 1000-1900 counts/(mg/L) pour le métolachlore. Le DEA et le DIA n'étant pas bien séparés sur cette colonne, il est impossible de déterminer la sensibilité de ces herbicides.

La limite de détection instrumentale (LDI) est la plus basse concentration d'un composé dans l'eau pure ou dans le solvant approprié sans la présence de la matrice, qu'un instrument analytique puisse détecter avec une fiabilité définie et qui est statistiquement différente de la réponse du bruit de fond obtenu par l'instrument.

Pour la détermination de la LDI, une solution étalon est introduite dans le système d'analyse. Par la suite, l'écart-type est calculé sur dix réplicats d'analyse de cette solution. La LDI est égale à trois fois cet écart-type. La concentration de la solution étalon doit être de cinq à sept fois plus élevée que la LDI.

Pour la colonne DB5, la LDI obtenue dans l'extrait pour tous les composés est: 0,005 mg/L pour l'atrazine, 0,005 mg/L pour le métolachlore, 0,018 mg/L pour le DEA et 0,004 mg/L pour le DIA.
Pour la colonne DB1701, la LDI obtenue dans l'extrait est: 0,012 mg/L pour l'atrazine. Le DEA et le DIA n'étant pas bien séparés sur cette colonne, il est impossible de déterminer la LDI de ces herbicides. Dans le cas du métolachlore, la détermination de la LDI a eu lieu en fin de l'expérimentation du projet, et a été compromise par une détérioration de la colonne chromatographique: le résultat obtenu n'a pas été jugé représentatif.

A.3.4 Dosage du carbone organique dissous

Environ 10 mL d'eau ruisselée centrifugée sont décongélés à la température de la pièce. L'analyse du carbone organique dissous (COD) est effectuée lorsque la température de l'échantillon est égale à celle du laboratoire.
La méthode de dosage est celle utilisée par le Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec [Ministère de l'Environnement, Gouvernement du Québec 1986]. L'appareil est un auto-analyseur Technicon (Tarytown, New York, USA), dont la détection s'effectue par conductivimétrie. Il est possible d'appliquer cette méthode d'analyse à des eaux potables et de surface pour lesquelles la concentration en COD se situe entre 0,2 mg/L et 20,0 mg/L.
Le carbone inorganique est d'abord éliminé par réaction avec de l'acide sulfurique et par formation d'acide carbonique (H_2CO_3). Le carbone organique est ensuite oxydé par l'ajout de persulfate de potassium et par radiation ultra-violette, ce qui forme à nouveau de l'acide carbonique. L'acide carbonique ainsi formé est entraîné dans une solution de NaOH et la neutralisation acido-basique en fait varier la conductivité. La limite de détection de cette méthode est de 0,2 mg/L.

ANNEXE B
Résultats complémentaires

B.1 Données brutes

Cette section présente les données brutes ayant servi à la construction des graphiques et à l'analyse statistique du chapitre 4. Le tableau B.1 montre les volumes d'eau ruisselée collectés aux parcelles et les tableaux B.2 et B.3 donnent respectivement les concentrations et les masses à la fois en herbicides et en carbone organique dissous dans l'eau ruisselée.

Tableau B.1 Volumes d'eau ruisselée (L) collectés aux parcelles (P) aux différentes dates

PENTE 7%

Date	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
28/06	77	141	136	31	49	110	55	74
30/06	12	13	8	8	10	14	12	10
05/07	46	55	13	10	13	42	14	55
13/07	12	12	14	13	14	14	14	14
21/07	146	103	100	14	90	178	14	100

PENTE 4%

Date	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18
28/06	266	155	155	160	229	87	55	64
30/06	7	6	8	7	8	6	10	9
05/07	47	39	39	13	47	14	14	12
13/07	14	14	14	14	14	14	14	14
21/07	80	82	82	77	152	248	80	84

Tableau B.2 Concentrations en herbicides et en carbone organique dissous dans l'eau ruisselée

Date d'échantillonnage	Pnt	Ssn	Trt	P#	[DIA]eau corr. (µg/L)	[DEA] eau corr. (µg/L)	[ATR] eau corr. (µg/L)	[MET] eau corr. (µg/L)	[C.O.D] mg/L
93-06-28	7%	A	R	1	13.0	12.3	340	360	6.6
93-06-28	7%	A	C	2	23.4	32	640	740	6.4
93-06-28	7%	P	C	3	17.1	25	980	1000	6.7
93-06-28	7%	P	R	4	12.1	20	184	190	9.6
93-06-28	7%	P	R	5	43.2	57	670	830	12.9
93-06-28	7%	A	C	6	49.0	58	1230	1700	6.7
93-06-28	7%	A	R	7	44.7	52	630	850	9.6
93-06-28	7%	P	C	8	50.7	59	1300	1700	7.8
93-06-28	4%	P	C	11	11.9	16.9	560	500	8.8
93-06-28	4%	P	R	12	15.2	40	1090	800	37.1
93-06-28	4%	A	R	13	11.5	29	800	640	30.2
93-06-28	4%	A	C	14	11.8	17.4	490	430	8.5
93-06-28	4%	A	C	15	10.0	14.1	320	300	6.6
93-06-28	4%	P	C	16	13.3	4.7	122	120	8.0
93-06-28	4%	P	R	17	11.6	8.6	114	110	6.4
93-06-28	4%	A	R	18	20.4	9.0	183	160	7.5
93-06-30	7%	A	R	1	18.9	28	370	300	11.4
93-06-30	7%	A	C	2	18.8	39	600	530	9.4
93-06-30	7%	P	C	3	11.5	23	330	290	29.5
93-06-30	7%	P	R	4	12.9	12.0	179	151	10.7
93-06-30	7%	P	R	5	21.6	26	320	290	7.0
93-06-30	7%	A	C	6	15.7	24	410	340	7.6
93-06-30	7%	A	R	7	29.4	30	490	340	7.6
93-06-30	7%	P	C	8	21.2	30	520	440	7.0
93-06-30	4%	P	C	11	7.2	4.4	40	38	9.5
93-06-30	4%	P	R	12	5.4	3.1	31	28	5.9
93-06-30	4%	A	R	13	5.9	5.4	30	29	6.4
93-06-30	4%	A	C	14	5.4	2.8	18.0	21	5.4
93-06-30	4%	A	C	15	0.0	2.0	11.3	15	8.7
93-06-30	4%	P	C	16	3.3	5.3	69	70	7.1
93-06-30	4%	P	R	17	2.8	3.6	27	28	4.6
93-06-30	4%	A	R	18	4.3	2.7	22	25	4.8
93-07-05	7%	A	R	1	27.4	13.1	210	190	13.6
93-07-05	7%	A	C	2	28.7	28	370	310	13.2
93-07-05	7%	P	C	3	21.6	16.7	240	210	10.1
93-07-05	7%	P	R	4	20.8	8.9	74	67	7.4
93-07-05	7%	P	R	5	19.6	14.6	166	160	5.8
93-07-05	7%	A	C	6	28.4	31	400	480	8.7
93-07-05	7%	A	R	7	28.0	21	280	280	6.6
93-07-05	7%	P	C	8	24.4	27	340	380	7.3
93-07-05	4%	P	C	11	16.7	23	410	330	6.8
93-07-05	4%	P	R	12	9.2	15.2	250	190	5.7
93-07-05	4%	A	R	13					
93-07-05	4%	A	C	14	5.3	6.2	85	63	4.7
93-07-05	4%	A	C	15	4.3	3.2	99	84	5.6
93-07-05	4%	P	C	16	10.0	15.4	320	230	5.1
93-07-05	4%	P	R	17	1.8	2.5	41	60	4.7
93-07-05	4%	A	R	18	5.0	5.2	57	44	4.1

Tableau B.2 Concentrations en herbicides et en carbone organique dissous dans l'eau ruisselée (suite)

