

ÉTUDE D'UN BASSIN DE RÉTENTION EN MILIEU AGRICOLE POUR CAPTER LES POLLUANTS DES EAUX DE SURFACE

Par

Marimoutou Maëva Marie-Josée

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maître ès Sciences (M.Sc.)
en sciences de la terre

Jury d'évaluation

Président du jury et Examineur interne	Langlois, Valérie Centre Eau, Terre, Environnement, INRS
Examineur externe	Dorais, Martine Université Laval
Examineur interne	Langlois, Valérie Centre Eau, Terre, Environnement, INRS
Directeur de recherche	Laurion, Isabelle Centre Eau, Terre, Environnement, INRS
Codirecteur de recherche	Gruyer, Nicolas CEAEQ, MDDELCC
Codirectrice de recherche	Maranger, Roxanne UQAM

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de ma maîtrise et qui m'ont aidées lors de la rédaction de ce mémoire.

Je voudrais dans un premier temps remercier l'Institut national de la recherche scientifique (INRS) de m'avoir accepté et accueilli dans leur établissement et au service du secrétariat qui m'a suivi tout au long de l'année pour l'ensemble des démarches administratives.

Je tiens également à remercier le plan d'action Saint-Laurent et le Groupe de recherche interuniversitaire en limnologie et en environnement aquatique (GRIL) pour leur support financier sans lequel ce projet n'aurait pu être réalisé.

Je remercie l'ensemble des membres de mon jury d'évaluation de mon mémoire et plus particulièrement à mon examinatrice interne Mme Valérie Langlois et externe Mme Martine Dorais d'avoir accepté de faire parti du jury, d'avoir donné de leur temps et pour les conseils. Je remercie également Mme Isabelle Lavoie, qui a été mon examinatrice interne pour le devis de recherche, pour son temps et ses conseils.

Je remercie ma directrice de maîtrise, Mme Isabelle Laurion, de m'avoir prise en tant qu'étudiante au sein de son équipe à l'INRS. Et de ses conseils et son expertise tout au long de mon projet et lors de la révision de mon mémoire.

Je remercie également Mme Roxanne Maranger, en tant que co-directrice pour ses conseils et sa révision de mon mémoire.

Le projet étant en collaboration avec le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ) du Ministère du développement durable et de l'environnement et lutte contre les changements climatiques (MDDELCC), je tiens à remercier Mr Louis Martel, Directeur Général du CEAEQ de m'avoir accueilli au sein de son organisation.

Je remercie également la division écotoxicologie du CEAEQ d'avoir été présent lors de mes questionnements et pour l'ambiance de travail.

Je tiens à remercier également Mme Éloïse Veilleux, biologiste au sein du CEAEQ, pour son accueil et son temps. Ainsi que son soutien et ses conseils dans la réalisation de mon projet.

Je tiens à remercier l'ensemble des techniciens de laboratoire de la divisions biologie et microbiologie au sein du CEAEQ pour leur temps, leurs formations et leurs conseils.

Et plus particulièrement je tiens à remercier Mme Karine M-Cloutier, technicienne de laboratoire au sein du CEAEQ, avec qui j'ai réalisé la première année de mon projet. Son temps, ses conseils, son écoute m'ont permis de me former, de m'imprégner et maîtriser le projet et la partie terrain et manipulation au laboratoire. Et dans un second temps Mme Valérie Godbout, technicienne de laboratoire qui lors de la seconde année m'a accompagnée sur le terrain.

Par la même occasion, je souhaite remercier Mr Georges Thériault et Mme Nadia Goussard d'Agriculture et Agroalimentaire Canada (AAC) de m'avoir emmené sur le terrain durant les deux années et de leur assistance.

Je remercie également ma stagiaire Hélène Lirot pour son travail de qualité sur l'évaluation de la toxicité des sédiments du bassin.

Je tiens à remercier mon compagnon de son soutien et de son aide dans le quotidien lors de ma rédaction.

Je remercie Laura Bagelle pour son aide dans la compréhension de R et de la réalisation des graphes pour mon mémoire.

Je tiens à remercier Nishodi Indiketi, en tant que colocataire et collègue au CEAEQ, de son temps, ses conseils, de son soutien tout aussi bien dans le domaine professionnel que privé tous au long de cette maîtrise. Et je remercie également Sophie Costis ma deuxième colocataire qui m'a soutenue dans mon travail, et rendu ces deux années agréables.

Puis enfin je remercie mes parents qui ont permis que ce séjour de plus de deux ans se déroule pour le mieux. Et mon petit frère de m'avoir rendu visite.

Puis pour finir je tiens tout particulièrement à remercier mon co-directeur, Mr Nicolas Gruyer, Directeur des expertises et des études au CEAEQ de sa confiance et de m'avoir m'accueilli dans son équipe. Le partage de son expertise au quotidien m'a été précieux pour le bon déroulement de mon projet. Et de sa confiance qui m'a permis de m'accomplir totalement dans mes missions. Il fut d'une aide précieuse dans chaque étape de mon projet et de bon conseil.

RÉSUMÉ

Dans une ère où l'agriculture ne cesse de s'intensifier pour répondre à la demande d'une population en perpétuelle croissance, l'utilisation de fertilisants et de pesticides suit également cette tendance. Ces fertilisants, principalement composés d'azote et de phosphore, peuvent provoquer des bouleversements dans les écosystèmes aquatiques et détériorer la qualité de l'eau. Les pesticides, une fois retrouvés en milieu aquatique, peuvent pour leur part présenter des effets toxiques sur les organismes non ciblés. Ce projet de recherche visait à évaluer l'efficacité d'un bassin de rétention en milieu agricole à réduire l'apport de nutriments, de pesticides et de MES dans la rivière Nicolet, tributaire du lac St-Pierre qui se jette dans le fleuve St-Laurent. Les objectifs spécifiques étaient 1) d'évaluer la dynamique des contaminants dans l'eau et les sédiments du bassin en réponse aux précipitations, 2) d'évaluer la toxicité de l'eau du bassin sur le microcrustacé *Daphnia magna* et la microalgue *Raphidocelis subcapitata*, ainsi que la toxicité des sédiments sur l'amphipode *Hyalella azteca*, et 3) d'évaluer l'efficacité du bassin à réduire le phosphore total, l'azote total, la contamination fécale, la toxicité chez la microalgue *R. subcapitata*, les MES et les pesticides. Dans l'eau du bassin, les concentrations maximales des différents contaminants ont été observées un à deux mois après l'application de pesticides et d'engrais ainsi que pendant les mois de fortes pluies. Des effets toxiques n'ont été observés que dans l'eau du bassin chez la microalgue *R. subcapitata*, les MES semblant être le facteur influençant la toxicité. Par ailleurs, le bassin n'a pas été efficace pour réduire cette toxicité mais également la contamination fécale et les pesticides. Cependant, les MES, le phosphore total (PT) et l'azote totale (NT) ont été réduits respectivement par 67, 38 et 10% en 2018, et par 79, 53 et 37% en 2019. Enfin, les pourcentages d'élimination des nutriments étaient fortement sous-estimés lorsque le calcul de l'abattement était basé uniquement sur les concentrations. Lorsque calculés en fonction des charges, la réduction a atteint 100% pour les MES et 97% pour le PT et l'NT en 2019. Ainsi, les bassins de rétention semblent être une approche efficace pour réduire les fertilisants des rivières drainant des zones agricoles. Toutefois, les résultats indiquent que les bassins de rétention semblent inefficaces pour éliminer les pesticides contrairement aux milieux humides, mais que cette efficacité pourrait être sous-estimée étant donné que le calcul n'a pas pu se baser sur les charges.

Mots-clés : Bassin de rétention, contaminants agricoles, nutriments, pesticides, eaux de surface, lessivage, toxicité.

ABSTRACT

The use of fertilizers and pesticides is increasing as agriculture is intensifying, to meet the demand of a constantly growing population. Excessive transfer of nitrogen and phosphorus to aquatic ecosystems can cause a disruption in the ecological services they provide through a deterioration of water quality. Moreover, pesticides making their way to aquatic systems can have toxic effects on non-target organisms. The purpose of this research project is to evaluate the efficiency of an agricultural retention basin in reducing the supply of nutrients, pesticides and suspended solids (SS) to the Nicolet River, which is a tributary of Lake St. Pierre in the St. Lawrence. The specific objectives were 1- to study the behavior of pollutants in pond water and sediments and their response to precipitation, 2- to evaluate the toxicity of the pond water on the microcrustacean *Daphnia magna* and microalgae *Raphidocelis subcapitata*, as well as the toxicity of the pond sediment on the amphipod *Hyaella azteca*, and 3- to evaluate the removal of phosphorus, nitrogen, fecal contamination, toxicity for the algae, SS and pesticides by the pond. Peak concentrations of the various contaminants occurred 1 to 2 months after the application of pesticides and fertilizers, and during the months of highest rainfall. Toxic effects were only observed for the water on the microalgae *R. subcapitata*, with SS apparently influencing the toxicity. Moreover, the pond was not effective in removing this toxicity also for fecal contamination (X%) and pesticides. However, SS, total phosphorus (TP) and total nitrogen (TN) were respectively reduced by 67, 38 and 10% in 2018, and by 79, 53 and 37% in 2019. Finally, nutrient removal was underestimated when only concentrations were taken into account in the abatement calculation. When calculated using loads, removal reached 100% for the SS, and 97% for TP and TN. The use of retention ponds thus seems an efficient approach to reduce fertilizers in rivers draining agriculture areas. However, the results indicate that retention ponds appear to be ineffective in removing pesticides in contrast to wetlands, but that this effectiveness may be underestimated since the calculation could not be based on loads.

Keywords: Retention ponds, agricultural contaminants, nutrients, pesticides, surface water, leaching, toxicité

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VI
TABLE DES MATIÈRES.....	VII
LISTE DES FIGURES	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	11
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	12
LIST OF ABBREVIATIONS	14
1 INTRODUCTION	15
1.1 LES CONTAMINANTS EN MILIEU AGRICOLE	16
1.1.1 <i>Les nutriments</i>	16
1.1.2 <i>La contamination fécale</i>	17
1.1.3 <i>Les matières en suspension</i>	17
1.1.4 <i>Les pesticides</i>	17
1.2 LA REGLEMENTATION.....	20
1.3 LES TRAITEMENTS POUR ELIMINER LES CONTAMINANTS	21
1.4 LES BASSINS DE RETENTION.....	22
1.4.1 <i>Le fonctionnement et la morphologie des bassins de rétention</i>	22
1.4.2 <i>Les processus physiques</i>	23
1.4.3 <i>Les processus biologiques</i>	23
1.4.4 <i>Les cycles biogéochimiques</i>	24
1.5 LA PERFORMANCE DES BASSINS DE RETENTION DE TYPE SURFACIQUE A FLUX HORIZONTAL DANS LE MILIEU AGRICOLE.....	26
1.6 OBJECTIFS ET HYPOTHESES.....	29
1.7 STRUCTURE DE LA THESE ET APPROCHE METHODOLOGIQUE.....	30
2 THE USE OF A RETENTION POND TO CAPTURE AGRICULTURAL CONTAMINANTS FROM SURFACE WATERS	31
2.1 INTRODUCTION.....	33
2.2 METHODS	35
2.2.1 <i>Site description</i>	35
2.2.2 <i>Sampling procedure</i>	36
2.2.3 <i>Chemical analyses</i>	37
2.2.4 <i>Microbiology and phytoplankton biomass</i>	37
2.2.5 <i>Ecotoxicology tests</i>	38

2.2.6	<i>Removal efficiency calculation</i>	38
2.2.7	<i>Statistical analyses</i>	39
2.3	RESULTS	40
2.3.1	<i>Precipitation regime</i>	40
2.3.2	<i>Nutrients and trophic status</i>	40
2.3.3	<i>Suspended solids</i>	43
2.3.4	<i>Escherichia coli abundance</i>	43
2.3.5	<i>Pesticides in pond water</i>	44
2.3.6	<i>Pesticides in sediments</i>	49
2.3.7	<i>Ecotoxicology tests</i>	50
2.3.8	<i>Removal efficiency of contaminants</i>	51
2.4	DISCUSSION	53
2.4.1	<i>The behavior of classic contaminants</i>	54
2.4.2	<i>The behavior of pesticides</i>	55
2.4.3	<i>The toxicity of pond water and sediments</i>	59
2.4.4	<i>The removal of contaminants by the retention pond</i>	61
2.5	CONCLUSIONS	64
3	DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSIONS	65
3.1	LE COMPORTEMENT DES CONTAMINANTS DANS L'EAU ET LES SÉDIMENTS DU BASSIN DE RÉTENTION	65
3.2	LA TOXICITÉ DE L'EAU ET DES SÉDIMENTS DU BASSIN DE RÉTENTION	67
3.3	L'EFFICACITÉ DU BASSIN DE RÉTENTION À DIMINUER LES CONTAMINANTS ET RECOMMANDATIONS	69
3.4	RETOUR SUR LES HYPOTHESES DU PROJET ET RECOMMANDATIONS	71
4	ANNEXE I- TABLEAU DE CORRÉLATION ENTRE LES CONTAMINANTS ET LES PRÉCIPITATIONS	73
5	ANNEXE II- DATES D'ÉCHANTILLONNAGE SUR LE TERRAIN	74
6	ANNEXE III- LES ÉMISSIONS DE GAZ À EFFET DE SERRE PAR UN BASSIN DE RÉTENTION EN MILIEU AGRICOLE	75
6.1	INTRODUCTION	75
6.2	MATÉRIELS ET MÉTHODES	75
6.3	RÉSULTATS ET DISCUSSION	76
6.4	CONCLUSION	78

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1. SCHEMATISATION DU CYCLE DE CARBONE DANS UNE ZONE HUMIDE, MODIFIEE D'APRES LAMOUILLE-HEBERT & HUCHON (2015).	24
FIGURE 2. SCHEMATISATION DU CYCLE DE L'AZOTE DANS UNE ZONE HUMIDE MODIFIEE D'APRES LAMOUILLE-HEBERT & HUCHON (2015).	25
FIGURE 3. SCHEMATISATION DU CYCLE DU PHOSPHORE DANS UNE ZONE HUMIDE (DORIOZ & LETENNEUR, 2013).	26
FIGURE 4. A) CUMULATIVE PRECIPITATIONS OVER THE OPEN-WATER SEASON, AND B) MONTHLY PRECIPITATIONS (BETWEEN EACH FIELD TRIP) IN 2018 AND 2019.....	40
FIGURE 5. TEMPORAL EVOLUTION OF TOTAL NITROGEN CONCENTRATION (TN) IN POND WATER (A) AND SEDIMENTS (B) ON BOTH YEARS. THE DOTTED LINE REPRESENTS THE CRITERION SET AT 1 MG.L ⁻¹ , CONSIDERED AS REPRESENTATIVE OF OVER FERTILIZED WATERSHEDS IN QUEBEC (MDDELCC, 2017).	41
FIGURE 6. TEMPORAL EVOLUTION OF TOTAL PHOSPHORUS CONCENTRATIONS (TP) IN POND WATER (A) AND SEDIMENTS (B) ON BOTH YEARS. THE DOTTED LINE REPRESENTS THE CHRONIC CRITERION FOR THE PROTECTION OF AQUATIC LIFE SET AT 30 µG L ⁻¹	42
FIGURE 7. TEMPORAL EVOLUTION IN THE CONCENTRATION OF THE TOTAL SUSPENDED SOLIDS (TSS) IN POND WATER ON BOTH YEARS. THE DOTTED LINE REPRESENTS THE CRITERION OF A SATISFYING WATER QUALITY FOR THE PROTECTION OF AQUATIC LIFE SET AT 13 MG L ⁻¹	43
FIGURE 8. EVOLUTION OF THE NUMBER OF <i>E. COLI</i> COLONIES (REPRESENTED BY LOG10) IN POND WATER (A) AND SEDIMENTS (B) ON BOTH YEARS.	44
FIGURE 9. TEMPORAL EVOLUTION OF GLYPHOSATE (GLY) AND ITS BY-PRODUCT AMINOMETHYLPHOSPHONIC ACID (AA) (µG.L ¹) IN POND WATER IN 2018 (A) AND 2019 (B).	45
FIGURE 10. TEMPORAL EVOLUTION OF ATRAZINE (ATR) AND ITS BY-PRODUCT DESETHYL-ATRAZINE (DA) (µG.L ⁻¹) IN POND WATER IN 2018 (A) AND 2019 (B).	46
FIGURE 11. TEMPORAL EVOLUTION OF METOLACHLOR (MET) AND MESOTRIONE (MEN) HERBICIDES (µG.L ⁻¹) IN POND WATER IN 2018 (A) AND 2019 (B).....	47
FIGURE 12 TEMPORAL EVOLUTION OF THIAMETHOXAME (THM) AND CHLORANTRANILIPOLE (CHL) INSECTICIDES (NG.L ⁻¹) IN POND WATER IN 2018 (A) AND 2019 (B). THE DOTTED LINE REPRESENTS THE CHRONIC CRITERION FOR THE PROTECTION OF AQUATIC LIFE SET AT 8 NG.L ⁻¹ FOR THM.	48
FIGURE 13. TEMPORAL EVOLUTION OF CYANTRANILIPOLE (CYA) AND CLOTIANIDIN (CLO) INSECTICIDES (NG.L ⁻¹) IN POND WATER IN 2019.	49
FIGURE 14. TEMPORAL EVOLUTION OF GLYPHOSATE (GLY) AND ITS BY-PRODUCT AA (µG.L ⁻¹) IN POND SEDIMENT IN 2018 (A) AND 2019 (B).	50
FIGURE 15. TEMPORAL EVOLUTION OF POND WATER TOXICITY ON THE MICROALGAE <i>R. SUBCAPITATA</i> IN 2018 AND 2019, WHERE CTU MEANS CHRONIC TOXICITY UNIT. THE DOTTED LINE REPRESENTS THE CRITERION OF 1 CTU, WHICH MEANS CHRONIC EFFECTS BY THE PESTICIDE MIXTURE EXPRESSED AS A GROWTH INHIBITION.	51
FIGURE 16. ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS DU CO ₂ (µM) DANS LE BASSIN PAR COMPARAISON AVEC LA MOYENNE DES CONCENTRATIONS EN EQUILIBRE AVEC L'ATMOSPHERE A CHAQUE SORTIE MENSUELLE EN 2018 ET EN 2019.....	76