Date d'échantillonnage	Pnt	Ssn	Trvl	P#	[DIA]eau corr. (µg/L)	[DEA] eau corr. (µg/L)	[ATR] eau corr. (µg/L)	[MET] eau corr. (µg/L)	[C.O.D] mg/L
93-07-13	7%	A	R	1	5.7	5.5	54	40	24.6
93-07-13	**7%**	**A**	**C**	**2**	**15.6**	**29**	**310**	**210**	**16.4**
93-07-13	**7%**	**P**	**C**	**3**	**15.8**	**25**	**200**	**116**	**15.1**
93-07-13	**7%**	**P**	**R**	**4**	**14.0**	**18.3**	**112**	**72**	**14.7**
93-07-13	7%	P	R	5	14.2	15.0	104	89	12.0
93-07-13	7%	A	C	6	16.3	18.3	135	97	11.6
93-07-13	7%	A	R	7	27.4	27	230	190	12.2
93-07-13	7%	P	C	8	20.0	15.5	110	86	11.2
93-07-13	4%	P	C	11	14.8	8.5	83	50	12.7
93-07-13	4%	P	R	12	7.1	13.1	90	39	10.8
93-07-13	4%	A	R	13	5.8	8.0	78	31	12.4
93-07-13	4%	A	C	14	9.6	14.6	110	51	10.1
93-07-13	4%	A	C	15	5.5	5.7	57	32	7.7
93-07-13	4%	P	C	16	13.9	22	143	71	10.5
93-07-13	4%	P	R	17	6.3	5.9	68	60	8.2
93-07-13	4%	A	R	18	4.5	3.2	42	32	10.3
93-07-21	7%	A	R	1	15.8	3.8	27	31	5.7
93-07-21	7%	A	C	2	12.6	16.7	122	104	6.7
93-07-21	7%	P	C	3	9.9	12.3	75	64	6.4
93-07-21	7%	P	R	4	16.8	12.0	71	57	9.4
93-07-21	7%	P	R	5	20.2	16.2	68	69	6.0
93-07-21	7%	A	C	6	24.4	24	135	160	6.3
93-07-21	7%	A	R	7	88.1	47	250	280	11.0
93-07-21	7%	P	C	8	26.0	24	145	170	5.5
93-07-21	4%	P	C	11	8.1	7.7	56	42	5.7
93-07-21	4%	P	R	12	11.3	12.6	85	52	6.0
93-07-21	4%	A	R	13	6.3	7.3	54	24	6.2
93-07-21	4%	A	C	14	8.3	10.6	76	73	6.2
93-07-21	4%	A	C	15	8.8	9.6	57	66	4.2
93-07-21	4%	P	C	16	8.5	6.8	46	44	5.6
93-07-21	4%	P	R	17	10.3	10.6	73	75	3.9
93-07-21	4%	A	R	18	6.3	4.5	31	26	4.4

pnt: pente
ssn: saison d'application du lisier
trvl: travail primaire du sol
P#: numéro de parcelle
corr. : corrigé pour le rendement d'extraction

Tableau B.3 Masses d'herbicides et de carbone organique dissous dans l'eau ruisselée

Date d'échantillonnage	Pnt	Ssn	Trt	P#	masse DIA (mg)	masse DEA (mg)	masse ATR (mg)	masse MET (mg)	masse COD (mg)
93-06-28	7%	A	R	1	1.00	0.95	26	28	512
93-06-28	7%	A	C	2	3.31	4.53	90	105	909
93-06-28	7%	P	C	3	2.32	3.35	133	136	916
93-06-28	7%	P	R	4	0.37	0.61	5.6	5.8	294
93-06-28	7%	P	R	5	2.11	2.79	33	41	628
93-06-28	7%	A	C	6	5.39	6.44	135	190	743
93-06-28	7%	A	R	7	2.48	2.91	35	47	532
93-06-28	7%	P	C	8	3.74	4.38	96	125	574
93-06-28	4%	P	C	11	3.16	4.50	149	133	2352
93-06-28	4%	P	R	12	1.55	4.11	111	81	3778
93-06-28	4%	A	R	13	1.78	4.42	124	99	4670
93-06-28	4%	A	C	14	1.89	2.78	78	69	1363
93-06-28	4%	A	C	15	2.29	3.24	73	69	1523
93-06-28	4%	P	C	16	1.15	0.41	10.6	10.4	696
93-06-28	4%	P	R	17	0.65	0.47	6.3	6.1	357
93-06-28	4%	A	R	18	1.30	0.57	11.7	10.2	477
93-06-30	7%	A	R	1	0.24	0.35	4.6	3.7	142
93-06-30	7%	A	C	2	0.24	0.50	7.6	6.7	118
93-06-30	7%	P	C	3	0.09	0.18	2.7	2.4	241
93-06-30	7%	P	R	4	0.10	0.09	1.4	1.1	81
93-06-30	7%	P	R	5	0.22	0.27	3.2	2.9	70
93-06-30	7%	A	C	6	0.21	0.33	5.6	4.6	103
93-06-30	7%	A	R	7	0.35	0.35	5.7	4.0	89
93-06-30	7%	P	C	8	0.22	0.31	5.4	4.6	72
93-06-30	4%	P	C	11	0.05	0.03	0.26	0.26	63
93-06-30	4%	P	R	12	0.03	0.02	0.19	0.18	36
93-06-30	4%	A	R	13	0.05	0.04	0.24	0.23	51
93-06-30	4%	A	C	14	0.04	0.02	0.125	0.145	38
93-06-30	4%	A	C	15	0.00	0.02	0.090	0.118	70
93-06-30	4%	P	C	16	0.02	0.03	0.44	0.44	45
93-06-30	4%	P	R	17	0.03	0.03	0.27	0.27	45
93-06-30	4%	A	R	18	0.04	0.02	0.19	0.22	42
93-07-05	7%	A	R	1	1.27	0.61	9.7	8.8	632
93-07-05	7%	A	C	2	1.58	1.52	20	17	725
93-07-05	7%	P	C	3	0.29	0.22	3.2	2.8	135
93-07-05	7%	P	R	4	0.21	0.09	0.75	0.68	75
93-07-05	7%	P	R	5	0.26	0.20	2.2	2.1	78
93-07-05	7%	A	C	6	1.19	1.28	17	20	365
93-07-05	7%	A	R	7	0.38	0.29	3.8	3.8	91
93-07-05	7%	P	C	8	1.35	1.52	19	21	402
93-07-05	4%	P	C	11	0.78	1.08	19	15	319
93-07-05	4%	P	R	12	0.13	0.21	3.5	2.6	79
93-07-05	4%	A	R	13					
93-07-05	4%	A	C	14	0.07	0.08	1.08	0.80	59
93-07-05	4%	A	C	15	0.20	0.15	4.7	3.9	263
93-07-05	4%	P	C	16	0.14	0.21	4.4	3.1	69
93-07-05	4%	P	R	17	0.02	0.03	0.56	0.83	64
93-07-05	4%	A	R	18	0.06	0.06	0.67	0.52	48

Tableau B.3 Masses d'herbicides et de carbone organique dissous dans l'eau ruisselée (suite)

Date d'échantillonnage	Pnt	Ssn	Trvl	P#	masse DIA (mg)	masse DEA (mg)	masse ATR (mg)	masse MET (mg)	masse COD (mg)
93-07-13	7%	A	R	1	0.07	0.06	0.62	0.46	286
93-07-13	7%	A	C	2	0.18	0.34	3.6	2.4	189
93-07-13	7%	P	C	3	0.22	0.34	2.7	1.6	206
93-07-13	7%	P	R	4	0.18	0.23	1.4	0.9	188
93-07-13	7%	P	R	5	0.19	0.20	1.4	1.2	163
93-07-13	7%	A	C	6	0.22	0.25	1.8	1.3	159
93-07-13	7%	A	R	7	0.38	0.37	3.2	2.6	168
93-07-13	7%	P	C	8	0.28	0.22	1.5	1.2	156
93-07-13	4%	P	C	11	0.20	0.12	1.1	0.7	174
93-07-13	4%	P	R	12	0.10	0.18	1.3	0.5	150
93-07-13	4%	A	R	13	0.08	0.11	1.1	0.43	173
93-07-13	4%	A	C	14	0.13	0.20	1.5	0.70	140
93-07-13	4%	A	C	15	0.08	0.08	0.78	0.44	105
93-07-13	4%	P	C	16	0.19	0.30	2.0	0.97	144
93-07-13	4%	P	R	17	0.09	0.08	0.95	0.84	114
93-07-13	4%	A	R	18	0.06	0.04	0.57	0.44	141
93-07-21	7%	A	R	1	2.30	0.55	4.0	4.5	831
93-07-21	7%	A	C	2	1.29	1.71	12.5	10.7	689
93-07-21	7%	P	C	3	0.99	1.24	7.6	6.4	644
93-07-21	7%	P	R	4	0.24	0.17	1.00	0.80	132
93-07-21	7%	P	R	5	1.82	1.46	6.2	6.3	542
93-07-21	7%	A	C	6	4.35	4.31	24	28	1124
93-07-21	7%	A	R	7	1.24	0.67	3.5	3.9	156
93-07-21	7%	P	C	8	2.60	2.43	15	17	551
93-07-21	4%	P	C	11	0.65	0.62	4.5	3.4	458
93-07-21	4%	P	R	12	0.89	0.99	6.7	4.1	473
93-07-21	4%	A	R	13	0.52	0.60	4.5	2.0	509
93-07-21	4%	A	C	14	0.64	0.82	5.8	5.6	478
93-07-21	4%	A	C	15	1.33	1.45	8.6	10.0	634
93-07-21	4%	P	C	16	2.12	1.69	11.4	10.8	1387
93-07-21	4%	P	R	17	0.83	0.85	5.9	6.0	312
93-07-21	4%	A	R	18	0.53	0.37	2.6	2.2	371

pnt: pente
ssn: saison d'application du lisier
trvl: travail primaire du sol
P#: numéro de parcelle