FIGURE 17 ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS DU CH ₄ (μM) DANS LE BASSIN ET LA MOYENNE EN EQUILIBRE AVEC L'ATMOSPHERE A CHAQUE SORTIE MENSUELLE EN 2018 ET EN 2019.	77
FIGURE 18 ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS DU N ₂ O (μM) DANS LE BASSIN ET LA MOYENNE EN EQUILIBRE AVEC L'ATMOSPHERE A CHAQUE SORTIE MENSUELLE EN 2018 ET EN 2019.	78

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1. LES EFFETS DES PRINCIPAUX PESTICIDES SUR L'ENVIRONNEMENT SELON LEUR TYPE ET LEUR FONCTIONNEMENT.....	19
TABLEAU 2. LES SEUILS ENVIRONNEMENTAUX APPLICABLES AUX EAUX AGRICOLES POUR LES SOLIDES EN SUSPENSION, LE PHOSPHORE TOTAL ET L'AZOTE AMMONIACAL.....	20
TABLEAU 3. LES DIFFERENTES METHODES DE TRAITEMENT PERMETTANT DE REDUIRE LES CONTAMINANTS DANS LES COURS D'EAU, AVEC LEURS AVANTAGES ET INCONVENIENTS.....	21
TABLE 4. CALENDAR OF AGRICULTURAL PRACTICES ON 2018 AND 2019 AS PROVIDED BY THE FARMER.....	35
TABLE 5. AVERAGE AND STANDARDS DEVIATIONS OF THE DIFFERENT FORMS OF PHOSPHORUS ($\mu\text{G.L}^{-1}$) AND NITROGEN (MG.L^{-1}) IN THE POND WATER ON BOTH YEARS.....	42
TABLE 6. AVERAGE AND STANDARD DEVIATION VALUES OF TOXICITY ALGAE (CTU), FECAL CONTAMINATION (LOG E.COLI (CFU/100ML)), HERBICIDES ($\mu\text{G.L}^{-1}$), INSECTICIDES (NG.L^{-1}) IN THE INFLOW (IN) AND OUTFLOW (OUT) AND REMOVAL EFFICIENCIES (RE %) OF THE RETENTION POND IN 2018.....	52
TABLE 7. AVERAGE AND STANDARD DEVIATION VALUES OF TOXICITY ALGAE (CTU), FECAL CONTAMINATION (LOG E.COLI (CFU/100ML)), HERBICIDES ($\mu\text{G.L}^{-1}$), INSECTICIDES (NG.L^{-1}) IN THE INFLOW (IN) AND OUTFLOW (OUT) AND REMOVAL EFFICIENCIES (RE %) OF THE RETENTION POND IN 2019.....	52
TABLE 8. AVERAGE AND STANDARD DEVIATION VALUES OF TOTAL PHOSPHORUS (TP) ($\mu\text{G.L}^{-1}$), TOTAL NITROGEN (TN) (MG.L^{-1}), TOTAL SUSPENDED SOLIDS (TSS) (MG.L^{-1}) IN THE INFLOW (IN) AND OUTFLOW (OUT) AND REMOVAL EFFICIENCIES (RE %) BASED ON CONCENTRATION (1) AND LOAD (2) OF THE RETENTION POND.....	53
TABLE 9. PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS OF THE HERBICIDES DETECTED IN THE RETENTION POND.....	57
TABLE 10. PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS OF THE HERBICIDES DETECTED IN THE RETENTION POND.....	58
TABLE 11. SUMMARY OF DIFFERENT ENDPOINTS OF TOXICITY FOR DIFFERENT PESTICIDES OBTAINED IN THE LITERATURE.....	61
TABLE 12. SPEARMAN CORRELATION TABLE PRESENTING SIGNIFICANT RELATIONSHIPS ($P < 0.05$) BETWEEN THE SEASONAL CUMULATIVE PRECIPITATION AND THE NUTRIENTS OR PESTICIDES, COMBINING DATA SETS OF BOTH YEARS.....	73
TABLE 13. DATE OF THE FIELD TRIP FOR BOTH SEASONS 2018 AND 2019.....	74

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AMPA : acide aminométhylphosphonique

ATR : atrazine

SFH : surfaciques à flux horizontal

CEAEQ : centre d'expertise en analyse environnementale du Québec

CHL : clorantraniliprole

CL50 : concentration d'une substance qui cause 50 % de mortalité dans la population testée

CL25 : concentration d'une substance qui inhibe 25 % de la population testée

CLO : clotianidine

CVAC : critère de vie aquatique chronique

CYA : cyantraniliprole

D.magna : *Daphnia magna*

DEA : diéthyl-atrazine

GLY : glyphosate

H.azteca : *Hyalella azteca*

IMI : imidaclopride

INRS : institut national de la recherche scientifique

Koc : coefficient de sorption

Kow : coefficient de partage octanol/ eau

MDDELCC : ministère du développement durable et de l'environnement et lutte contre les changements climatiques

MEN : mésotrione

MES : matières en suspension

MET : métolachlore

N : azote

NT : azote total

P : phosphore

PT : phosphore total

R. subcapitata : *Raphidocelis subcapitata*

S-MET : S-métolachlore

THM : thiaméthoxame

UFC : unité formée de colonie

UTC : unité toxique chronique

LIST OF ABBREVIATIONS

AA: aminomethylphosphonic acid

CCPA: chronic criterion for the protection of aquatic life

CFu: colony-forming unit

CL₂₅: concentration causing for a 25% reduction in population

CL₅₀: concentration causing for a 50% mortality in population

CLO: clotianidin

DA: desethyl-atrazine

EC₅₀: effective concentration for a 50% reduction in population

IN: inflow

Koc: organic carbon coefficient

Kow: octanol-water partition coefficient

LC₅₀: lethal concentration for 50 % of population

MEN: mesotrione

MET: metolachlor

out: outflow

RE %: removal efficiency

SS: suspended solids

THM: thiamethoxam

TN: total nitrogen

TP: total phosphorus

TSS: total suspended solids

TCu: toxic chronic unit

1 INTRODUCTION

L'eau est une de nos ressources les plus précieuses sur la planète, essentielle à toutes formes de vie, c'est pourquoi la préservation de sa qualité est primordiale. Dix pour cent du territoire du Québec est recouvert d'eau douce; à lui seul il possède 3% des réserves en eau douce renouvelable de la planète (MELCC, 2009). Hormis les catastrophes naturelles, l'Homme et ses activités sont les principaux responsables de la pollution de l'eau.

Le plus gros consommateur d'eau douce est le secteur de l'agriculture, qui utilise plus de 70% de l'eau consommée dans le monde (OMPE, 2019). Nous sommes dans une ère où l'agriculture s'intensifie et doit répondre à une demande de plus en plus importante. D'après l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, la production agricole annuelle prévoit passer de 8,4 milliards de tonnes actuellement à près de 13,5 milliards de tonnes pour répondre une à une population qui devrait atteindre 10 milliards de personnes en 2050 (ONUAA, 2020). Le défi pour le secteur de l'agriculture est d'augmenter sa production tout en développant une meilleure gestion et préservation de l'eau (CEPII, 2017). Cette intensification de l'agriculture s'accompagne d'une utilisation plus importante de fertilisants pour accélérer la croissance des plantes (Kuno *et al.*, 2018).

Ces fertilisants sont pour la plupart principalement composés d'azote (N) et de phosphore (P) (Asmala *et al.*, 2011). Utilisés en grandes quantités, les fertilisants sont retrouvés dans les eaux de lessivage lors de l'évacuation de l'eau en excès sur le sol en périodes de pluies ou encore lors de la fonte des neiges (Fisher & Acreman, 2004). Ces eaux vont ensuite rejoindre le milieu récepteur naturel (ruisseaux, rivières, lacs), où les fertilisants peuvent provoquer des bouleversements dans les écosystèmes aquatiques et détériorer la qualité de l'eau (Teklu *et al.*, 2018). Les fertilisants ne sont pas la seule source de pollution en eaux douces, on retrouve également des pesticides et des matières en suspension (MES) en zone agricole (Gangbazo *et al.*, 2002; Giroux, 2019).

La majorité des cours d'eau traversant le territoire québécois à vocation agricole sont considérés dégradés, dû aux trop grandes concentrations estivales de phosphore, d'azote, de pesticides et de MES (Giroux, 2019; Patoine, 2017). Dans un rapport faisant le bilan des charges à l'embouchure des rivières du Québec de 2009 à 2012 (Patoine, 2017), environ 3 800 tonnes de phosphore, 63 000 tonnes d'azote et plus de 2 millions de tonnes de MES y transitent annuellement. Sur 59 stations échantillonnées en milieu agricole, 40 dépassaient le critère de

qualité de l'eau fixé à $30 \mu\text{g P L}^{-1}$ permettant de limiter la croissance excessive des algues et des plantes aquatiques dans les rivières (MDDEFP, 2013).

Giroux *et al.*, (2019) ont suivi les pesticides de 2015 à 2017 dans les rivières Huron, Saint-Régis, Saint-Zépirin et Chibouet au Québec. Ces deux dernières rivières se déversent dans le lac Saint-Pierre, considéré comme une réserve mondiale de la biosphère par l'UNESCO et situé dans un milieu agricole dominé par le maïs et le soya (MDDEFP, 2013). Au cours des trois années de l'étude, trois herbicides couramment utilisés, l'atrazine (ATR), le glyphosate (GLY) et le S-métalochlore (S-MET), ont été détectés dans 100% des échantillons. Le mésotrione (MEN) pour sa part a été détecté dans 58% des échantillons. Pour ce qui est des insecticides, le thiaméthoxame (THM) a été détecté dans 98% des cas et la clotianidine (CLO) dans 91% des cas, et ainsi 90% des échantillons dépassaient le critère chronique pour la vie aquatique (MDDELCC, 2017). Le chlorantranilipole (CHL) a également été détecté dans 76% des échantillons. Enfin, un fongicide, l'axozystrobine, a été détecté dans 16% des échantillons. Cette étude souligne donc l'omniprésence des pesticides dans les rivières du Québec drainant les zones d'agriculture.

1.1 Les contaminants en milieu agricole

1.1.1 Les nutriments

Éléments indispensables pour la croissance des plantes, ils sont apportés aux champs sous forme de fumier ou d'engrais chimiques et contiennent principalement de grandes quantités de P et d'N (MDDEFP, 2012). Les moyens de transport du phosphore dans les eaux de surface sont le ruissellement et l'érosion du sol, tous deux dépendant des précipitations (Gangbazo *et al.*, 2002). Le ruissellement transporte généralement le phosphore sous forme dissoute suite au lessivage des sols, alors que le phosphore particulaire est apporté lors de l'érosion de sols en excès de phosphore (DeBusk *et al.*, 2004). Pour le cas de l'azote, le ruissellement est le principal moyen de transport et il est surtout retrouvé sous forme d'azote organique en milieu agricole (Kadlec & Wallace, 2009b; Wang *et al.*, 2017). Ces apports de nutriments dans les milieux récepteurs peuvent contribuer au phénomène d'eutrophisation et stimuler la croissance des algues et des plantes aquatiques (Asmala *et al.*, 2011). Cette croissance a pour conséquence de diminuer la quantité d'oxygène suite à la sénescence des plantes et à la consommation microbienne de cette biomasse, et de diminuer la disponibilité en lumière dans les écosystèmes aquatiques (Teklu *et al.*, 2018). Le principal mécanisme menant à une réduction du phosphore

dans la colonne d'eau est la sédimentation (Dunne *et al.*, 2005). Dans le cas de l'azote, les processus de dégradation incluent la sédimentation, l'adsorption, l'assimilation par les bactéries et les plantes, et la nitrification (Kadlec & Wallace, 2009b).

1.1.2 La contamination fécale

Dans le domaine agricole, les déjections d'animaux est la principale source de contamination bactériologique des eaux (MDDEFP, 2013). Elle est causée principalement par l'épandage de fumier dans les champs, mais peut être également due à des déjections directes ou encore à des systèmes défaillants d'entreposage de lisier et de fumier (Martinez-Guerra *et al.*, 2015; Schreiber *et al.*, 2015). Le transport entre le champ et le milieu récepteur est surtout causé par le ruissellement de surface (Kadlec & Wallace, 2009b). Dans les lisiers de bovins laitiers, de moutons et de volailles, les concentrations de coliformes fécaux vont de 100 000 à 50 000 000 unités formées de colonies par 100 mL d'eau (UFC/100 mL) (MDDEFP, 2013). Dans les eaux de ruissellement et les drains souterrains pour des terres fertilisées au lisier, les concentrations vont de 100 à 1 000 000 UFC/100 mL (MDDEFP, 2013). Par comparaison, les eaux de ruissellement dont la source est naturelle montrent des concentrations inférieures à 20 UFC/100 mL (MDDEFP, 2013). Dans le cas de la bactérie coliforme *Escherichia coli*, sa durée de vie hors de l'hôte est 30 jours dans l'eau et de 50 jours dans les sédiments (Kadlec & Wallace, 2009b). Les populations de *E. coli* ne peuvent toutefois pas croître hors de l'hôte, les conditions environnementales leur étant défavorables (température, matière organique et nutriments beaucoup trop faibles).

1.1.3 Les matières en suspension

Les MES rejoignent les cours d'eau à la suite de l'érosion et du ruissellement de l'eau lors des événements de pluies (Gangbazo *et al.*, 2002). Lorsqu'elles se trouvent en grande quantité, le milieu devient trouble, la turbidité augmente et la luminosité diminue (MDDELCC, 2017). La turbidité limite la croissance des plantes aquatiques et favorise plutôt la prolifération des microalgues planctoniques (plus compétitives dans un contexte de limitation en lumière), ainsi qu'une réduction de la visibilité pour les poissons (Kadlec & Wallace, 2009b). La sédimentation est le principal mécanisme responsable de la diminution des MES dans la colonne d'eau.

1.1.4 Les pesticides

Les agriculteurs y ont recours pour éliminer ou diminuer les effets d'un organisme nuisible ou indésirable. Ils peuvent être classifiés selon leur mode d'action et leur organisme cible (Mojiri *et*

al., 2020). Trois grandes catégories sont retrouvées selon leur usage : les herbicides, les insecticides et les fongicides. L'application d'herbicides permet de contrôler les mauvaises herbes, et leur mode d'action principal est l'inhibition de la photosynthèse. Ils peuvent être utilisés sous différentes formes : granulaire, liquide ou par fumigation (Harrington & Ghanizadeh, 2017). Les plus connus sont le GLY, l'ATR, le 2,4-dichlorophénoxyacétique et le S-MET. Les insecticides sont utilisés pour la lutte contre les insectes indésirables sur le champ. Les grands groupes d'insecticides, comprenant les carbamates, les organophosphates et les néonicotinoïdes, agissent principalement sur la perturbation des fonctions du système nerveux des insectes (Anderson *et al.*, 2015). Ils peuvent être utilisés directement sur le champ ou dans les enrobages des graines (CEAEQ, 2020). Les fongicides permettent de lutter contre les champignons; ils sont utilisés à titre préventif ou curatif (Baibakova *et al.*, 2019), sous forme de poudre ou liquide. Le transport des pesticides vers les eaux de surfaces se fait par ruissellement, érosion, lessivage, par la dérive des pulvérisations et par le drainage souterrain (Auchope, 1978; Giroux, 2004; Mojiri *et al.*, 2020; Reichenberger *et al.*, 2007; Stuart *et al.*, 2012; Syngenta Canada, 2019). Ces migrations vont dépendre de la mobilité du pesticide dans le sol et l'air, et de son temps de dégradation (Mojiri *et al.*, 2020).