B.2 Analyse statistique de l'impact des traitements sur les concentrations et les masses exportées

Cette section présente les résultats de l'analyse de variance pour chacune des dates de prélèvement et pour les concentrations moyennes. Pour chacun des effets significatifs, l'impact observé est explicité et une figure descriptive est ajoutée. Ces résultats ne sont pas discutés. Notons simplement qu'au cours de la saison d'échantillonnage, il n'y a pas eu de travaux du sol ou d'événements météorologiques qui auraient permis d'expliquer ces effets ponctuels.

La dernière partie de cette section présente d'une part, les données ayant servi à la construction des figures 4.11 à 4.13 du chapitre 4 et d'autre part, les figures permettant une évaluation qualitative de l'impact de la pente sur l'exportation des herbicides et du COD.

B.2.1 Analyse statistique de l'impact des traitements pour chaque date d'échantillonnage

Les tableaux B.4 et B.5 présentent les résultats de l'analyse de variance respectivement pour les concentrations et les masses, ceci pour chacune des dates d'échantillonnage. L'erreur associée à l'analyse de variance pour chaque date d'échantillonnage est plus élevée que celle associée à l'analyse de variance de mesures répétées. Ceci signifie que la valeur de P doit être plus faible pour que l'effet soit significatif. Pour fin d'interprétation dans l'actuelle étude, l'effet est considéré comme significatif lorsque $P \leq 0.01$ et comme peu significatif lorsque $0.01 < P \leq 0.05$. Les cellules en gras indiquent des effets significatifs à 5%.

Lorsque les variables présentent des interactions entre elles, on ne peut considérer l'effet simple (sans interaction) de ces mêmes variables. Dans chacune des figures correspondant à des effets significatifs, les différentes dates d'échantillonnage sont identifiées comme suit:

date 1: 93-06-28
date 2: 93-06-30
date 3: 93-07-05
date 4: 93-07-13
date 5: 93-07-21

Tableau B.4 Résultats de l'analyse de variance (concentrations) pour chaque date

Va.	ATR				
Éc.	1	2	3	4	5
T	0.0677	0.2946	0.0062	0.2243	0.8060
S	0.6165	0.3220	0.4472	0.8197	0.5432
T* S	0.8172	0.0429	0.0699	0.8166	0.9889
P* T	0.0062	0.3047	0.4077	0.8250	0.7496
P* S	0.7931	0.0124	0.0054	0.4310	0.3337
P* T* S	0.2777	0.2486	0.1366	0.8082	0.3591

Va.	DIA					DEA				
Éc.	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
T	0.2841	0.1908	0.0756	0.1111	0.3167	0.9770	0.6284	0.0050	0.2229	0.9512
S	0.5321	0.7641	0.1617	0.2381	0.3806	0.7905	0.9223	0.8340	0.4447	0.5761
T* S	0.6439	0.1263	0.0250	0.5322	0.4039	0.1915	0.1256	0.0924	0.6671	0.9766
P* T	0.0244	0.8457	0.7258	0.4710	0.3244	0.0475	0.4339	0.0388	0.8751	0.9639
P* S	0.7047	0.1761	0.0042	0.4069	0.2685	0.8293	0.1162	0.0060	0.5728	0.3992
P* T* S	0.4522	0.5380	0.0772	0.6760	0.2767	0.9483	0.4795	0.0352	0.8228	0.3652

Va.	MET					COD				
Éc.	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
T	0.0057	0.1567	0.0034	0.3218	0.6181	0.0920	0.1586	0.2057	0.2381	0.4592
S	0.9121	0.4460	0.7537	0.7412	0.3927	0.6321	0.4223	0.2331	0.3272	0.7816
T* S	0.7183	0.0873	0.1110	0.7833	0.9080	0.7754	0.2534	0.6998	0.0254	0.8204
P* T	0.0017	0.3565	0.0969	0.8207	0.9521	0.2521	0.7145	0.6556	0.3924	0.3107
P* S	0.9121	0.0348	0.0040	0.2898	0.2931	0.9949	0.6309	0.0615	0.1151	0.7436
P* T* S	0.3129	0.2607	0.1999	0.8384	0.2186	0.9797	0.6096	0.6998	0.3129	0.8597

Va.: Variable Éc.: Échantillonnage
P: pente T: travail primaire du sol S: saison d'application du lisier
Note: Les effets significatifs ($P \leq 0.05$) sont indiqués par les cellules grisées

Tableau B.5 Résultats de l'analyse de variance (masses) pour chaque date

Va.	ATR				
Éc.	1	2	3	4	5
T	0.0236	0.4466	0.0857	0.2345	0.0052
S	0.8434	0.7602	0.7544	0.7351	0.5669
T* S	0.7095	0.0726	0.6176	0.8486	0.2044
P* T	0.0729	0.1396	0.4537	0.8011	0.0396
P* S	0.9519	0.0076	0.2154	0.4927	0.1387
P* T* S	0.9966	0.3145	0.4469	0.8457	0.4557

Va.	DIA					DEA				
Éc.	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
T	0.0012	0.2422	0.2151	0.1137	0.1828	0.0268	0.8408	0.0918	0.2216	0.0113
S	0.0804	0.1038	0.4246	0.1866	0.5996	0.2958	0.3004	0.7023	0.4089	0.6742
T* S	0.7733	0.2130	0.6981	0.5135	0.9097	0.4746	0.2747	0.7003	0.7030	0.1802
P* T	0.0368	0.8164	0.4890	0.5018	0.6709	0.0617	0.2875	0.2634	0.9327	0.0789
P* S	0.2160	0.0550	0.2431	0.4998	0.2273	0.6572	0.0841	0.2623	0.6349	0.2731
P* T* S	0.2518	0.6633	0.7278	0.7515	0.8569	0.6695	0.5714	0.4330	0.8687	0.4441

Va.	MET					COD				
Éc.	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
T	0.0074	0.2574	0.0814	0.3261	0.0092	0.5997	0.2132	0.2672	0.1835	0.1205
S	0.5690	0.6462	0.7213	0.6509	0.4896	0.7823	0.6391	0.3335	0.6202	0.8470
T* S	0.8739	0.1276	0.6915	0.8133	0.2428	0.7825	0.3009	0.9552	0.0089	0.7330
P* T	0.0373	0.1636	0.3245	0.7793	0.1074	0.2931	0.8137	0.7668	0.4635	0.9715
P* S	0.7402	0.0182	0.2568	0.3572	0.2467	0.8900	0.8708	0.2619	0.1814	0.3242
P* T* S	0.8078	0.3193	0.5361	0.8893	0.6978	0.7678	0.5655	0.9810	0.3546	0.4666

Va.: variable Éc.: échantillonnage
P: pente T: travail primaire du sol S: saison d'application du lisier
Note: Les effets significatifs ($P \leq 0.05$) sont indiqués par les cellules grisées

Les données ayant servi à la construction des graphiques sont présentées sous la forme de tableaux placés sous les figures correspondantes.

B.2.1.1 Concentrations

Atrazine

L'interaction pente * travail a un effet significatif (P = 0,0062) lors de la date 1 (figure B.1.a, A). Pour la pente de 7%, le travail conventionnel donne des concentrations plus élevées que le chisel alors que pour la pente de 4%, les concentrations obtenues sont inférieures à celles obtenues pour le chisel.

L'interaction pente * saison a un effet significatif (P = 0,0124) lors de la date 2 (figure B.1.a, B). Pour la pente de 7%, l'épandage de lisier à l'automne donne des concentrations plus élevées que l'épandage au printemps alors que pour la pente de 4%, les concentrations obtenues sont inférieures (ou voisines) à celles obtenues pour l'application au printemps.

L'interaction travail * saison semble aussi avoir un effet à cette date (P = 0,0429) (figure B.1.a, C). L'épandage de lisier à l'automne donne des concentrations plus élevées que l'épandage au printemps pour le travail réduit, alors que la saison d'application a peu d'influence dans le cas du travail conventionnel.

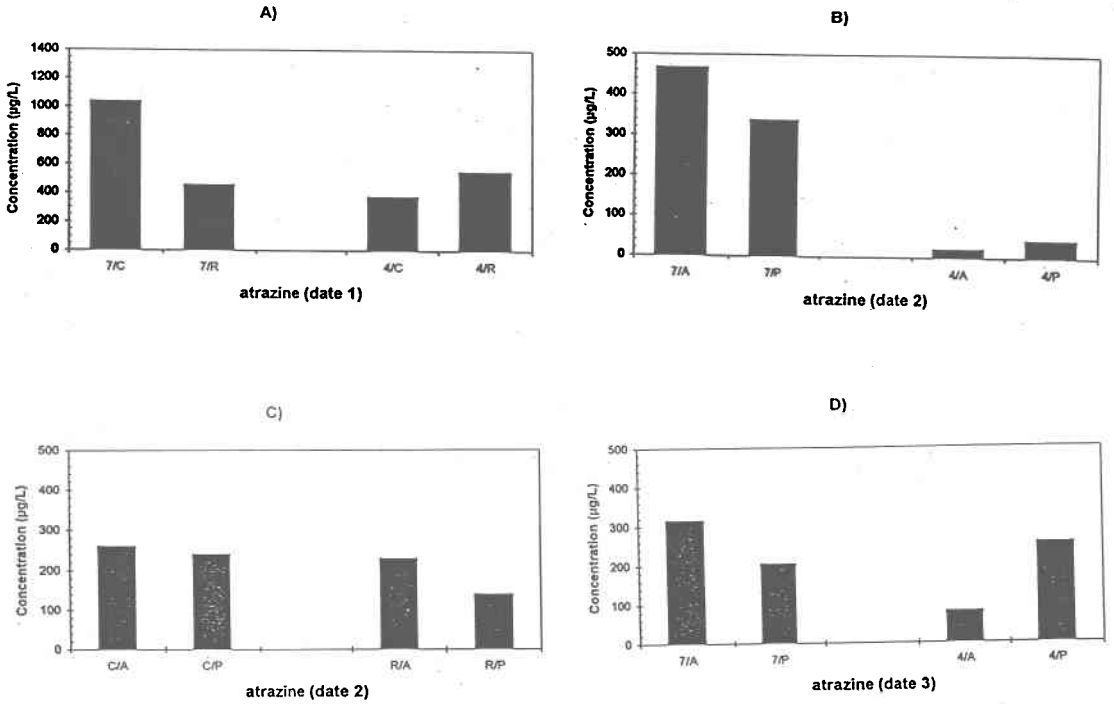
L'interaction pente * saison a un effet significatif lors de la date 3 (P = 0,0054) (figure B.1.a, D). Pour la pente de 7%, l'épandage de lisier à l'automne donne des concentrations plus élevées que l'épandage au printemps alors que pour la pente de 4%, les concentrations obtenues sont inférieures à celles obtenues pour l'épandage au printemps.

Le travail a aussi un effet significatif à cette date (P = 0,0062) (figure B.1.b, A). Le travail conventionnel donne des concentrations exportées plus élevées que celles sous chisel.

Métolachlore

L'interaction pente * travail a un effet significatif (P = 0,0017) lors de la date 1 (figure B.1.b, B). Pour la pente de 7%, le travail conventionnel donne des concentrations plus élevées que le chisel alors que pour la pente de 4%, les concentrations obtenues sont inférieures (ou voisines) à celles obtenues pour le chisel.

L'interaction pente * saison semble avoir un effet à la date 2 (P = 0,0348) (figure B.1.b, C). Pour la pente de 7%, l'épandage de lisier à l'automne donne des concentrations plus élevées que l'application au printemps alors que pour la pente de 4%, les concentrations obtenues sont inférieures à celles obtenues pour l'application au printemps.



concentrations (µg/L)

A)

7/C	7/R	4/C	4/R
1038	456	373	547

B)

7/A	7/P	4/A	4/P
468	337	20	42

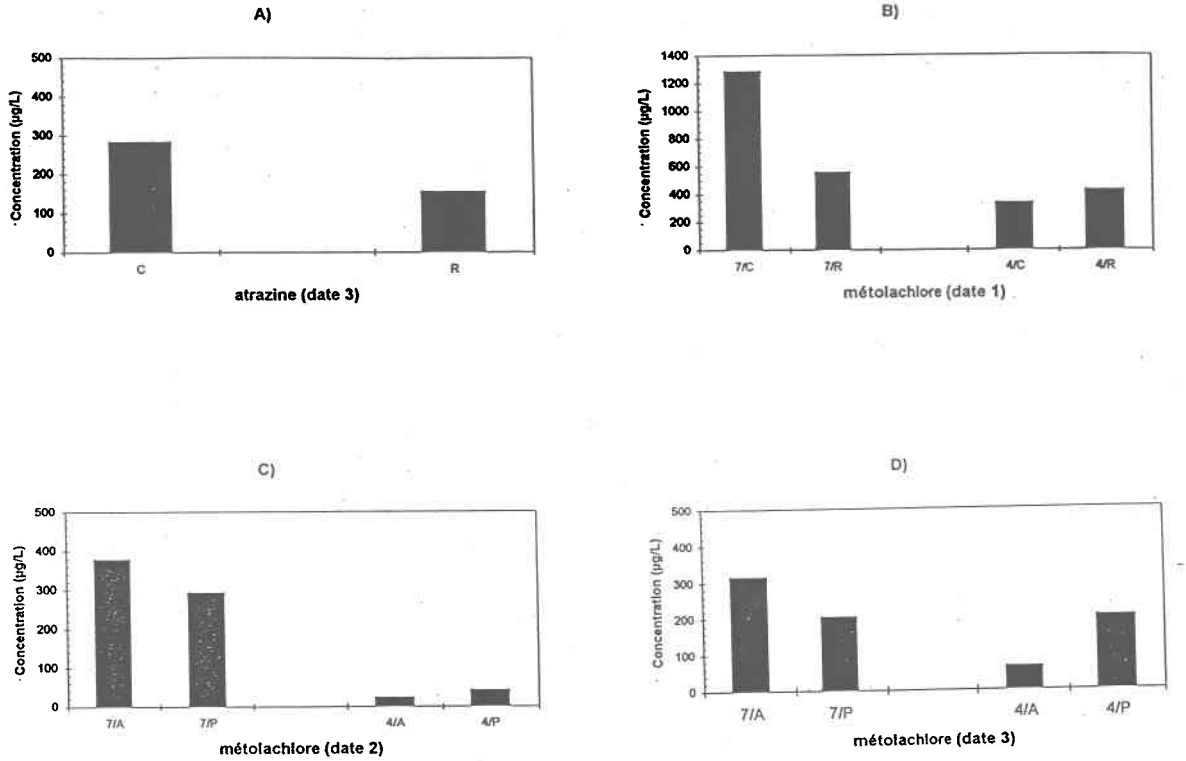
C)

C/A	C/P	R/A	R/P
260	240	228	139

D)

7/A	7/P	4/A	4/P
315	205	80	255

Figure B.1.a Impact des traitements sur les concentrations en composés dans l'eau ruisselée pour chaque date



concentrations (µg/L)

A)

C	R
283	154

B)

7/C	7/R	4/C	4/R
1285	558	337	428

C)

7/A	7/P	4/A	4/P
378	293	22	41

D)

7/A	7/P	4/A	4/P
315	204	64	203

Figure B.1.b Impact des traitements sur les concentrations en composés dans l'eau ruisselée pour chaque date