Le coefficient de sorption (K_{oc}), souvent exprimé en log de K_{oc} , représente la mobilité d'un pesticide dans le sol (Vymazal & Brezinova, 2015). Un pesticide avec un log inférieur à 2 est considéré mobile, entre 2-3, modérément mobile, et supérieur à 3, faiblement mobile. Les pesticides ayant un log de K_{oc} supérieur à 3 sont susceptibles de se lier aux MES et l'érosion est considérée comme le principal moyen de transport de ces pesticides (Knauer *et al.*, 2017). Les précipitations, la texture du sol, les quantités appliquées et les pratiques agricoles vont grandement influencer ces apports (Reichenberger *et al.*, 2007; Tang *et al.*, 2012; Tiktak *et al.*, 2004). Même si ces substances sont spécifiques à des organismes cibles, une fois qu'elles se retrouvent en milieu aquatique, elles peuvent avoir des effets toxiques sur plusieurs autres composantes de l'écosystème (Zhou *et al.*, 2015), tel que présenté au Tableau 1.

Tableau 1. Les effets des principaux pesticides sur l'environnement selon leur type et leur fonctionnement.

Nom	Type de pesticide	Fonctionnement	Impacts sur l'environnement	CVAC* (µg/L)	Références
IMI	Insecticide	Dysfonctionnement du système nerveux	Toxique chez les invertébrés aquatiques (diminution du taux d'alimentation, comportement d'évitement, diminution de la reproduction, provoque un stress oxydatif, des malformations)	0,008	(CEAEQ, 2020) (Mohr <i>et al.</i> , 2012) (Malev <i>et al.</i> , 2012) (Azevedo-Pereira <i>et al.</i> , 2011) (Nyman <i>et al.</i> , 2013) (Anderson <i>et al.</i> , 2015)
THM	Insecticide	Dysfonctionnement du système nerveux	Déclin des colonies d'abeilles Toxique chez les insectes non ciblés (diminution de la croissance, retard dans l'émergence, diminution de l'activité de la catalase) Toxique chez les poissons (induire un stress oxydatif, dommage à l'ADN)	0,008	(MDDELCC, 2017) (CEAEQ, 2020) (Anderson <i>et al.</i> , 2015) (Saraiva <i>et al.</i> , 2017) (Yan <i>et al.</i> , 2016) (Ferreira-Junior <i>et al.</i> , 2018) (Finnegan <i>et al.</i> , 2017)
ATR	Herbicide	Inhibe la photosynthèse	Toxique chez les amphibiens (malformations, féminisation) Toxique chez les poissons (malformation, perturbateur endocrinien, dommage aux tissus) Toxique chez les plantes non ciblées (mortalité, retard de croissance, altération du phénotype, mutation, résistance)	2	(MDDELCC, 2017) (SAG pesticides) (Trudeau <i>et al.</i> , 2020) (Blahova <i>et al.</i> , 2020) (Su & Zhu, 2006) (Nemat Alla & Hassan, 2006) (Singh <i>et al.</i> , 2017)
GLY	Herbicide	Inhibe la voie métabolique des acides aminés aromatiques	Perturbateur microbien du sol Toxique chez les poissons, amphibiens et mammifères (dommage à l'ADN, aux tissus, inhibition des enzymes, perturbateur endocrinien, malformations, cancérigène)	65	(MDDELCC, 2017) (SAG pesticides) (Aparicio <i>et al.</i> , 2013) (de Brito Rodrigues <i>et al.</i> , 2019) (Gonçalves <i>et al.</i> , 2019) (Annett <i>et al.</i> , 2014) (Lajmanovich <i>et al.</i> , 2003) (Costa & Nomura, 2016) (Gluszczak <i>et al.</i> , 2006) (Modesto & Martinez, 2010) (Salbego <i>et al.</i> , 2010) (Sandrini <i>et al.</i> , 2013)

*CVAC = Critère de vie aquatique chronique.

Les critères de toxicité sont définis spécifiquement pour un pesticide à la fois, alors que sur les champs les produits épandus sont composés de plusieurs pesticides. Dans l'environnement, ils sont retrouvés en mélange et peuvent interagir entre eux (Ding *et al.*, 2011; Hasenbein *et al.*, 2015; Malev *et al.*, 2012; Nowell *et al.*, 2014). Il existe deux mécanismes d'interaction toxicologique dans les mélanges de substances chimiques: 1- l'addition des effets assumant qu'ils aient le même mode d'action et donc aucune interaction entre les substances, et 2- l'indépendance d'action entre les substances dû à des modes d'action différents, et où un effet supérieur (synergie, supra-additivité) ou un effet inférieur (antagonisme, infra-additivité) peuvent être observés (Belden *et al.*, 2007; Markert *et al.*, 2020; Nowell *et al.*, 2014). Il faut également prendre en compte d'autres facteurs tels que la solubilité des pesticides, le pH du milieu et la présence de plantes (LeBlanc *et al.*, 2012). Ces dernières favorisent l'adsorption sur les sédiments, la capture et le stockage des contaminants (Greenaway & Woolley, 2001; Stottmeister *et al.*, 2003). Les pesticides peuvent être éliminés par des processus physiques (sédimentation, floculation, absorption, précipitation), des réactions chimiques (oxydation, hydrolyse, photolyse), des réactions biologiques (absorption et métabolisme des plantes) ou des réactions biochimiques impliquant la dégradation microbienne (Imfeld *et al.*, 2009; Mojiri *et al.*, 2020; Vymazal & Brezinova, 2015).

1.2 La réglementation

Les normes environnementales applicables aux eaux agricoles pour les contaminants traditionnels (nutriments et MES) sont présentées au Tableau 2. Dans le cas des pesticides, quelques seuils sont présentés au Tableau 1, et on peut également retrouver l'intégralité des seuils existants sur le site du gouvernement de Québec (MDDELCC, 2017).

Tableau 2. Les seuils environnementaux applicables aux eaux agricoles pour les solides en suspension (MES), le phosphore total (PT) et l'azote ammoniacal.

<i>Variable</i>	<i>Seuils environnementaux</i>	<i>Risques</i>	<i>Références</i>
MES	25-80 mg/L	Risque faible	(MDDELCC, 2017)
	80-400 mg/L	Risque modéré	
	> 400 mg/L	Risque élevé	
PT	4-10 µg/L	Oligotrophe	(MDDELCC, 2017)
	10-20 µg/L	Mésotrophe	
	20-35 µg/L	Méso-eutrophe	
	35-100 µg/L	Eutrophe	
	> 100 µg/L	Hyper-Eutrophe	
	30 µg/L	Prévention de l'eutrophisation ³	
Azote ammoniacal	19 µg/L	Toxicité chronique	(MDDELCC, 2017)

1.3 Les traitements pour éliminer les contaminants

Les différents moyens de traitement qui s'offrent aux agriculteurs sont illustrés au Tableau 3.

Tableau 3. Les différentes méthodes de traitement permettant de réduire les contaminants dans les cours d'eau, avec leurs avantages et inconvénients.

<i>Méthode</i>	<i>Types de traitement</i>	<i>Contaminant visé</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>	<i>Reference</i>
Chloration	Chimique	Microorganismes	Peu dispendieux	Nécessite une filtration ou une décantation au préalable	(MDDELCC, consulté le 13.05.2020)
Ozonation	Chimique	Microorganismes	Processus rapide et efficace	Coûts élevés pour l'installation et l'entretien	(MDDELCC, consulté le 13.05.2020)
Irradiation à l'UV	Physique	Microorganismes et MES	Opération simple et sécuritaire	Nécessite beaucoup d'entretien	(MDDELCC, consulté le 13.05.2020)
Filtration au sable	Physique	Microorganismes et MES	Simple d'utilisation	Pas efficace pour la réduction des virus	(MDDELCC, consulté le 13.05.2020)
Bandes riveraines	Passif	MES	Zone tampon entre les terres agricoles et les plans d'eau	Pas de traitement de l'eau	(Martineau <i>et al.</i> , 2013)
Zones humides	Passif	Nutriments Microorganismes MES Pesticides	Faible coût d'installation processus d'autoépuration	Diminution de l'activité durant l'hiver	(Kadlec & Wallace, 2009a) (Wang <i>et al.</i> , 2017) (Zhou <i>et al.</i> , 2015)

Les zones humides sont des systèmes de traitement naturel qui retiennent l'eau avant son déversement vers les milieux récepteurs (lacs, rivières, etc.), et où les diverses réactions vont permettre la sédimentation et la rétention du phosphore, de l'azote ou des pesticides. C'est pourquoi les traitements passifs représentent un des moyens les moins dispendieux et les plus faciles d'entretien, et sont des moyens de traitement privilégiés pour les eaux de lessivage agricoles. Les zones humides englobent les systèmes tels que les bassins de rétention ou les marais.

1.4 Les bassins de rétention

Les bassins de rétention, dont le premier rôle est de gérer les débits d'eau en temps de crues, peuvent être considérés comme une zone humide ou encore un marais artificiel où différents processus biologiques, physiques, chimiques permettent le traitement de l'eau (Kadlec & Wallace, 2009a; Wang *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2015). Les bassins de rétention sont des systèmes autosuffisants qui nécessitent peu d'énergie, et de faibles coûts d'installation et d'entretien (Wang *et al.*, 2017).

1.4.1 Le fonctionnement et la morphologie des bassins de rétention

La structure générale d'un bassin de rétention est un bassin peu profond, étanche, et dont le niveau d'eau est contrôlé par une digue ou un barrage. L'intérêt est de prévenir les variations de débit lors de fortes pluies ou de la fonte des neiges, afin de ralentir le courant et ainsi l'érosion des sols. Par ailleurs, l'augmentation du temps de résidence de l'eau dans le bassin permet aux processus d'épuration d'agir. Trois principaux types de bassins existent, qui se différencient par leur architecture et le type d'écoulement des eaux (Kadlec & Wallace, 2009b; Vymazal, 2007) :

- Les bassins surfaciques à flux horizontal (SFH) : l'écoulement de l'eau se fait horizontalement et au-dessus de la surface du sol, l'arrivée de l'eau étant extérieure.
- Les bassins surfaciques à flux vertical : l'écoulement de l'eau se fait verticalement par percolation à travers les matériaux et les racines.
- Les bassins sous-surfaciques à flux horizontal : l'écoulement se fait horizontalement sous la surface du bassin, l'arrivée de l'eau étant directement dans l'eau du bassin.

Dans le cas de ce projet, c'est un bassin surfacique à flux horizontal qui est étudié. Ce sont des bassins d'eau libre peu profonds, où l'eau s'écoule horizontalement de l'entrée à la sortie au-dessus de la surface du sol par gravitation (Kadlec & Wallace, 2009b; Vymazal, 2007). Une membrane imperméable est installée sous le bassin pour éviter l'infiltration (Figure 1). Au-dessus de cette membrane, une couche de sol permet l'enracinement de plantes qui devient un habitat pour plusieurs organismes vivants. Ces bassins peuvent être non végétalisés ou plantés de macrophytes (roseaux, Carex, graminées) ou de végétation flottante (lentilles d'eau). C'est à l'interface air, eau et rhizosphère que se trouve la zone aérobie, alors que le reste du bassin est généralement faible en oxygène, voir anaérobie. Ce type de bassin a l'avantage d'un faible coût d'installation et d'opération (Kadlec & Wallace, 2009a; Wang *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2015).

1.4.2 Les processus physiques

La sédimentation - Elle consiste au dépôt des MES au fond du bassin par différence de densité par rapport à l'eau. Les MES les plus lourdes sédimenteront au début du bassin alors que les MES les plus légères continueront le long du bassin (Gangbazo *et al.*, 2002). Ils peuvent toutefois rester en suspension dû à la turbulence causée par le vent et le courant, ou encore provenir de l'activité biologique (Kadlec & Wallace, 2009b).

La stratification thermique - La stratification thermique se forme durant l'été, alors que les différences de température sont significatives entre la surface du bassin et le fond. Le réchauffement de l'eau de surface, qui entraîne une diminution de la densité de l'eau, génère une stratification verticale et la formation de trois couches d'eau :

- L'épilimnion : La couche supérieure la moins dense et la plus chaude
- La métalimnion : La zone de transition montrant une forte variation de la température
- L'hypolimnion : La couche la plus profonde, la plus dense et la moins chaude, en contact avec les sédiments. L'hypolimnion isolé de l'atmosphère empêche son oxygénation et subit de fortes pertes en oxygène dû à l'activité microbienne benthique.

Les bassins de rétention étant généralement peu profonds, cette stratification thermique ne persiste sans doute pas de manière saisonnière, et le plan d'eau est dit polymictique (c.à-d. se mélange plusieurs fois par année). Durant l'automne et le printemps la colonne d'eau est bien mélangée, alors qu'en hiver une stratification inverse se produit si le bassin ne gèle pas jusqu'au fond. La disponibilité en oxygène et la température de l'eau influenceront les processus biologiques de dégradation des contaminants.

1.4.3 Les processus biologiques

Le traitement de l'eau dans les bassins de rétention s'effectue grâce à un ensemble de processus biologiques réalisés par les microorganismes, dont les taux d'activité dépendent de la température, de la disponibilité en oxygène et en carbone, ainsi que des taux de sédimentation (si les microbes sont associés aux MES). La communauté microbienne d'un bassin joue un rôle dans l'efficacité de traitement des contaminants (Wang *et al.*, 2017). Elle est impliquée dans les cycles biogéochimiques aussi bien dans l'eau que dans les sédiments (Scholz & Lee, 2005). Elle est connue notamment pour jouer un rôle important dans la transformation de l'azote, et comprend les *Achées* nitrifiantes, les champignons dénitrifiants, les bactéries aérobies dénitrifiantes et les bactéries hétérotrophes dénitrifiantes (Truu *et al.*, 2009).

Les plantes aquatiques jouent également un rôle important dans la diminution des contaminants dans un bassin de rétention. Elles favorisent le traitement par une meilleure sédimentation des MES, un ralentissement de l'écoulement, l'adsorption sur les sédiments, la capture et le stockage des contaminants inorganique/organique, une plus grande croissance et diversité des microorganismes, la hausse de l'oxygène dissous via la photosynthèse et le transport des gaz entre les sédiments, l'eau et l'atmosphère (Greenaway & Woolley, 2001; Stottmeister *et al.*, 2003). Elles poussent sur la rive ou dans la zone pélagique, et sont soit émergentes, immergées ou flottantes. Certaines études ont démontré que l'efficacité d'un bassin planté est supérieure à celle d'un bassin non planté pour le traitement des nutriments (Gottschall *et al.*, 2007; Huett *et al.*, 2005) ainsi que pour traiter les pesticides (Vymazal & Brezinova, 2015; Rodgers & Dunn, 1992). La présence des plantes dans les zones humides a également montré une augmentation de l'efficacité de traitement des herbicides de type systématique en favorisant l'adsorption dans les racines des plantes (Vymazal & Brezinova, 2015).

1.4.4 Les cycles biogéochimiques

Le cycle du carbone - Le cycle du carbone implique la photosynthèse, la respiration et la fermentation. La grande majorité des microorganismes hétérotrophes utilisent le carbone organique et sont qualifiés de chimio-hétérotrophes. Dans un écosystème, ce cycle est représenté de la manière suivante :

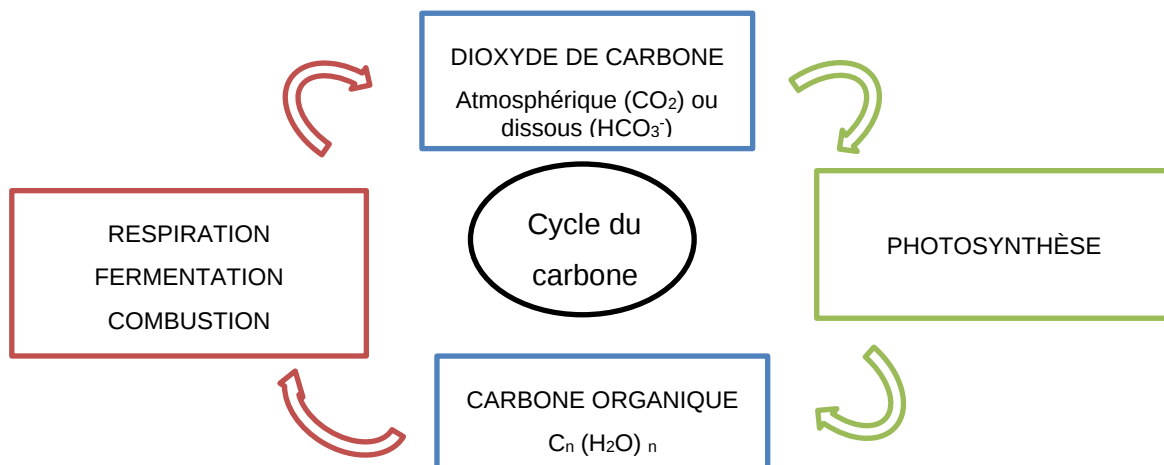


Figure 1. Schématisation du cycle de carbone dans une zone humide, modifiée d'après Lamouille-Hébert & Huchon (2015).