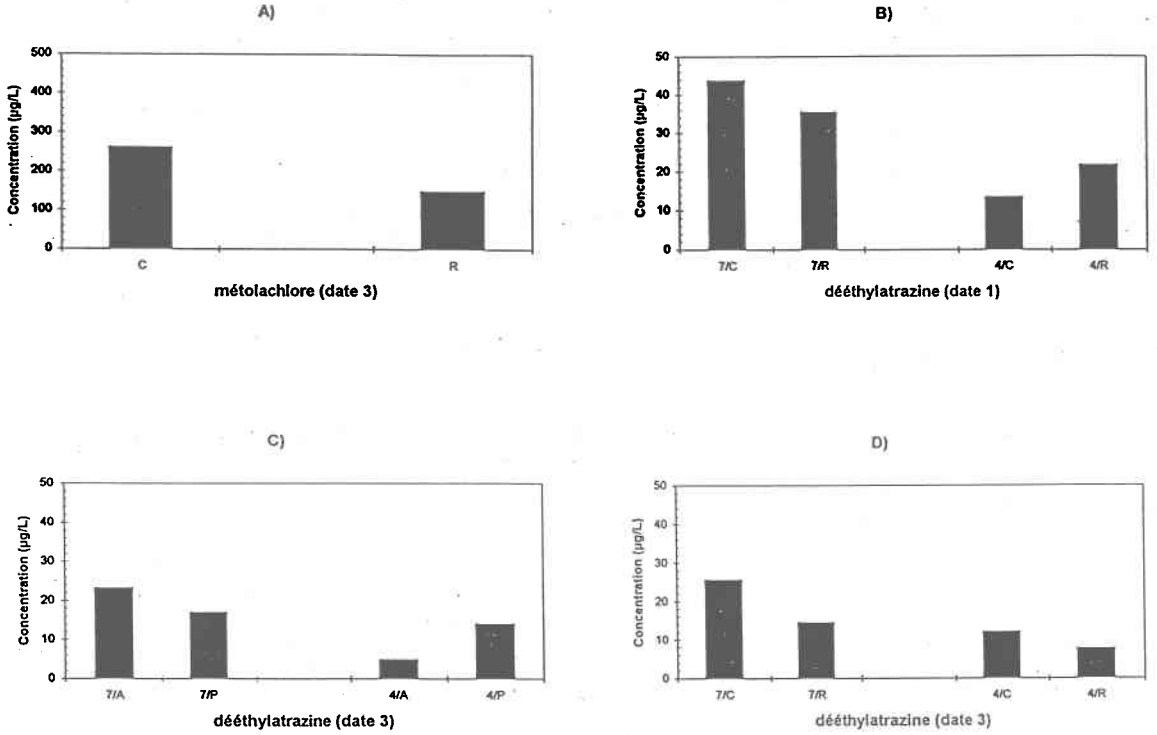
L'interaction pente * saison a un effet significatif à la date 3 (P = 0,0040) (figure B.1.b, D). Pour la pente de 7%, l'épandage de lisier à l'automne donne des concentrations plus élevées que l'épandage au printemps alors que pour la pente de 4%, les concentrations obtenues sont inférieures à celles obtenues pour l'épandage au printemps.
Le travail a également un effet significatif à cette date (P = 0,0034) (figure B.1.c, A). Le travail conventionnel donne des concentrations plus élevées que celles sous chisel.

Dééthylatrazine

L'interaction pente * travail semble avoir un effet significatif (P = 0,0475) lors de la date 1 (figure B.1.c, B). Pour la pente de 7%, le travail conventionnel donne des concentrations plus élevées que le chisel alors que pour la pente de 4%, les concentrations obtenues sont inférieures à celles obtenues pour le chisel.
L'interaction pente * saison a un effet significatif (P = 0,0060) à la date 3 (figure B.1.c, C). Pour la pente de 7%, l'épandage de lisier à l'automne donne des concentrations plus élevées que l'épandage au printemps alors que pour la pente de 4%, les concentrations obtenues sont inférieures à celles obtenues pour l'épandage au printemps.
L'interaction pente * travail semble aussi avoir un effet à cette date 3 (P = 0,0388) (figure B.1.c, D). Le travail conventionnel donne des concentrations plus élevées que le chisel pour la pente de 7%, alors que cette différence est moins importante pour la pente de 4%.
Le travail a un effet significatif à cette date (P = 0,0050) (figure B.1.d, A): le travail conventionnel donne des concentrations exportées plus élevées que le chisel.

Déisopropylatrazine

L'interaction pente * travail semble avoir un effet significatif (P = 0,0244) lors de la date 1 (figure B.1.d, B). Pour la pente de 7%, le travail conventionnel donne des concentrations plus élevées que le chisel alors que pour la pente de 4%, les concentrations obtenues sont inférieures (ou voisines) à celles obtenues pour le chisel.
L'interaction pente * saison a un effet significatif à la date 3 (P = 0,0042) (figure B.1.d, C). Pour la pente de 7%, l'épandage de lisier à l'automne donne des concentrations plus élevées que l'épandage au printemps alors que pour la pente de 4%, les concentrations obtenues sont inférieures à celles obtenues pour l'épandage au printemps.



concentrations (µg/L)

A)

C	R
261	147

B)

7/C	7/R	4/C	4/R
43.7	35.4	13.3	21.6

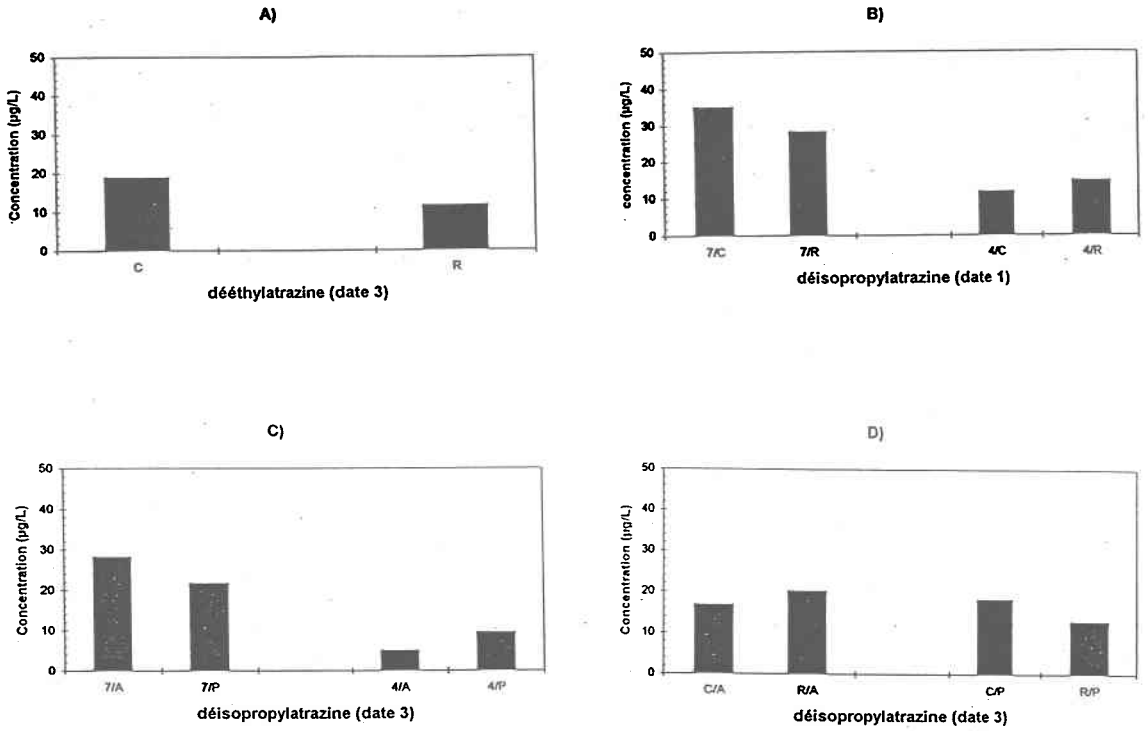
C)

7/A	7/P	4/A	4/P
23.1	16.9	4.8	14.1

D)

7/C	7/R	4/C	4/R
25.6	14.5	12.0	7.6

Figure B.1.c Impact des traitements sur les concentrations en composés dans l'eau ruisselée pour chaque date



concentrations (µg/L)

A)

C	R
18.8	11.5

B)

7/C	7/R	4/C	4/R
35.1	28.3	11.7	14.7

C)

7/A	7/P	4/A	4/P
28.1	21.6	4.9	9.4

D)

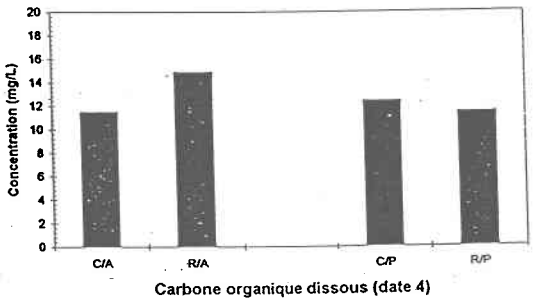
C/A	R/A	C/P	R/P
16.7	20.1	18.2	12.9

Figure B.1.d Impact des traitements sur les concentrations en composés dans l'eau ruisselée pour chaque date

L'interaction travail * saison semble également avoir un effet significatif (P = 0,0250) à cette date 3 (figure B.1.d, D). Le travail conventionnel donne des concentrations plus élevées que le chisel lorsque l'épandage de lisier est réalisé au printemps alors qu'il donne des concentrations plus faibles lorsque l'épandage est réalisé à l'automne.