La photosynthèse est réalisée par les macrophytes et le phytoplancton, alors que la respiration et la fermentation sont effectuées par les bactéries (Asmala *et al.*, 2011; Kadlec & Wallace, 2009b). La respiration cellulaire peut se faire en milieu aérobie, où il y aura une consommation d'oxygène et le rejet de CO_2 , alors que la respiration en milieu anaérobie est représentée par la dénitrification, l'ammonification et la méthanogenèse (Kadlec & Knight, 1996). La méthanogenèse consiste à l'utilisation des produits de la fermentation bactérienne, et elle est réalisée par les Archées, un groupe de microbes qui produisent le CH_4 et le CO_2 , et généralement associés aux sédiments anoxiques.

Le cycle de l'azote - La transformation de l'azote dans une zone humide est réalisée par différents microorganismes selon la disponibilité en oxygène. La pollution azotée est d'origine organique et inorganique. Les principales formes aqueuses d'azote inorganique retrouvées dans les marais sont l'ammonium (NH_4^+), le nitrite (NO_2^-) et le nitrate (NO_3^-). En entrant dans le marais, les formes inorganiques sont traitées par les microorganismes et sont rejetées sous forme d'azote gazeux : le diazote (N_2), le protoxyde d'azote (N_2O) et l'ammoniac (NH_3) (Vymazal, 2007). La dénitrification libère l'azote des effluents dans la plupart des types de marais en transformant le NO_3^- en N_2O ou en N_2 (Dunne & Reddy, 2004; Fisher & Acreman, 2004; Kadlec & Wallace, 2009b; Scholz & Lee, 2005). Les principales réactions réalisées dans le bassin sont représentées à la Figure 2.

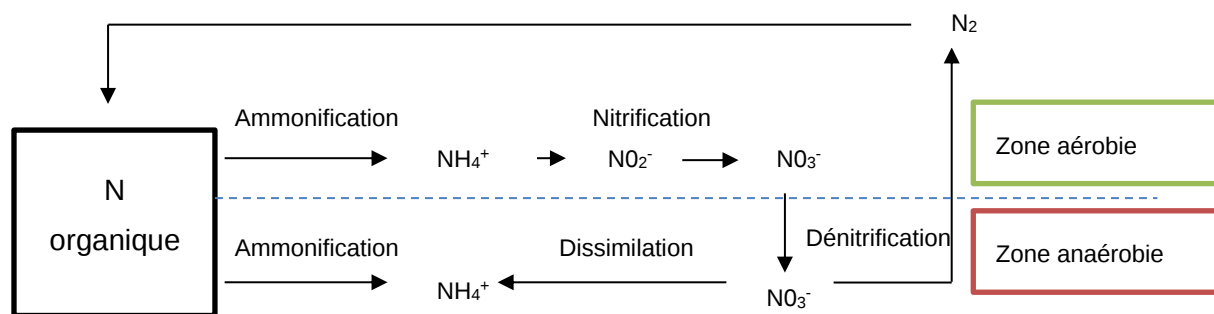


Figure 2. Schématisation du cycle de l'azote dans une zone humide modifiée d'après Lamouille-Hébert & Huchon (2015).

L'ammonification correspond à une protéolyse de l'azote organique de départ sous forme de protéine. Elle est réalisée par des bactéries telles que *Pseudomonas* et *Bacillus* (Lamouille-Hébert & Huchon, 2015; Zhou *et al.*, 2015). La nitrification est réalisée par des bactéries chimio-lithoautotrophes. À la suite de la mort des microorganismes hétérotrophes lors de la phase de déclin, les autotrophes peuvent s'installer dû à leur métabolisme plus lent. Au cours de cette respiration endogène, les bactéries nitrifiantes vont utiliser les déchets des hétérotrophes en tant

que substrat, et l'azote ammoniacal produit auparavant. La dénitrification s'effectue par des bactéries dénitrifiantes de type chimio-organohétérotrophe, soient par exemple *Pseudomonas* dénitrifiant et *Clostridium* dénitrifiant (Fisher & Acreman, 2004; Zhou *et al.*, 2015). Ce processus de dégradation repose sur la respiration cellulaire en anaérobie, les accepteurs finaux d'électrons sont alors les nitrates. L'azote organique est éliminé en azote gazeux, une forme non polluante, mais ceci en condition optimale (Gabriel, 2018). En présence d'une faible quantité en carbone et d'une zone hypoxique se produit une réaction incomplète, il y a alors émission de N_2O , un gaz à effet de serre puissant (Kadlec & Wallace, 2009b).

Le cycle du phosphore - Le phosphore entre dans le bassin de rétention sous forme organique et inorganique, et les proportions vont dépendre du sol, de la végétation, de la géologie, de la topographie et des pratiques agricoles exercées sur les champs (Dunne & Reddy, 2004). Les différents processus dans une zone humide sont présentés à la Figure 3.

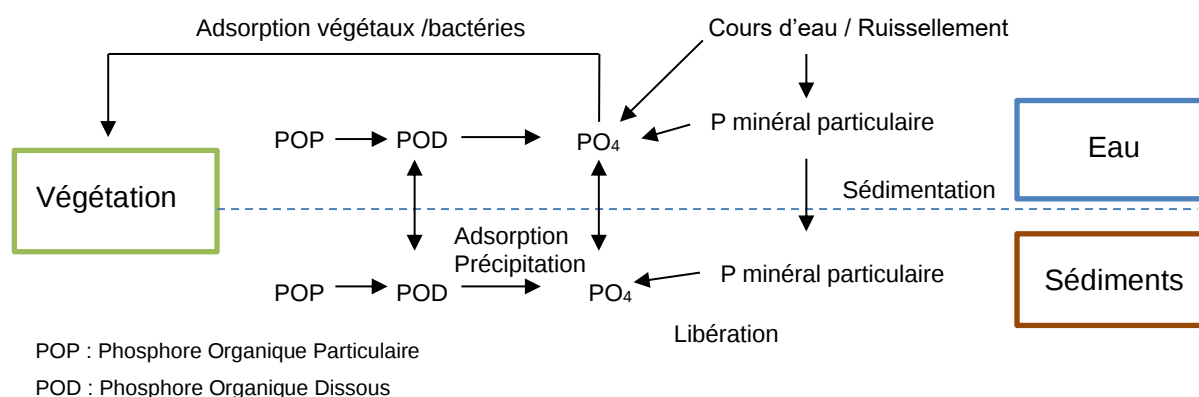


Figure 3. Schématisation du cycle du phosphore dans une zone humide (Dorizio & Letenneur, 2013).

La régulation du phosphore se déroule par des processus biotiques incluant l'assimilation par les végétaux, le plancton, le périphyton et les microorganismes, et par des processus abiotiques incluant la sédimentation, l'adsorption par le sol et la précipitation (DeBusk *et al.*, 2004; Dunne & Reddy, 2004; Kadlec & Wallace, 2009b; Lamouille-Hébert & Huchon, 2015).

1.5 La performance des bassins de rétention de type surfacique à flux horizontal dans le milieu agricole

L'efficacité des zones humides sont influencés par de nombreux facteurs incluant les charges organiques (Dunne *et al.*, 2005), la composition du sol (Zhu *et al.*, 2012), le temps de rétention (Kadlec & Wallace, 2009b), les variations saisonnières (Kadlec & Wallace, 2009b), le pH (Tao *et*

al., 2012) et la présence et le type de végétation (Gottschall *et al.*, 2007; Huett *et al.*, 2005). Il est donc difficile de comparer ou d'extrapoler des résultats d'efficacité d'une étude à l'autre si les conditions ne sont pas les mêmes (Kadlec & Knight, 1996).

Wang *et al.* (2017) ont réalisé une revue de littérature sur les zones humides pour le traitement des eaux de ruissellement agricole et agro-industriel. En général pour les bassins du type SFH, les pourcentages d'efficacité varient autour de 70% pour les MES et les pathogènes (incluant les bactéries et les virus). La capacité de traitement des nutriments par les bassins SFH est souvent plus limitée, avec des pourcentages d'efficacité variant entre 40 et 50% pour l'azote et entre 40 et 90% pour le phosphore (Vymazal, 2007). Dans l'étude de Chrétien *et al.* (2016) les pourcentages d'efficacité étaient de l'ordre de 50-56 % pour la MES, 42-52 % pour l'azote, et 48-59% pour le phosphore, la sédimentation étant le principal processus responsable de l'efficacité du bassin. L'étude de Kuno *et al.* (2018) sur l'utilisation des zones humides pour traiter la pollution agricole diffuse montre des pourcentages d'efficacité de 14% pour le phosphore et de -20% pour l'azote (c.-à-d. une augmentation de l'azote entre l'entrée et la sortie). Le traitement du phosphore était influencé par les fluctuations du débit. Plus les fluctuations étaient grandes, le temps de rétention diminuait et également le taux de sédimentation et la filtration par les plantes, principalement responsable de l'abattement du phosphore (Kadlec & Wallace, 2009b; Kuno *et al.*, 2018). L'inefficacité du bassin à traiter l'azote était possiblement due à la présence d'oxygène et à de trop faibles quantités en carbone organique, des conditions qui ne sont pas favorables à la dénitrification. Les auteurs ont conclu que l'acclimatation d'un nouveau bassin est relativement longue (3 ans) avant d'observer un traitement efficace de l'azote.

Huett *et al.* (2005) ont démontré que la présence de végétation dans les zones humides favorise le traitement du phosphore et de l'azote. Les pourcentages d'efficacité d'abattement du phosphore pour un bassin planté étaient de 78,4 à 99,5%, et de 51,7 à 76,4% pour l'azote. Le bassin non planté présentait pour sa part des pourcentages d'efficacité inférieurs, variant entre 51,7 et 76,4% pour le phosphore, et moins de 10% pour l'azote. L'activité des microorganismes est étroitement liée à l'efficacité d'abattement des bassins car ils jouent un rôle dans le recyclage des nutriments. La revue de Wang *et al.* (2017) conclut que la présence de végétaux et l'activité des microorganismes associée peut améliorer l'efficacité du bassin.

Les zones humides sont des systèmes capables d'atténuer les apports de pesticides vers les milieux récepteurs (c.à.d. les rivières, les lacs). Les processus de traitement des pesticides dans une zone humide dépendent de plusieurs facteurs, incluant la teneur en matière organique, la teneur en argile, le pH, les conditions redox, la présence ou absence d'eau, le temps de rétention

hydrologique, les concentrations en pesticides à l'entrée, la présence et le type de plantes, ou encore le type de zone humide (Mojiri *et al.*, 2020; Vymazal & Brezinova, 2015). Vymazal & Brezinova (2015) ont fait une revue de littérature sur la diminution des pesticides en provenance du ruissellement et du drainage agricole par les zones humides. Il est indiqué que certains groupes de pesticides sont plus susceptibles que d'autres d'être éliminés. Le pourcentage moyen d'efficacité le plus élevé (97%) a été observé pour le groupe des organochlorines (endosulfan, pentachlorophénol), suivi par le groupe strobilurine/strobine (96%, krésoxim-méthyl, trifloxystrobine, azoxystrobine), des organophosphates (94%, azinphos-méthyl, diazinon, diméthoate, glufosinate, chlorpyrifos, parathion-méthyl, mévinphos, ométhoate, parathion, prothiofos) et des pyréthroïdes (84%, bifenthrine, cyhalothrine, cyperméthrine, esfenvalérate, perméthrine). La plupart de ces pesticides sont peu solubles ou mobiles, et par conséquent ils ont des coefficients de partage octanol/eau (K_{ow}) et K_{oc} élevés. Les pourcentages d'efficacité les moins élevés sont observés pour le groupe des triazinones (24%, métamitrone, métribuzine), le groupe des acides alcanoïques (35%, dichlorprop, mécoprop), et le groupe à base d'urée (50%, diuron, fluométuron, chlortoluron, isoproturon, linuron). Aucune relation claire n'a été démontrée entre ces faibles pourcentages d'élimination et la solubilité des pesticides, les K_{ow} et K_{oc} étant très variables d'un groupe à l'autre. Cependant, l'étude suggère que les pesticides ayant un K_{oc} élevé (c.à.d. quand le $\log K_{oc} = 3$ ou plus) sont fortement susceptibles de se lier aux particules du sol et donc d'être retenus par la zone humide (Poissant *et al.*, 2008; Wu *et al.*, 2004). Par ailleurs, Vallée *et al.* (2013) ont observé lors d'études en laboratoire que les pesticides ayant des propriétés hydrophobiques (c.à.d. peu solubles et avec des K_{oc} élevés) étaient mieux retenus et plus susceptibles d'être traités.

Plus récemment, l'étude de Ignatowicz *et al.* (2020) sur la détermination de l'efficacité des zones humides à traiter les mélanges de pesticides retrouvés dans les eaux usées domestiques, montre un pourcentage d'efficacité de 93% pour l'azoxystrobine et de 96% pour le thiachlopride. Alvord & Kadlec (1996) ont étudié le comportement de l'atrazine dans les zones humides des plaines du nord-est de l'Illinois, et ils ont obtenu des pourcentages d'efficacité pour l'atrazine variant entre 26 à 64% pour un temps de rétention minimum de 8 jours. L'étude montre que plus le temps de rétention dans le bassin était élevé, plus l'efficacité de traitement était élevée, la principale réaction de dégradation étant l'adsorption sur les sédiments. Maillard *et al.* (2011) ont étudié le traitement d'un mélange de pesticides, composé de neuf fongicides, six herbicides et un insecticide, par une zone humide collectant des eaux de ruissellement d'une vigne. La somme des concentrations en pesticide à l'entrée était de 8,039 g pour un total de 2,181 g à la sortie du bassin (abattement global de 73%), les pourcentages d'efficacité individuels variant entre 39%

(simazine), 50-79% (GLY, AMPA, diméthomorphe, diuron, métalaxyl, tétraconazole), et jusqu'à 100% (cymoxanil, gluphosinate, kresoxim méthyl et tributhylazine). Locke *et al.* (2011) ont obtenu des pourcentages d'efficacité pour l'ATR et le fluométuron respectivement de 32 et 22% pour une zone humide traitant les eaux de ruissellement agricoles.

Ainsi, le temps de rétention, la solubilité des pesticides et la densité des plantes dans le bassin de rétention sont les principaux facteurs à explorer pour le traitement des pesticides par les zones humides puisqu'ils affectent la sédimentation, l'adsorption sur les sédiments et les plantes, et ainsi l'efficacité d'abattement des pesticides (Elsayed *et al.*, 2014; Ignatowicz *et al.*, 2020; Reichenberger *et al.*, 2007; Stehle *et al.*, 2011; Vallée *et al.*, 2013; Vymazal & Brezinova, 2015).

1.6 Objectifs et hypothèses

L'apport en excès de nutriments, de pesticides et de MES dans les milieux récepteurs par les eaux de lessivage agricole est une problématique environnementale importante. Ce projet de recherche visait dans un premier temps à comprendre le transport des contaminants des champs vers le réseau aquatique, ainsi que leur devenir dans un bassin de rétention à travers la saison estivale (de mai à novembre) grâce à l'analyse de l'eau et des sédiments du bassin. L'objectif était ensuite d'évaluer la toxicité de l'eau du bassin sur le microcrustacé *Daphnia magna* et la microalgue *Raphidocelis subcapitata*, ainsi que la toxicité des sédiments sur l'amphipode *Hyalella azteca*. Le troisième objectif était d'évaluer l'efficacité du bassin à réduire l'apport de contaminants dans la rivière Nicolet, au même titre que les zones humides de type SFH retrouvés dans l'article de Chrétien *et al.* (2016) et dans la littérature.

L'hypothèse générale est que le bassin de rétention se comporte comme une zone humide dans sa capacité de traiter les contaminants, et donc qu'il génère une réduction significative des contaminants. Les hypothèses spécifiques sont :

1. L'apport de contaminants dans le bassin de rétention est contrôlé par les événements de pluie.
2. Les concentrations les plus élevées en contaminants surviennent juste après les épandages.
3. Le mélange des contaminants dans l'eau et les sédiments présente un risque de toxicité sur les organismes étudiés.
4. Le bassin de rétention permet une réduction significative du phosphore, de l'azote, de la contamination fécale, des MES, des pesticides et de la toxicité à sa sortie.

1.7 Structure de la thèse et approche méthodologique

Cette thèse est structurée sous forme d'un seul article scientifique dont l'intitulé est l'étude d'un bassin de rétention afin de capter des contaminants agricoles des eaux de surfaces. Cet article rédigé en anglais sera soumis à une revue spécialisée en toxicologie environnementale. L'article est suivi d'une conclusion générale où les hypothèses sont validées ou rejetées, et où des recommandations sont données pour la suite du projet.

L'approche méthodologique pour le **premier objectif** était de quantifier ces contaminants mensuellement de fin avril à début novembre en 2018 et 2019 dans l'eau et les sédiments du bassin. Pour le **second objectif**, des tests de toxicité (léthalité et croissance) ont été effectués chez le microcrustacé *D. magna* et chez la microalgue *R. subcapitata* avec les échantillons mensuels de l'eau du bassin. Chaque test était réalisé une fois lors de chaque sortie mensuelle durant les deux saisons. Dans le cas des sédiments, un test de toxicité a été effectué sur l'amphipode *H. azteca* pour trois dates durant la saison : 1- en avril, représentant la période avant l'épandage de pesticides et de fumier et permettant de tester la toxicité des pesticides résiduels de l'année précédente, 2- en mai, juste après l'épandage, et 3- en septembre, pour représenter la fin de la saison. Pour le **troisième objectif**, des échantillons d'eau ont été prélevés manuellement à l'entrée et à la sortie du bassin lors des visites mensuelles afin de quantifier les pesticides, la contamination fécale et la toxicité chez la microalgue. Afin d'évaluer l'efficacité du bassin à réduire les nutriments et les MES, l'eau a été prélevée par des échantillonneurs automatiques lors des événements de pluie, ces échantillonneurs ne pouvant être exploités pour les pesticides et la contamination fécale étant donné les délais entre la récolte et la visite au site et les contraintes liés au volume requis pour ces analyses. Les calculs d'efficacité ont dû être effectués sur la base des concentrations pour les échantillons prélevés manuellement (pesticides, contamination fécale, test de toxicité entrée-sortie) puisque les débits et les volumes d'eau ne sont disponibles que pour les échantillons prélevés automatiquement. De plus ces variables n'ont pas pu être mesurés adéquatement suite à une brèche du bassin en fin d'été 2018, les données étant biaisées par les fuites d'eau. En 2019, les volumes et les débits étaient disponibles pour les échantillons prélevés automatiquement (MES, nutriments) lors des événements de pluie qui ont déclenché l'échantillonneur, mais ces dates ne coïncident pas avec l'échantillonnage mensuel des pesticides. Ainsi, les calculs ont pu être effectués à partir des charges de MES et nutriments, permettant de comparer avec les calculs basés sur les concentrations.

2 THE USE OF A RETENTION POND TO CAPTURE AGRICULTURAL CONTAMINANTS FROM SURFACE WATERS

Maëva Marimoutou^{1,2,3}, Nicolas Gruyer², Roxanne Maranger^{3,4}, Georges Thériault⁵, Isabelle Laurion^{1,3}

¹ Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau Terre Environnement, Québec, QC.

² Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, Québec, QC.

³ Groupe de recherche interuniversitaire en limnologie, Montréal, QC.

⁴ Département des sciences biologiques, Université de Montréal, Montréal, QC.

⁵ Agriculture et agroalimentaire Canada, Gouvernement du Canada, Québec, QC.

Revue visée

L'article sera soumis à la revue *Ecological Engineering* ou *Journal of Environmental Management* ou *Science of the Total Environment*.

Contribution des auteurs

En tant qu'étudiante j'ai réalisé l'ensemble des sorties de terrain, comprenant la préparation du terrain et l'échantillonnage pour les différents domaines d'analyses, et j'ai effectué les tests toxicologiques au laboratoire. J'ai été en charge de la compilation et du traitement des données, ainsi que de la rédaction de l'article. Ma directrice Isabelle Laurion a participé à l'élaboration du plan d'échantillonnage et a révisé l'article et le mémoire. Mon co-directeur Nicolas Gruyer a élaboré le projet avec les partenaires d'AAC, il a obtenu le financement, il a participé à l'élaboration du plan de travail, m'a supporté pour les analyses de laboratoire, et il a révisé l'article et le mémoire. Ma co-directrice Roxane Maranger a révisé l'article et le mémoire.

2.1 Introduction

In response to the increasing food demand, agriculture and its associated use of fertilizers and pesticides are intensifying (ONUAA, 2020). They can be transferred from agricultural land to surface water by runoff, drainage, erosion, and spray-drift (DeBusk *et al.*, 2004; Gangbazo *et al.*, 2002; Kadlec & Wallace, 2009b; Mojiri *et al.*, 2020; Reichenberger *et al.*, 2007; Stuart *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2017), which degrades the water quality of rivers and lakes (Blankenberg *et al.*, 2008; Giroux, 2019; Patoine, 2017; Poissant *et al.*, 2008). Excess nutrients in aquatic ecosystems brought by agricultural activities promotes the growth of algae and aquatic plants, accelerating eutrophication and resulting in a reduction of oxygen and light availability (Asmala *et al.*, 2011; Teklu *et al.*, 2018). It is known that agricultural systems are an important source of N₂O (Gabriel, 2018) and that aquatic systems in general contribute substantially to the carbon cycle through their GHG emissions (CO₂, CH₄) and nutrient-rich systems in particular. Pesticides detected in aquatic ecosystems have the potential to cause toxic effects to nontarget species of plants and animals (Anderson *et al.*, 2015; Blahova *et al.*, 2020; Gonçalves *et al.*, 2019; Mojiri *et al.*, 2020; Saraiva *et al.*, 2017; Singh *et al.*, 2017). They can act as endocrine disruptors, compromising the reproduction and development of various species such as amphibians, invertebrates and fishes (de Brito Rodrigues *et al.*, 2019; Ferreira-Junior *et al.*, 2018; Finnegan *et al.*, 2017; Yan *et al.*, 2016). Agriculture and associated soil erosion also increase suspended particles in the water, which also impact light availability, with consequences on primary producers and aquatic habitats (Gangbazo *et al.*, 2002).

One solution to mitigate the impact of contaminants on aquatic systems is the use of retention ponds, sometimes named constructed wetlands (CWs) (Dunne & Reddy, 2004; Ignatowicz *et al.*, 2020; Kadlec & Knight, 1996; Knox *et al.*, 2008; Kuno *et al.*, 2018; Locke *et al.*, 2011; Martinez-Guerra *et al.*, 2015; Scholz & Lee, 2005; Wang *et al.*, 2017). CWs reduce nutrients through sedimentation, microbial degradation and plant uptake (Kadlec & Wallace, 2009a; Knox *et al.*, 2008; Teklu *et al.*, 2018; Vymazal, 2007; Wang *et al.*, 2017). In the case of pesticides, they are retained or eliminated through sedimentation, photolysis, hydrolysis, adsorption, microbial degradation and plant uptake (Ignatowicz *et al.*, 2020; Imfeld *et al.*, 2009; Lyu *et al.*, 2018; Maillard *et al.*, 2011; Mojiri *et al.*, 2020; Vymazal & Brezinova, 2015).

For the specific case of free water surface type wetland, the literature on nutrient treatment is more limited, with removal efficiencies varying between 40 and 50% for total nitrogen (TN) and between 40 and 90% for total phosphorus (TP) (Kadlec & Wallace, 2009b; Vymazal, 2007; Wang

et al., 2017). A study on agriculture pollutant removal by a retention pond in the Nicolet River watershed (Quebec, Canada) indicated an average reduction by 50% of total suspended solids (TSS), 42% of TN and 48% of TP, mainly caused by sedimentation (Chrétien *et al.*, 2016). The removal efficiencies were reported to average 70% for TSS and pathogens (including bacteria and viruses) in the review by (Wang *et al.*, 2017) on the application of constructed wetlands for treating agricultural runoff and agro-industrial wastewaters. The removal of some groups of pesticides are more likely than others to be eliminated by CWs (Vymazal & Brezinova, 2015). For CWs treating a mixture of pesticides in domestic wastewater, removal reached 93% for azoxystrobin and 96% for thiachloprid (Ignatowicz *et al.* (2020). Alvord & Kadlec (1996) studied the removal efficiency by CWs of atrazine (ATR) on the plains of northeastern Illinois, varying between 26 and 64% depending the hydrologic retention time. The treatment of a pesticide mixture by a wetland collecting runoff from a grapevine ranged from 39% (simazine) to 50-70% (glyphosate (GLY), aminomethylphosphonic acid (AA), dimethomorph, diuron, metalaxyl et tetraconazole), and up to 100% (cymoxanil, gluphosinate, kresoxim methyl et tributhylazine) (Maillard *et al.* (2011). Sedimentation, adsorption on sediments and removal by aquatic plants are the main processes responsible for the removal of pesticides (Ignatowicz *et al.*, 2020; Kadlec & Wallace, 2009b; Maillard *et al.*, 2011; Mojiri *et al.*, 2020). Hydrologic retention time, pesticide solubility and plant density have been identified as the main factors affecting pesticide treatment in CWs (Elsayed *et al.*, 2014; Ignatowicz *et al.*, 2020; Reichenberger *et al.*, 2007; Stehle *et al.*, 2011; Vallée *et al.*, 2013; Vymazal & Brezinova, 2015).

Most studies to date have focused either on nutrient, pesticide and particles removal efficiencies. Ecotoxicity studies were mostly limited to testing one pesticide or a mixture of up to four pesticides (de Brito Rodrigues *et al.*, 2019; Ding *et al.*, 2011; Finnegan *et al.*, 2017; Hasenbein *et al.*, 2015). The purpose of the present study was to further investigate the efficiency of a retention pond to treat mixtures of pesticides issued from agricultural activities including ecotoxicity tests. For this we investigated the capacity of a free water type wetland not planted (Vymazal, 2007) to treat agricultural runoff water, before it is discharged into an affluent of Ramsar wetland Lake St-Pierre in the fluvial part of the St. Lawrence. The specific objectives were 1- to study the behavior of pollutants in pond water and sediments and their response to precipitation, 2- to evaluate the toxicity of pond water on the micro crustacean *D.magna* and the microalgae *R.subcapitata*, and the toxicity of pond sediments on the amphipod *H.azteca*, and 3- to evaluate the removal by the pond of phosphorus, nitrogen, suspended solids and pesticides of the organophosphorus and emergent group.

2.2 Methods

2.2.1 Site description

The retention basin was built in 2014 by Agriculture and Agri-Food Canada (AAC) on a farmland at Saint-Samuel-de-Horton, Quebec, Canada. Although the study started in 2016 in collaboration with the Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ), with analyses becoming increasingly detailed over the years, here we only present results from 2018 and 2019 when pesticides were assessed in addition to other contaminants. The basin is sitting on clayed soils, it drains 30 hectares of cultured fields, and flows into the Nicolet River via a small stream. It has a volume of 2201 m³, a length of 785 meters and a bean shape. Total precipitations from 1st April to 31 October were higher in 2019 (771 mm) than in 2018 (686 mm; the normal for the period 1982-2012 was 644 mm for this region) as recorded at the meteorological station of Sainte-Clotilde-de-Horton (45.987831°N, -72.259113°W) at a distance of 12 km from the basin. The average monthly temperatures were, respectively in 2018 and 2019, 2.9°C and 3.8°C in April, while it reached 18°C and 15°C in September. The growing degree-days (above 10°C) was 10,1°C in 2018 while it was lower in 2019 and reached 9,4 °C . July was the hottest month on both years, with an average temperature of 21.2°C (2018) and 21.8°C (2019). The pond watershed was planted with corn on both years and also on the previous 2017. Manure and pesticides were applied at the beginning of each season around mid-May (Table 4), while the harvest and ploughing of soils occurred mid-September at the field site.

Table 4. Calendar of agricultural practices on 2018 and 2019 as provided by the farmer.

	2018	2019
Fertilization	Spring: inorganic granular fertilizer 25N-10P-0K-2Mg-3Ca (200 lbs/ac) Post – emergence: Inorganic granular fertilizer 32N-0P-0K	Spring: inorganic granular fertilizer 25N-8P-10K-1.7Mg-2Ca-0.2Zn-1.9S (250 lbs/ac) Post – emergence: Inorganic granular fertilizer 32N-0P-0K
Pesticides used	Field application on May 10: glyphosate, mesotrione and s-metolachlor herbicides Seed treatment: Cyantraniliprole insecticide Thiabendazole and fludioxonil fungicide	Field application on May 15: glyphosate, mesotrione and s-metolachlor herbicides Seed treatment: Cyantraniliprole insecticide Thiabendazole and fludioxonil fungicide

2.2.2 Sampling procedure

Monthly monitoring of water quality was carried out more or less one week before the end of each month from April to September in 2018 (N=6), and from April to the beginning of November in 2019 (N=7; sampling dates are given in the Table S2). Sampling at the end of October in 2018 was not possible since the dam needed to be reinforced at the outlet of the pond. Pond water was sampled from the shoreline using a pole with a stainless beaker fixed at the end. Sampling was done along the inlet to the middle of the pond to get a composite sample that was mixed in a clean bucket (6 L). This composite sample was split into 12 containers with volumes ranging from 125 mL to 1 L depending on the type of analysis. Sediments were collected from a boat in the middle of the pond using the same pole as for water. The water column depth at the sampling site varied from 0.7 to 2 m deep depending on water level (changing along the season). The samples were transported in coolers with icepacks and then analyzed at the CEAEQ and AAC laboratories.

The pond inlet and outlet were equipped with a 6712 Full-Size Portable automatic sampler (Teledyne-ISCO). The inlet autosampler was activated when water level reached 2 cm height in the drainpipe at the entrance during rain events, then filling one 330 mL bottle every 20 min, for a total of 24 bottles at the end of the program. At the outlet, the sampler was triggered after a volume of 4 m³ had run through the flow meter, and in this case one 120 mL bottle was filled every 20 min for a total of 24 bottles. These automated sampling events allowed to collect water for the analyses of TP, TN and TSS. Smaller rainfall events did occur without triggering the autosampler, but were important enough to bring water to the pond. When it was possible (sufficient water), some of these events were sampled manually during the monthly visits to collect water for pesticides, fecal contamination and toxicity tests at the inlet and outlet. Volumes of water flowing through the pond at each rain event were estimated in 2019 from flow meters installed near the autosamplers. However, a breach in the outlet dam generated by heavy rainfalls at the end of March in 2018, which could only be repaired in October, prevented us from accessing to entering and outflowing volumes. This is why loads of TSS and nutrients could not be calculated that year. Loads of pesticides and fecal contamination could not be calculated on both years since sampling events were not synchronized to the automated sampling of TSS and nutrients equipped with flow meters (recording only during large rain events).

2.2.3 Chemical analyses

Nutrient and TSS analyses were done on water samples collected once per month (sampling dates presented in Table S2). In the case of pesticides, they were collected once per week from the end of April until early-July (N= 18 in 2018; N=13 in 2019) for another project on amphibians (Thomson, 2020), and after that they were collected once per month. TP (also total dissolved phosphorus) and TN (also the different forms of nitrogen : NH_3 , NO_2 , NO_3) were analyzed by colorimetry using the MA. 303 – Nutrient method (CEAEQ, 2015a) for water samples, and with the MA. 300 – NTPT 2.0. method (CEAEQ, 2014a) for the sediment samples. In 2018, there were not results in September for TP and TN. TSS were quantified by weight difference of sestonic samples collected on glass fiber filters using the standard method MA. 104 - S.S. 2.0 (CEAEQ, 2012b). Pesticides were analyzed in water and sediments following standard methods. Glyphosate and its by-product AMPA were quantified by high pressure liquid chromatography according to method MA.403-GlyAmp1.0 (CEAEQ, 2011b). Organophosphorus-type pesticides were quantified by gas chromatography according to method MA. 400 – Pest. 1.0 (CEAEQ, 2016b). Emerging pesticides were only analyzed from water samples by gas chromatography with method MA. 403 – Pest. 3.1 (CEAEQ, 2011a). This allows the analysis of 103 pesticides in total each month. Greenhouse gases (CO_2 , CH_4 , N_2O) were also quantified in the retention pond once a month. The method consisted of sampling the pond water in pelagic areas from the pedal boat at three locations: near the entrance, in the middle and near the exit of the pond. At each of these three sampling points, two water samples were taken using a van dorn to quantify the dissolved gases (CO_2 , CH_4 , N_2O) at the surface and bottom of the basin using the headspace method. These vials were preserved for GHG determination by gas chromatography (Thermo 1310, TRI-Plus Head-Space auto-sampler, HSQ 80/100 1.6 mm × 30.5 m in series with MS 5A 1.6 mm × 18.3 m, thermal conductivity and flame ionisation detectors). In the sediments of the pond, the metals were quantified once a month by mass spectrometry with an argon plasma ionizing source using the method MA. 200 – Mét. 1.2 (CEAEQ, 2014b).

2.2.4 Microbiology and phytoplankton biomass

Enumeration of thermotolerant *Escherichia coli* was carried out every month in water and sediments. Enumeration in water samples was done according to the MA.700 - EC BCIG 1.0 method (CEAEQ, 2016), and results are expressed in colony-forming units (CFU) per 100 mL of sample. Enumeration of *E. coli* in sediment samples was done according to the MA. 705 - Ec-

BCIG 1.0 method (CEAEQ, 2013), and the results are expressed in CFU per gram wet weight of sample. The phytoplanktonic biomass was estimated from the chlorophyll-a concentration (Chl-a) in water samples following the standard method MA. 800 – Chlor. 1.0 (CEAEQ, 2012a). Briefly, samples collected on glass fiber filters were extracted in aqueous acetone and quantified by fluorimetry.