Carbone organique dissous

L'interaction travail * saison semble avoir un effet significatif (P = 0,0254) lors de la date 4 (figure B.1.e). Le travail conventionnel donne des concentrations légèrement plus élevées que le chisel lorsque l'épandage de lisier est réalisé au printemps alors qu'il donne des concentrations plus faibles lorsque l'épandage est réalisée à l'automne.



concentrations (µg/L)

C/A	R/A	C/P	R/P
11.5	14.9	12.4	11.4

Figure B.1.e Impact des traitements sur les concentrations en composés dans l'eau ruisselée pour chaque date

B.2.1.2 Masses

Atrazine

Le travail semble avoir un effet significatif (P = 0,0236) à la date 1 (figure B.2.a, A). Le travail conventionnel donne des masses plus élevées que celles sous chisel.

L'interaction pente * saison a un effet significatif à la date 2 (P = 0,0076) (figure B.2.a, B). Pour la pente de 7%, l'épandage de lisier à l'automne donne des masses plus élevées que l'épandage au printemps alors que pour la pente de 4%, les masses obtenues sont inférieures (ou voisines) à celles obtenues pour l'épandage au printemps.

Le travail a un effet significatif pour la date 5 (P = 0,0052) (figure B.2.a, C). Le travail conventionnel donne des masses plus élevées que celles sous chisel.

Métolachlore

L'interaction pente * travail semble avoir un effet significatif (P = 0,0373) lors de la date 1 (figure B.2.a, D). Le travail conventionnel donne des masses plus élevées que le chisel pour la pente de 7%, alors que cette différence est moins importante pour la pente de 4%.

Le travail a un effet significatif à cette date 1 (P = 0,0074) (figure B.2.b, A). Le travail conventionnel donne des masses plus élevées que celles sous chisel.

L'interaction pente * saison a un effet significatif à la date 2 (P = 0,0182) (figure B.2.b, B). Pour la pente de 7%, l'épandage de lisier à l'automne donne des masses plus élevées que l'épandage au printemps alors que pour la pente de 4%, les masses obtenues sont inférieures (ou voisines) à celles obtenues pour l'épandage au printemps.

Le travail a un effet significatif à la date 5 (P = 0,0092) (figure B.2.b, C). Le travail conventionnel donne des masses plus élevées que celles obtenues sous chisel.

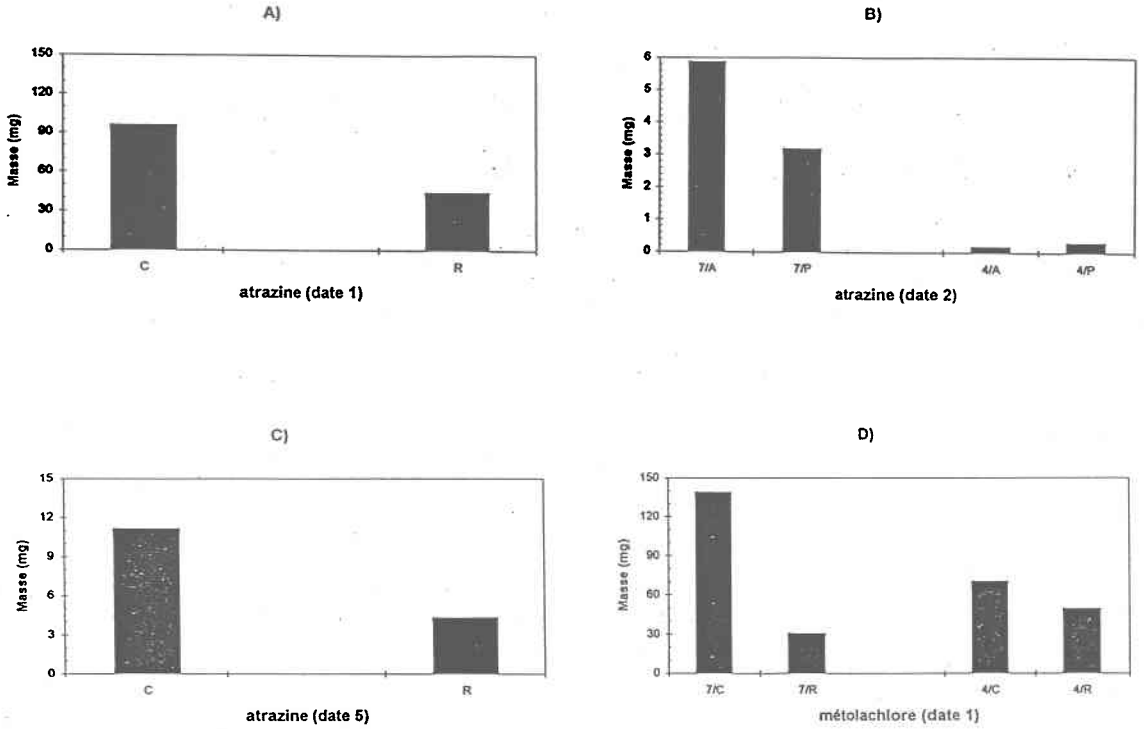
Dééthylatrazine

Le travail semble avoir un effet significatif (P = 0,0268) à la date 1 (figure B.2.b, D). Le travail conventionnel donne des masses plus élevées que celles sous chisel.

Le travail a un effet significatif (P = 0,0113) à la date 5 (figure B.2.c, A). Le travail conventionnel donne des masses plus élevées que celles sous chisel.

Déisopropylatrazine

L'interaction pente * travail semble avoir un effet significatif (P = 0,0368) lors de la date



masses (mg)

A)

C	R
96	44

B)

7/A	7/P	4/A	4/P
6	3	0.2	0.3

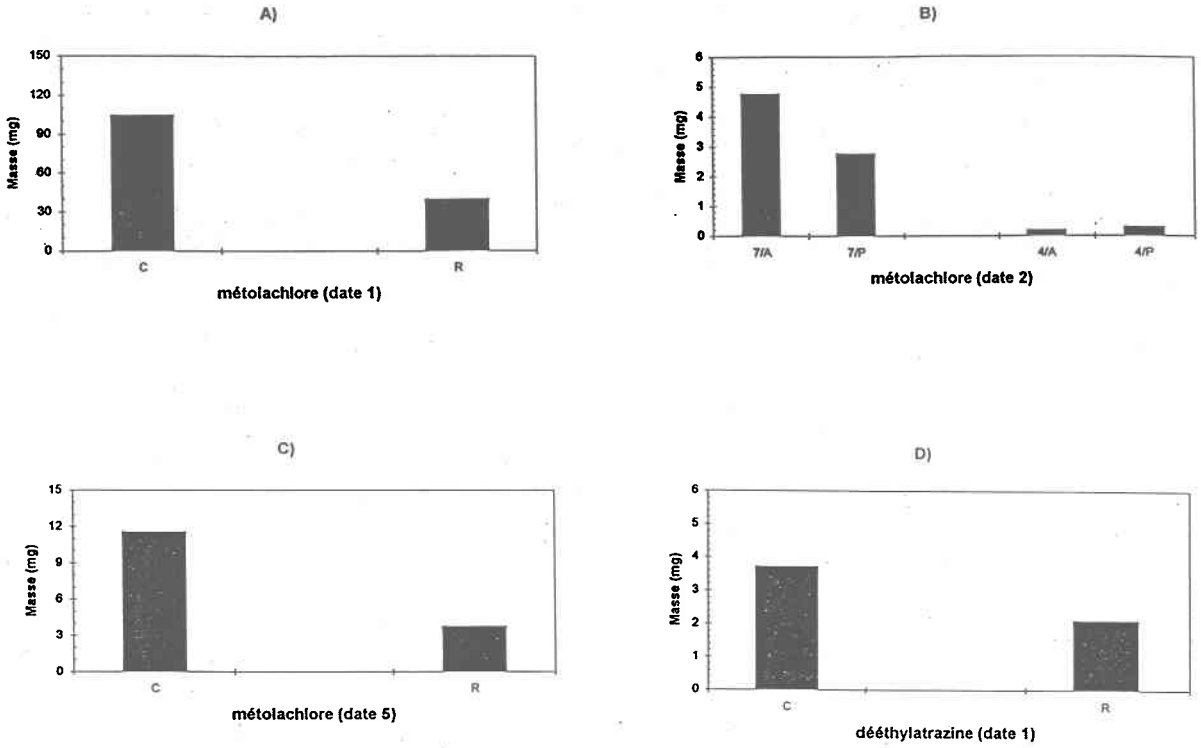
C)

C	R
11	4

D)

7/C	7/R	4/C	4/R
139	30	70	49

Figure B.2.a Impact des traitements sur les masses en composés dans l'eau ruisselée pour chaque date



masses (mg)

A)

C	R
105	40

B)

7/A	7/P	4/A	4/P
4.8	2.8	0.2	0.3

C)

C	R
12	4

D)

C	R
3.70	2.10

Figure B.2.b Impact des traitements sur les masses en composés dans l'eau ruisselée pour chaque date

1 (figure B.2.c, B). Le travail conventionnel donne des masses plus élevées que le chisel pour la pente de 7%, alors que cette différence est moins importante pour la pente de 4%. Le travail a un effet significatif à cette date 1 (P = 0,0012) (figure B.2.c, C): les masses sont plus élevées pour le travail conventionnel que celles sous chisel.