2.2.5 Ecotoxicology tests

An acute toxicity test on the micro crustacean *D.magna* at the neonate stage was applied on the monthly water samples. The standard lethal toxicity test (Cl_{50}) over 48 hours was applied using a dilution range from 100 to 0.54% v/v of pond water according to the MA.500 - D.mag 1.1 method (CEAEQ, 2016a). A growth inhibition test was applied on the microalgae *R.subcapitata*, with a prior saturation of pond water with phosphorus (10 mg.L^{-1}) in order to exclude the growth stimulation potentially caused by variations in pond water phosphorus. The test consisted in determining the concentration of pond water causing 25% reduction (Cl_{25}) in algal population growth during a 96-hour exposure, and using a concentration range of 100 to 4.2% v/v of pond water according to the MA.500 - P.sub 1.0 method (CEAEQ, 2015b). The results are expressed in chronic toxic unit ($ctu = 100/Cl_{25}$). The temporal evolution of sediment toxicity was also assessed using the survival and growth test EPS1/RM/33 (ECC, 2017) on the amphipod *H.azteca*. This test was applied on sediments collected in April, before pesticide and manure application (but potentially representing residual contamination of previous year), in May following the application, and in September to represent the end of the open-water season. Sediment samples were kept at -20°C and toxicity tests were all done at once in June 2019, except for the last samples collected in September 2019 that were analyzed separately (GIVE MONTH) after a freezing step at -20°C . The test consisted of placing 20 organisms aged between 7 and 9 days in contact with the pond sediments for 14 days under controlled conditions (ECC, 2017), and using five replicates. Both the percent survival and the growth rate of the organisms were calculated. Growth rate was determined by measuring the length of half of the organisms under the microscope (Leica Wild M8, Richmond Hill, Canada).

2.2.6 Removal efficiency calculation

The removal efficiency of nutrients, TSS, pesticides, the toxicity in water (on the micro crustacea and algae) and fecal contamination were calculated comparing the water quality in the inlet and outlet of the basin during rainfall events. For TP, TN and TSS, concentrations were obtained from

samples collected with the autosampler, and the removal efficiency (% removal) was calculated using two methods, firstly by comparing concentrations (method 1; on both years), and secondly by comparing contaminant loads using entering and outflowing water volumes only available in 2019 (method 2) following Chrétien *et al.* (2016) and Hayes (2011). In 2018, 8 rainfall events triggered the autosamplers, while in 2019, there was only 6 triggered sampling events. For pesticides, fecal contamination and toxicity, since the water was sampled manually (4 events) and flow rates are unavailable, the removal efficiency could only be calculated based on concentrations. The % removal was calculated for each event and then averaged over a year or over both years.

METHOD 1
$$\% \text{ removal} = \frac{(C_{in} - C_{out})}{C_{in}} \times 100 \quad (1)$$

where C_{in} is the contaminant concentration of the inlet, and C_{out} the concentration of the outlet.

METHOD 2
$$ETL = V_i C_i \quad (2)$$

$$\overline{ETL}_x = \frac{\sum ETL_x}{e} \quad (3)$$

where ETL is the event-total load of any specific rain event, either entering in the pond (ETL_{in}) or outflowing from the pond (ETL_{out}), (V_i) is the entering or outflowing water volume, and C_i is the concentration (or toxicity expressed by ctu) in the inlet or outlet.

2.2.7 Statistical analyses

All statistical tests and figures were done with Rstudio Version 1.2.5019. In most cases, the x-axis scale was based on the numbers of field trips over a season in order to present both years on the same figure. For pesticides, the x-axis scale was made from the exact field dates (Table S2) to represent the higher sampling frequency at the beginning of the season. Spearman correlations were used to explore the links between variables collected on both years combined. For comparisons among years, the Wilcoxon test was applied since normality and homogeneity assumptions were not met. We used a significance level of $\alpha = 0.05$ for all statistical analyses. In the case of the toxicity test on *H. azteca*, a comparison between months and years was also done using an ANOVA.

2.3 RESULTS

2.3.1 Precipitation regime

Cumulative precipitations falling as rain for each month (starting from 1 April) are presented in Figure 4A with 2019 showing higher precipitations as in the previous year, although the difference is not significant ($p=0.40$). Monthly precipitations (between each field trip) are also presented (Figure 4B), showing periods of heavier rainfall at the end of April when the snow was thawing, and in June and October (neither significant among years; $p=0.25$). Rain events were rarely important enough to trigger the autosampler; very often the rain was totally absorbed by the vegetation and soils without generating significant water inputs to the pond. This greatly limited the dataset for exploring linkages. Nevertheless, there is a significant correlation between cumulative precipitations and the concentration of contaminants (nitrogen and phosphorus) measured at any given date ($r=0.79$ for nitrogen and $r=0.85$ for phosphorus, $p<0.05$; supplementary Table 10).

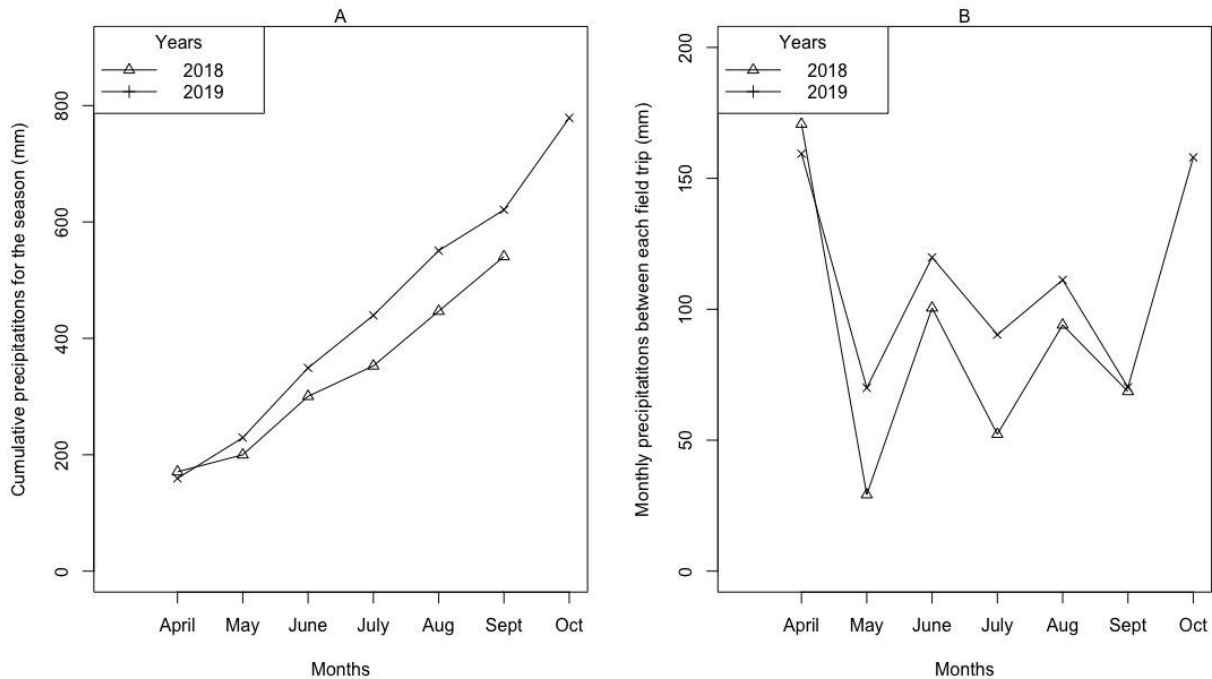


Figure 4. A) Cumulative precipitations over the open-water season, and B) monthly precipitations (between each field trip) in 2018 and 2019.

2.3.2 Nutrients and trophic status

The TN concentrations increased in water from May to July, from 0.76 to $1 \text{ mg.L}^{-1} \text{ N}$ in 2018, and from 1 to $2.3 \text{ mg.L}^{-1} \text{ N}$ in 2019 (Figure 5A), and then peaked in October ($4.5 \text{ mg.L}^{-1} \text{ N}$ in 2019; not

measured in 2018). In 2018, the criterion representing over-fertilized watersheds in Quebec (1 mg N.L^{-1} ; (MDDELCC, 2017)) was only reached in July and August, while in 2019, all samples remained above this criterion (except April). An increasing trend of TN in pond sediment was also observed on both years (Figure 5B), which correlated with N in the water (both years combined, $r=0.53$, $p=0.04$). TN in pond water also correlated with cumulative precipitations (both years combined, $r=0.79$, $p<0.05$). The N_2O concentration in water was also significantly correlated to TN ($r=0.75$, $p=0.03$).

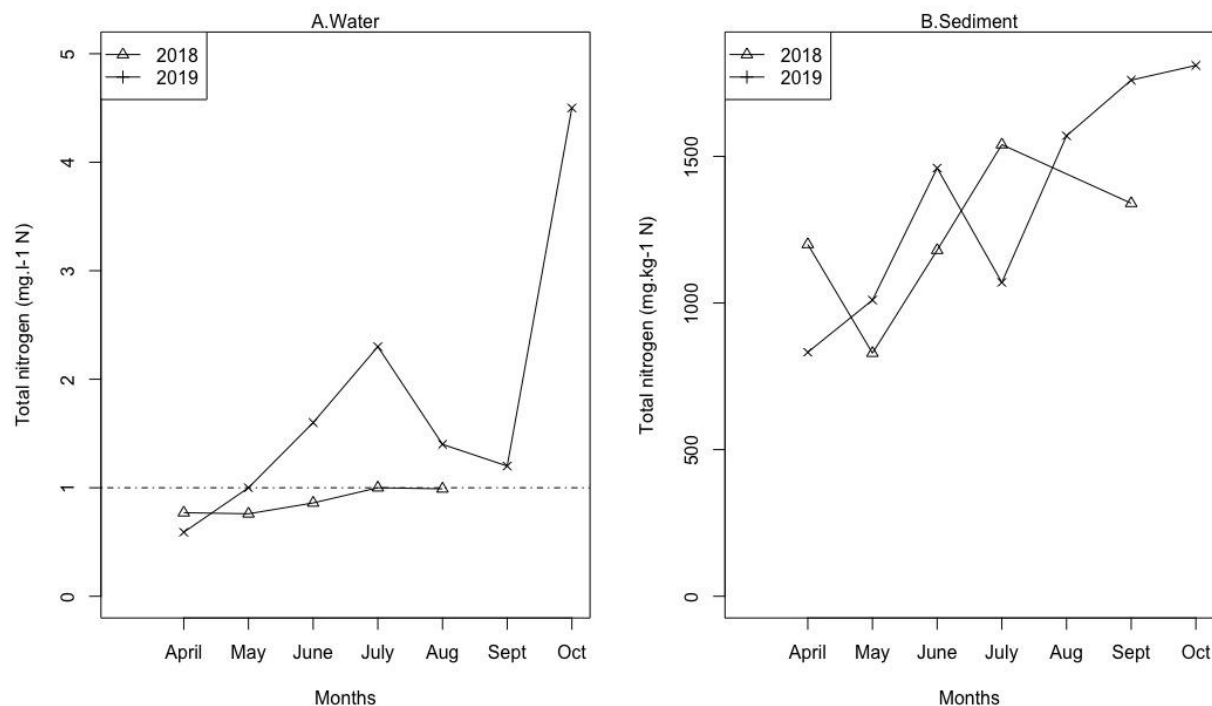


Figure 5. Temporal evolution of total nitrogen concentration (TN) in pond water (A) and sediments (B) on both years. The dotted line represents the criterion set at 1 mg.L^{-1} , considered as representative of over fertilized watersheds in Quebec (MDDELCC, 2017).

In pond water, TP concentration also increased between May and June (by 7.6 times in 2018 and by 2 times in 2019; Figure 6A); it peaked in August 2018 ($120 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, data not available after August) and in October 2019 ($380 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$). Concentrations always remained above the chronic criterion for the protection of aquatic life ($30 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, except in May 2018; (MDDELCC, 2017)). Phosphorus was principally found in the form of particles (subtracting the various dissolved forms to TP), this fraction representing 70% of TP in 2018 and 53% in 2019. There was a positive correlation between TP in water and cumulative precipitations (both years combined, $r=0.82$, $p=0.001$). In sediments, no specific patterns could be observed, and there was no difference between years (on average 804 mg P.kg^{-1} in 2018 and 734 mg P.kg^{-1} in 2019). Sediment TP correlated with calcium concentrations (both years combined, $r=0.80$, $p=0.002$).

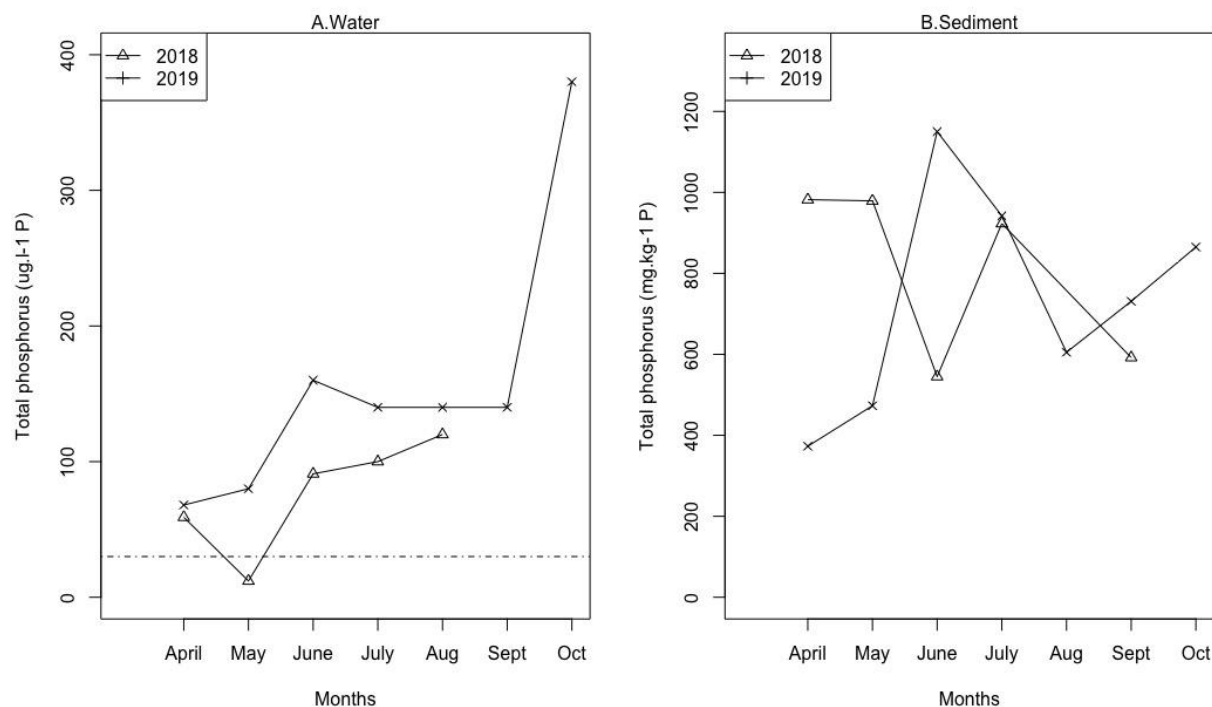


Figure 6. Temporal evolution of total phosphorus concentrations (TP) in pond water (A) and sediments (B) on both years. The dotted line represents the chronic criterion for the protection of aquatic life set at 30 $\mu\text{g l}^{-1}$.

On average, all measured nutrients were significantly ($p < 0.05$) higher in 2019 than in 2018 (Table 5). Particulate phosphorus and NH_4 are the predominant forms of nutrients.

Table 5. Average and standards deviations of the different forms of phosphorus (in $\mu\text{g.L}^{-1}$) and nitrogen (in mg.L^{-1}) in the pond water on both years. Total phosphorus was partitioned into the dissolved (TPd) and particulate fractions (TPp). Average pH and water temperature (from the thermistor chain) are additionally given.

	<i>TP</i>	<i>TPd</i>	<i>TPp</i>	<i>TN</i>	<i>NH₄</i>	<i>NO₂ + NO₃</i>	<i>pH</i>	<i>Temp</i>
2018	98 ± 25	29 ± 8	69 ± 27	0.88 ± 0.12	0.05 ± 0.05	0.02 ± 0.01	7.6 ± 0.3	14.9 ± 4.7
2019	158 ± 104	61 ± 63	97 ± 157	1.8 ± 1.3	0.65 ± 1.4	0.13 ± 0.14	7.2 ± 0.4	14 ± 7.2

Concentrations of Chl-a in water (only analyzed in 2019) increased from April (4.1 mg.L^{-1}) to August (116 mg.L^{-1}), and then decreased to reach 29 mg.L^{-1} at the end of October. Average concentrations of TP and Chl-a correspond to the hypereutrophic status.

2.3.3 Suspended solids

Trends in suspended solids are different on both years (Figure 7). In 2018, TSS peaked in June (35 mg.L^{-1}), although sampling stopped in August that year. In 2019, TSS rather peaked in September (reaching the same value of 35 mg.L^{-1}). The criterion of a satisfying water quality for the ecosystem health (13 mg.L^{-1} ; (MDDELCC, 2017)) were exceeded for both seasons (except in April 2018).

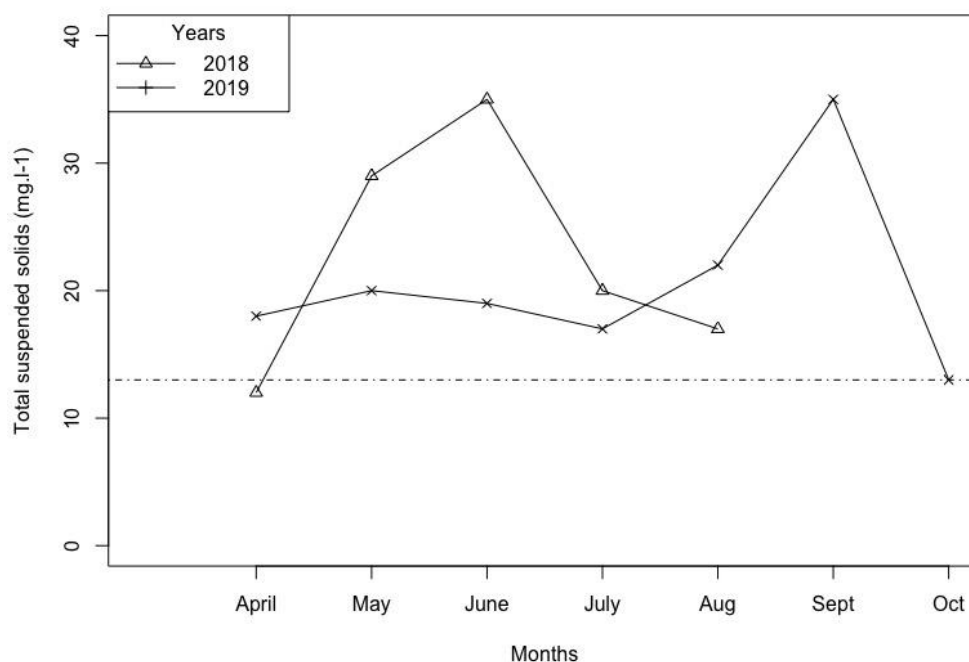


Figure 7. Temporal evolution in the concentration of the total suspended solids (TSS) in pond water on both years. The dotted line represents the criterion of a satisfying water quality for the protection of aquatic life set at 13 mg l^{-1} .

2.3.4 *Escherichia coli* abundance

There was no significant difference in the abundance of *E. coli* between years (on average 193 CFu/100 mL in 2018 and 642 CFu/100 mL in 2019; Figure 8A). The seasonal trend was relatively similar, with the abundance peaking in July (580 CFu/100 mL in 2018, 210 CFu/100 mL in 2019). In 2019, the abundance also peaked in October (4000 CFu/100 mL). The trends were similar between sediments and water on both years (Figure 8B), as demonstrated by a positive significant correlation ($r= 0.56$, $p=0.04$).

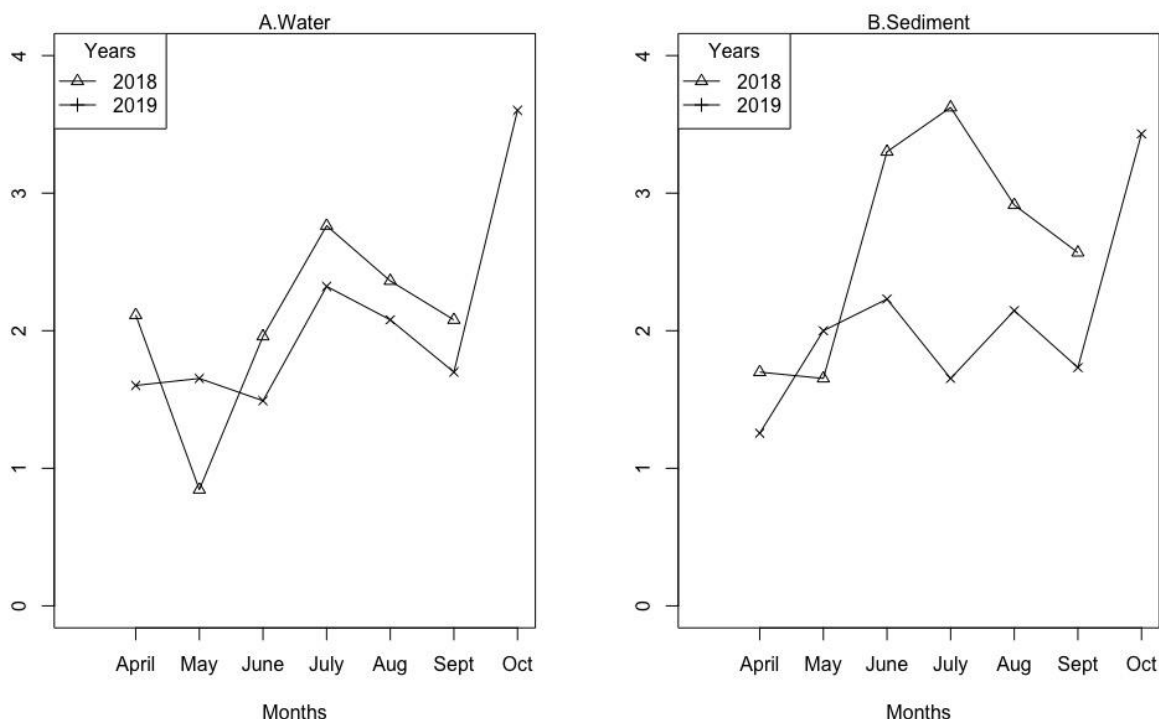


Figure 8. Evolution of the number of *E. coli* colonies (represented by log₁₀) in pond water (A) and sediments (B) on both years.

2.3.5 Pesticides in pond water

Out of the 103 pesticides analyzed, 8 were detected in the water in 2018: glyphosate (GLY), aminomethylphosphonic acid (AA), metolachlor (MET), mesotrione (MEN), atrazine (ATR), desethyl-atrazine (DA), thiamethoxam (THM), chlorantranilipole (CHL). Two additional pesticides were detected in 2019: cyantranilipole (CYA) and clotianidin (CLO). GLY was detected from the beginning of the season (starting at around 0.17 $\mu\text{g.L}^{-1}$ in 2018, and 0.18 $\mu\text{g.L}^{-1}$ in 2019; Figure 9). This herbicide peaked on 15 June in 2018 (1.7 $\mu\text{g.L}^{-1}$) and on 2 July in 2019 (7.1 $\mu\text{g.L}^{-1}$), and overall was found in significantly higher concentrations in 2019 than in 2018 (by 7.8 times). The by-product of GLY, AA, peaked on 23 July in 2018 (2.5 $\mu\text{g.L}^{-1}$), and similarly as for GLY, on 2 July in 2019 (1.3 $\mu\text{g.L}^{-1}$; Figure 9). Both GLY and AA could still be detected at the end of the season, and both are positively correlated ($r = 0.92$, $p < 0.001$).

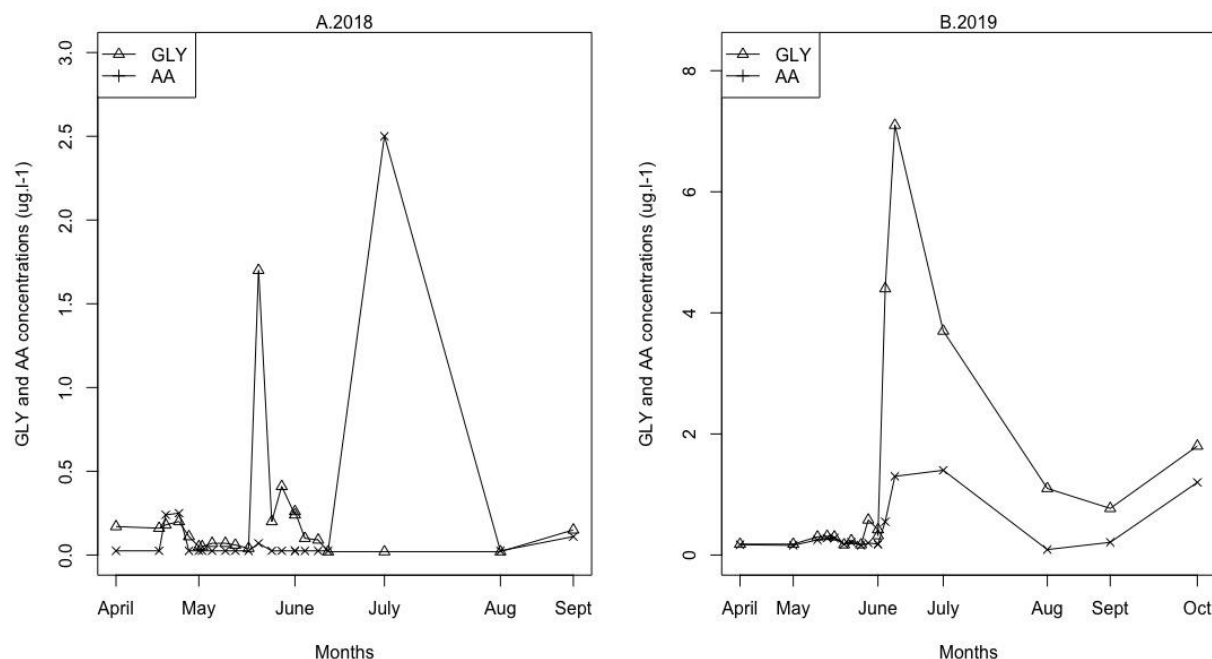


Figure 9. Temporal evolution of glyphosate (GLY) and its by-product aminomethylphosphonic acid (AA) ($\mu\text{g.L}^{-1}$) in pond water in 2018 (A) and 2019 (B).

In 2018, ATR reached the highest concentration in June ($0.08 \mu\text{g.L}^{-1}$), and averaged $0.036 \mu\text{g.L}^{-1}$ that year (Figure 10). Its by-product DA was also present in April ($0.06 \mu\text{g.L}^{-1}$) and July ($0.04 \mu\text{g.L}^{-1}$), with an average concentration of $0.034 \mu\text{g.L}^{-1}$ in 2018. The trend was different in 2019, with a detection of ATR only twice in April and May ($0.025 \mu\text{g.L}^{-1}$), while DA was only detected in May (at $0.01 \mu\text{g.L}^{-1}$). The average concentrations were thus lower (respectively 0.010 and $0.005 \mu\text{g.L}^{-1}$ for ATR and DA).

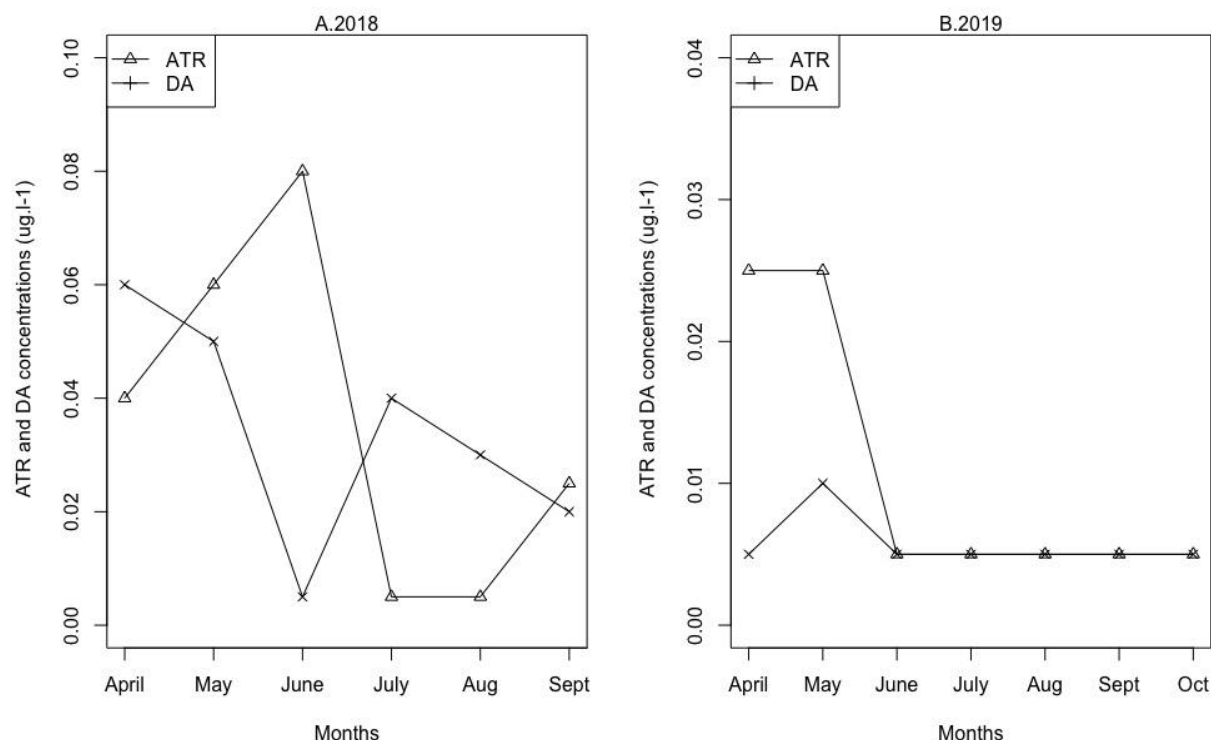


Figure 10. Temporal evolution of atrazine (ATR) and its by-product desethyl-atrazine (DA) ($\mu\text{g.L}^{-1}$) in pond water in 2018 (A) and 2019 (B).

MET was detected at low concentrations at the beginning of the season ($< 0.06 \mu\text{g.L}^{-1}$ in 2018, $< 0.08 \mu\text{g.L}^{-1}$ in 2019; Figure 11), it peaked on 6 July in 2018 ($0.86 \mu\text{g.L}^{-1}$) and on 2 July in 2019 ($34 \mu\text{g.L}^{-1}$), and then decreased on both years (to $0.19 \mu\text{g.L}^{-1}$ in September 2018, and to $0.41 \mu\text{g.L}^{-1}$ in October 2019). Overall, concentrations are 13 times higher in 2019 than in 2018 ($p = 0.01$). MEN was only detected in July for the year 2018 ($0.037 \mu\text{g.L}^{-1}$; Figure 11a), while it was detected more often and at concentrations 122 times higher ($p = 0.02$) in 2019 (Figure 11b). It peaked on 2 July (reaching $8.4 \mu\text{g.L}^{-1}$) and then was no longer detected until the end of the season.

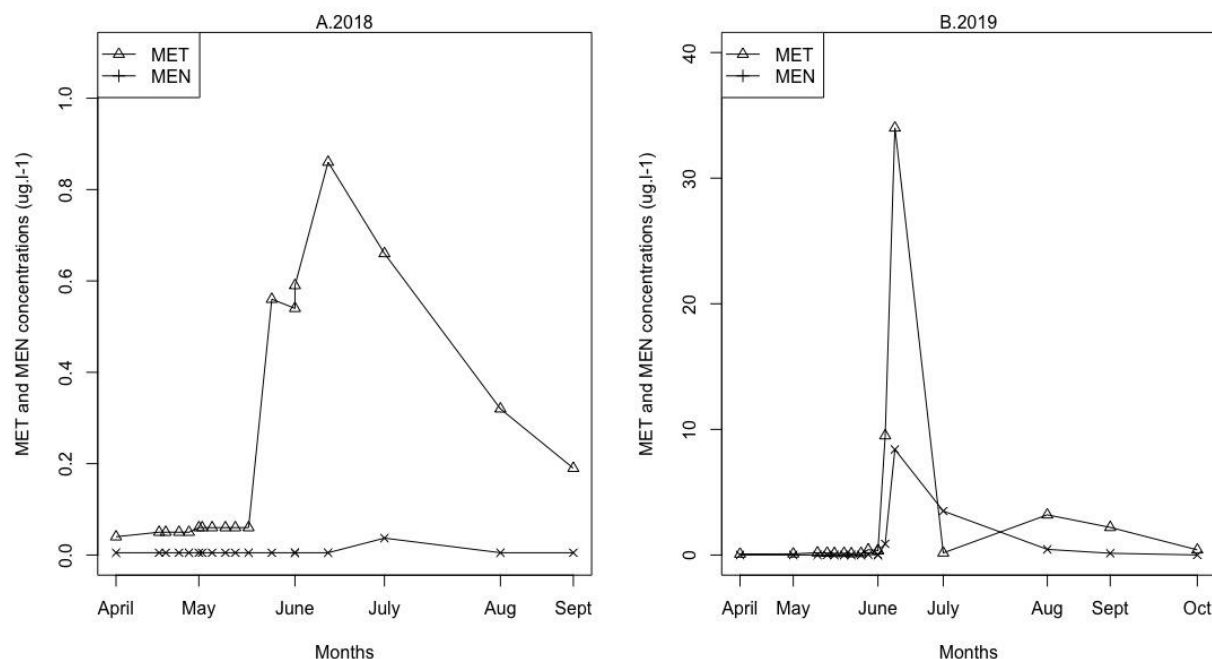


Figure 11. Temporal evolution of metolachlor (MET) and mesotrione (MEN) herbicides ($\mu\text{g.L}^{-1}$) in pond water in 2018 (A) and 2019 (B).