Carbone organique dissous

Aucune des variables indépendantes n'a eu d'effet significatif sur la masse de COD.

B.2.2 Analyse statistique de l'impact des traitements sur les concentrations moyennes

Le tableau B.6 montre les résultats de l'analyse de variance pour les concentrations moyennes. Les concentrations moyennes ont été calculées à partir des volumes d'eau et des masses d'herbicides cumulés dans le temps et sont utiles pour évaluer l'impact moyen des traitements. Les cellules en gras indiquent des effets significatifs à 5%. Pour stabiliser la variance et normaliser les résidus, nous avons utilisé le logarithme des valeurs pour le DIA. Pour chacun des effets significatifs observés, la figure B.3 illustre graphiquement le résultat de l'impact du traitement sur la concentration moyenne.

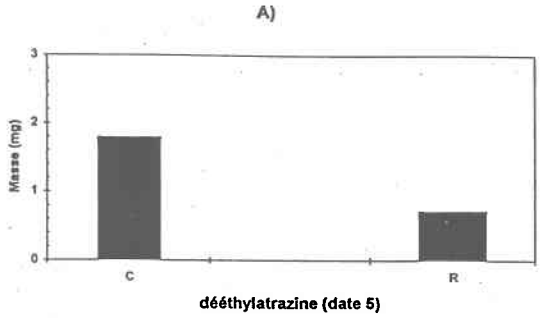
Concentrations moyennes en atrazine et en métolachlore

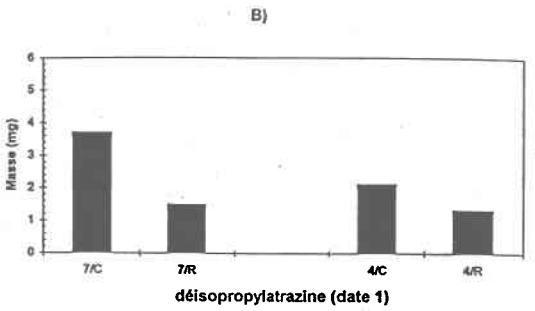
L'interaction pente * travail a un effet significatif sur la concentration moyenne en atrazine (P = 0,0264) (figure B.3, A). Pour la pente de 7%, le travail conventionnel donne des concentrations plus élevées que le chisel alors que pour la pente de 4%, les concentrations obtenues sont inférieures à celles obtenues pour le chisel.

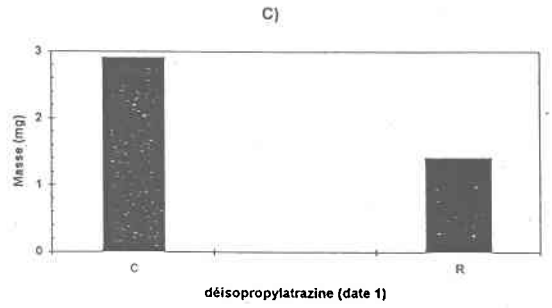
L'interaction pente * travail a un effet significatif sur la concentration moyenne en métolachlore (P = 0,0101) (figure B.3, B). Pour la pente de 7%, le travail conventionnel donne des concentrations plus élevées que le chisel alors que pour la pente de 4%, les concentrations obtenues sont inférieures (ou voisines) à celles obtenues pour le chisel.

Concentrations moyennes en dééthylatrazine et en déisopropylatrazine

Aucune des variables indépendantes n'a eu d'effet significatif sur la concentration moyenne en DEA et en DIA dans l'eau ruisselée.







masses (mg)

A)

C	R
1.78	0.71

C)

C	R
2.91	1.41

B)

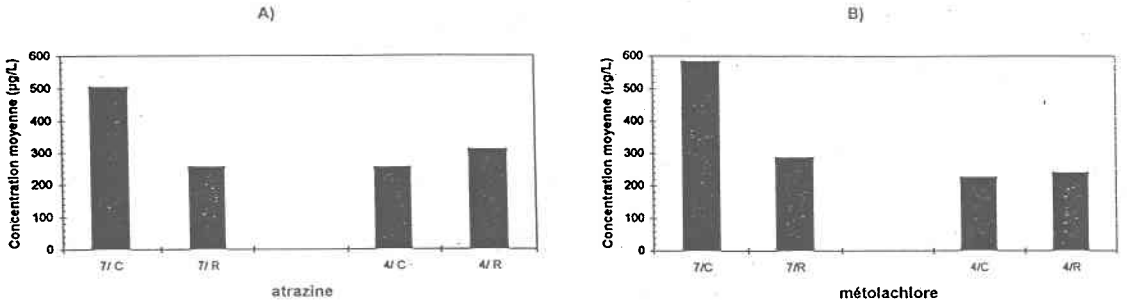
7/C	7/R	4/C	4/R
3.69	1.49	2.12	1.32

Figure B.2.c Impact des traitements sur les masses en composés dans l'eau ruisselée pour chaque date

Tableau B.6 Résultats de l'analyse de variance pour les concentrations moyennes

Variable	DIA (log)	DEA	ATR	MET
Travail (T)	0.8835	0.7099	0.1137	*0.0153*
Saison (S)	0.3667	0.7418	0.9532	0.5757
T*S	0.4842	0.6668	0.4937	0.3614
Pente(P)*T	0.7063	0.2242	*0.0264*	*0.0101*
P*S	0.0650	0.4653	0.7802	0.5732
P*T*S	0.7533	0.6824	0.3045	0.2376

Note: Les effets significatifs ($P \leq 0.05$) sont indiqués par les cellules grisées



concentrations (µg/L)

A)

7/C	7/R	4/C	4/R
504	255	254	310

B)

7/C	7/R	4/C	4/R
585	287	227	241

Figure B.3 Impact des traitements sur les concentrations moyennes en composés dans l'eau ruisselée

B.2.3 Autres résultats

Cette section (tableau B.7 et figures B.4 et B.5) présente d'une part, les données ayant servi à la construction des figures 4.11 à 4.13 du chapitre 4 et d'autre part, les figures permettant une évaluation qualitative de l'impact de la pente sur l'exportation des herbicides et du COD.

Tableau B.7 Impact des différentes combinaisons de pratiques agricoles sur les concentrations et les masses exportées d'herbicides

a. pente * travail (concentrations en composés-parents en µg/L) - Figure 4.11

ATRAZINE

	5	7	12	20	28
7/C	1038	465	338	189	119
7/R	456	340	183	125	104
4/C	373	35	229	98	59
4/R	547	28	116	70	61

MÉTOLACHLORE

	5	7	12	20	28
7/C	1285	400	345	127	124
7/R	558	270	174	98	109
4/C	337	36	177	51	56
4/R	428	28	74	40	44

b. travail (masses en composés-parents en mg) - Figure 4.12

ATRAZINE

	5	7	12	20	28
C	96	3	11	2	11
R	44	2	3	1	4

MÉTOLACHLORE

	5	7	12	20	28
C	105	2	11	1	12
R	40	2	3	1	4

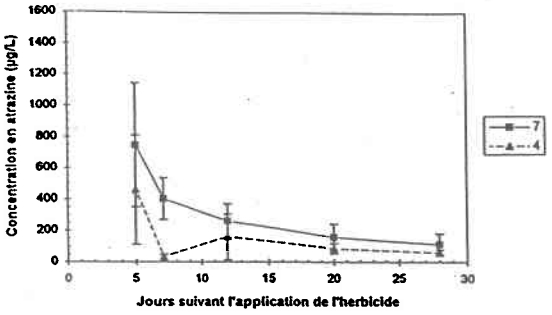
c. travail (masses en sous-produits de l'atrazine en mg) - Figure 4.13

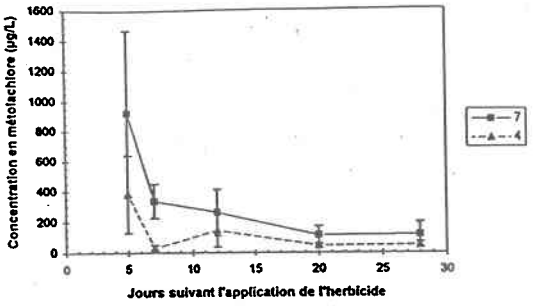
DÉÉTHYLATRAZINE

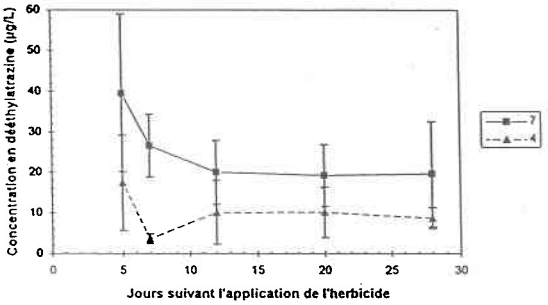
	5	7	12	20	28
C	3.70	0.18	0.76	0.23	1.78
R	2.10	0.15	0.21	0.16	0.71

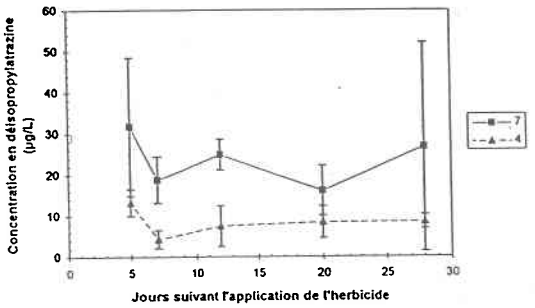
DÉISOPROPYLATRAZINE

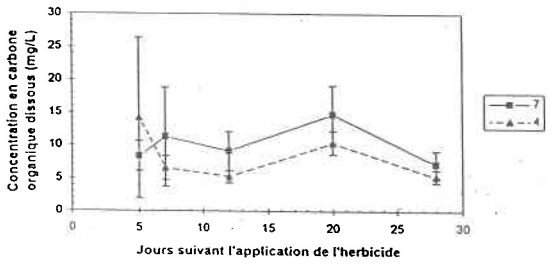
	5	7	12	20	28
C	2.91	0.11	0.70	0.19	1.75
R	1.41	0.13	0.33	0.14	1.05











Concentrations moyennes (µg/L)

ATRAZINE

	Jours				
	5	7	12	20	28
7%	747	402	260	157	112
4%	460	31	158	84	60

MÉTOLACHLORE

	Jours				
	5	7	12	20	28
7%	921	335	260	112	117
4%	383	32	143	46	50

DÉÉTHYLATRAZINE

	5	7	12	20	28
7%	39.5	26.6	20.0	19.2	19.6
4%	17.4	3.6	10.1	10.1	8.7

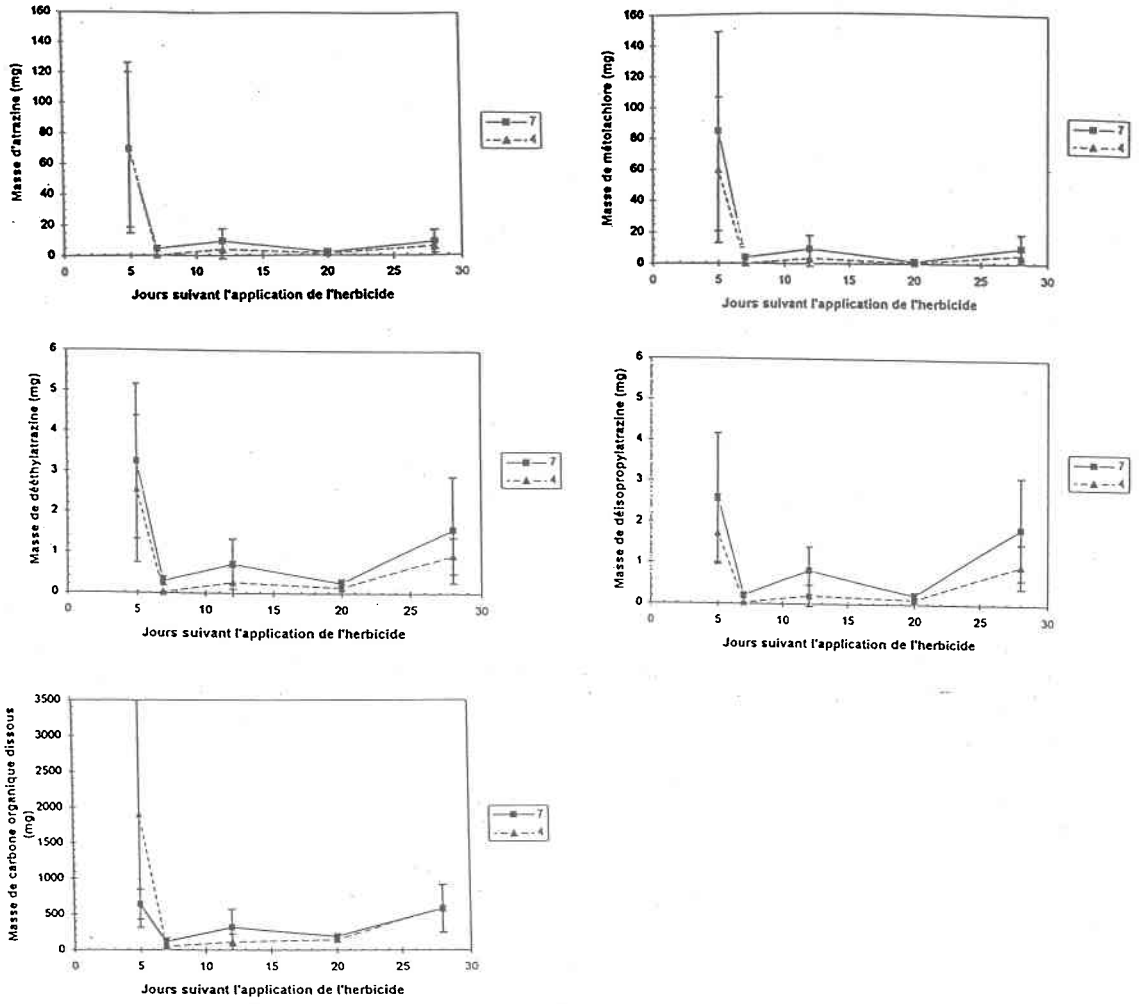
DÉISOPROPYLATRAZINE

	5	7	12	20	28
7%	31.7	18.8	24.9	16.1	26.7
4%	13.2	4.3	7.5	8.4	8.5

COD

	5	7	12	20	28
7%	8.3	11.3	9.1	14.7	7.1
4%	14.1	6.5	5.2	10.3	5.3

Figure B.4 Représentation de l'impact de la pente (pour analyse qualitative) sur les concentrations en composés herbicides et en carbone organique dissous dans l'eau ruisselée



Masses moyennes (mg)

ATRAZINE

	Jours				
	5	7	12	20	28
7%	69	4.5	9.4	2.0	9.2
4%	71	0.2	4.2	1.2	6.3

MÉTOLACHLORE

	Jours				
	5	7	12	20	28
7%	85	3.8	9.5	1.5	9.8
4%	60	0.2	3.4	0.6	5.5

DÉÉTHYLATRAZINE

	5	7	12	20	28
7%	3.25	0.30	0.71	0.25	1.57
4%	2.56	0.03	0.26	0.14	0.92

DÉISOPROPYLATRAZINE

	5	7	12	20	28
7%	2.59	0.21	0.82	0.21	1.85
4%	1.72	0.03	0.20	0.12	0.94

COD

	5	7	12	20	28
7%	639	115	313	189	584
4%	1902	49	113	142	578

Figure B.5 Représentation de l'impact de la pente (pour analyse qualitative) sur les masses exportées en composés herbicides et en carbone organique dissous dans l'eau ruisselée