Only two insecticides were detected in the pond: CHL and THM (Figure 12). CHL was detected from the beginning of the season (around 96 ng.L^{-1} in 2018, and 37 ng.L^{-1} in 2019). In 2018, the highest concentration was measured in April (96 ng.L^{-1}), while in 2019 there were two peaks on 31 May (52 ng.L^{-1}) and in October (55 ng.L^{-1}). There was significantly higher concentrations of CHL in 2018 than in 2019 (1.8 times; $p < 0.001$). THM was detected at four occasions between April and June 2018 (ranging from 10 to 16 ng.L^{-1}). In 2019, it was detected in April (27 ng.L^{-1}), it peaked on 31 May (49 ng.L^{-1}) and 2 July (42 ng.L^{-1}), and then it was not detected until the end of the season. THM concentrations were significantly higher in 2019 (4.7 times) than on the previous year ($p = 0.039$). The chronic aquatic life criterion of 8 ng.L^{-1} for THM (MDDELCC, 2017) was exceeded three times in 2018 and eight times in 2019.

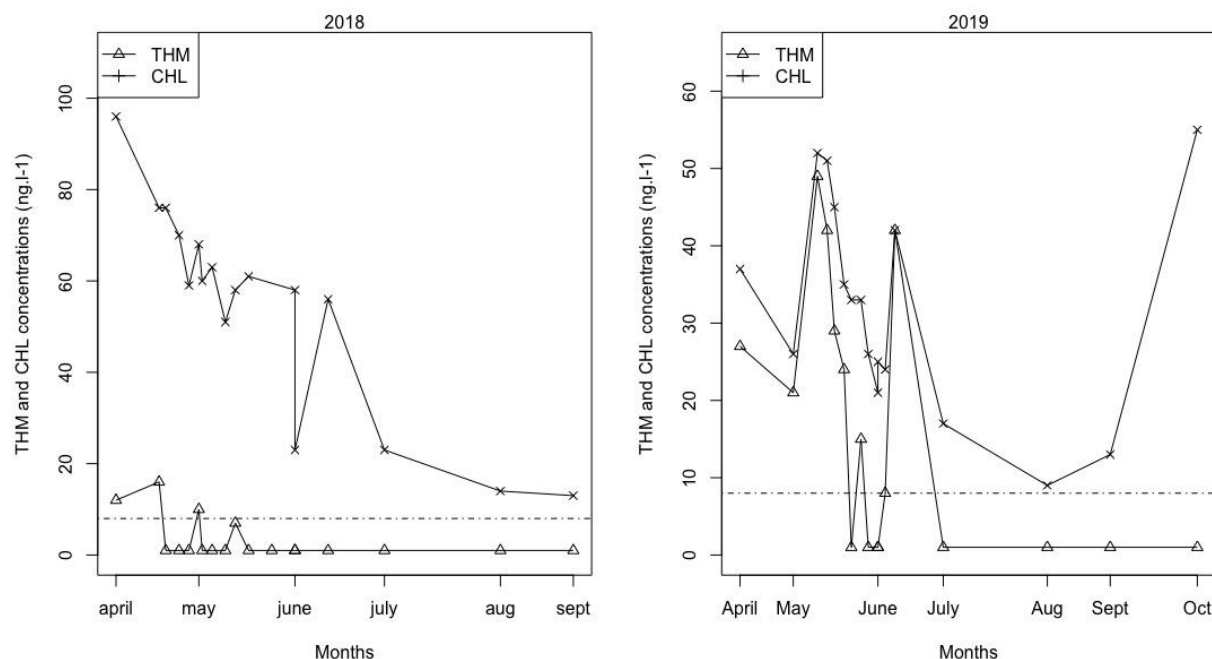


Figure 12 Temporal evolution of thiamethoxame (THM) and chlorantranilipole (CHL) insecticides (ng.L^{-1}) in pond water in 2018 (A) and 2019 (B). The dotted line represents the chronic criterion for the protection of aquatic life set at 8 ng.L^{-1} for THM.

CYA and CLO were only detected in 2019 (Figure 13). CYA peaked on 31 May (270 ng.L^{-1}) and on 2 July (130 ng.L^{-1}), and it was also detected at the end of the season in October (100 ng.L^{-1}). Although at much lower concentrations, CLO also peaked on 31 May (26 ng.L^{-1}), on 2 July (30 ng.L^{-1}) and in October (17 ng.L^{-1}).

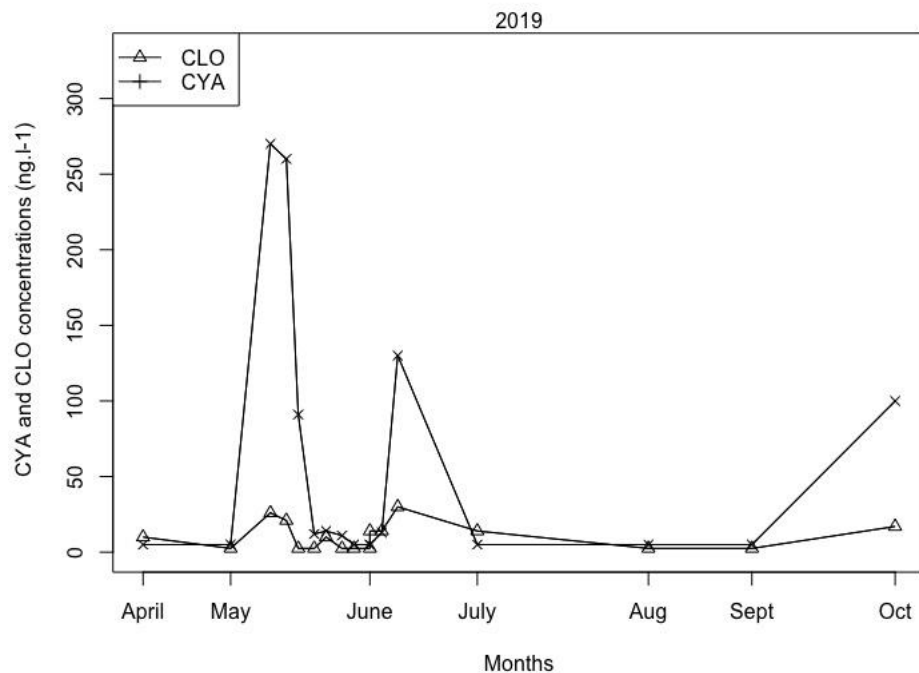


Figure 13. Temporal evolution of cyantranilipole (CYA) and clotianidin (CLO) insecticides (ng.L⁻¹) in pond water in 2019.

2.3.6 Pesticides in sediments

Only two pesticides were detected in the sediments of the basin: GLY and its by-product AA (Figure 14). GLY was detected from the beginning of season in April (0.025 µg.g⁻¹ in 2018, and 0.043 µg.g⁻¹ in 2019). In 2018, it peaked in August (0.08 µg.g⁻¹), while in 2019, it peaked both in August (0.45 µg.g⁻¹) and in October (0.79 µg.g⁻¹). Its by-product AA was also detected from the beginning of the season (0.046 µg.g⁻¹ in 2018, and 0.038 µg.g⁻¹ in 2019). In 2018, the highest concentration was in April (0.046 µg.g⁻¹) and then decreased until the end of the season, while in 2019 the peak occurred in October (0.55 µg.g⁻¹). Both pesticides were found in much higher concentrations (by one order of magnitude) in 2019 (on average 0.251 µg.g⁻¹ GLY and 0.171 µg.g⁻¹ AA) than in 2018 (on average 0.025 µg.g⁻¹ GLY and 0.02 µg.g⁻¹ AA) ($p < 0.05$), and they were highly correlated (both years combined, $r = 0.99$, $p < 0.001$).

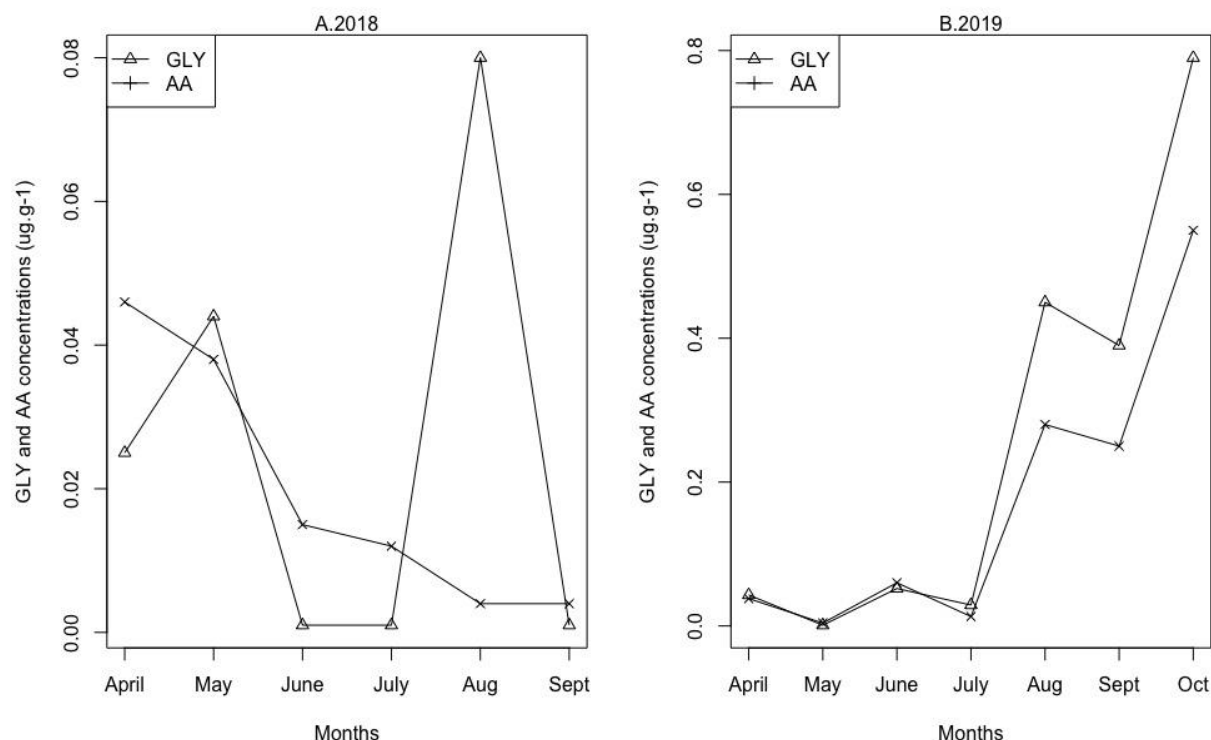


Figure 14. Temporal evolution of glyphosate (GLY) and its by-product AA ($\mu\text{g.L}^{-1}$) in pond sediment in 2018 (A) and 2019 (B).

2.3.7 Ecotoxicology tests

The water in the retention pond showed no toxic effects on the micro crustacean *D. magna* on both years. However, toxic effects were observed on the green microalgae *R. subcapitata* expressed as growth inhibition (Figure 15). There was a significant difference in algal growth inhibition between 2018 and 2019: chronic toxicity (expressed as CTu) systematically remained higher in 2018 than in 2019 (except in August). The highest toxicity was observed in September 2018 (above 3 CTu), while it remained at about 2 CTu from June to September in 2019 and then decreased. The toxicity by pond water remained above the criterion of 1 CTu (MDDELCC, 2017) on both years, which means the pesticide mixture was causing a chronic toxicity to this algae expressed as growth inhibition. This toxicity was slightly correlated to TSS (both years combined, $r=0.48$, $p=0.04$). We found no impact of pond sediments on the benthic amphipod *H. azteca*. Survival percentages were all above 81%. The seasonal and annual variability in survival and growth were below the biological variability (20%) of this species maintained in culture.

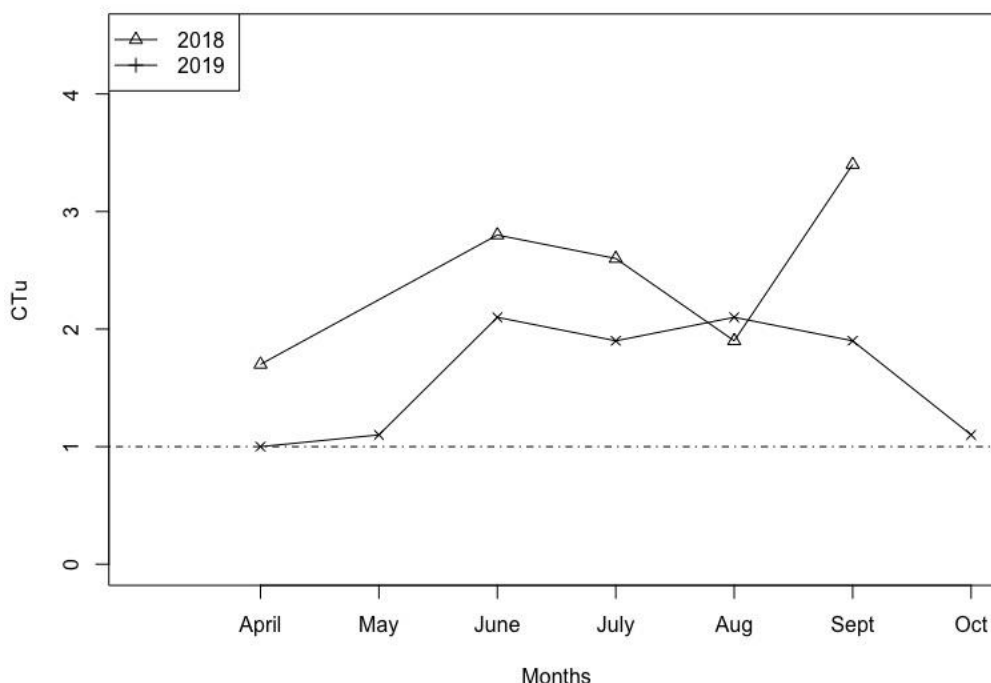


Figure 15. Temporal evolution of pond water toxicity on the microalgae *R. subcapitata* in 2018 and 2019, where CTu means chronic toxicity unit. The dotted line represents the criterion of 1 CTu, which means chronic effects by the pesticide mixture expressed as a growth inhibition.

2.3.8 Removal efficiency of contaminants

The toxicity of the contaminant mixture (expressed as micro crustacean lethal and algal growth inhibition) was compared between water entering the pond and water outflowing from the pond, allowing to calculate a removal efficiency of toxicity, just as measured for the other variables. The efficiency of the pond to reduce the toxicity for *D.magna* could not be calculated because no effects were observed on both years. Removal efficiencies of toxicity to the algae and of pesticides (and of fecal contamination) varied extensively along the season and among years (see Tables 6 and 7). In 2018, GLY and its by-product AA presented the highest removal efficiencies, followed by thiamethoxam. Removal of DA, MET and CLO (and fecal contamination) by the pond (i.e. positive removal efficiencies, RE) was only observed twice along the sampling season. For the other cases, negative percentages were obtained on the majority of dates (i.e. average concentrations in outflowing water above entering water concentrations). In the case of ATR, average concentrations were similar in incoming and outflowing waters, and therefore removal efficiencies were close to zero.

Table 6. Average and standard deviation values of toxicity to the algae (Alg; values in CTu), fecal contamination (CFu/100 mL), herbicides (those given in $\mu\text{g.L}^{-1}$), and insecticides (those given in ng.L^{-1}) in the entering water or inflow (IN) and in the outflowing water or outflow (OUT), together with the removal efficiencies (RE %, calculated based on concentrations) of the retention pond in 2018.

		<i>Alg</i>	<i>E.coli</i>	<i>GLY</i>	<i>AA</i>	<i>ATR</i>	<i>DA</i>	<i>MET</i>	<i>MEN</i>	<i>THM</i>	<i>CHL</i>	<i>CYA</i>	<i>CLO</i>
	In	3 $\pm$ 1.1	1126 $\pm$ 887	0.67 $\pm$ 0.47	0.7 $\pm$ 0.39	0.02 $\pm$ 0.03	0.03 $\pm$ 0.02	0.55 $\pm$ 0.36	100 $\pm$ 106.4	50.8 $\pm$ 23.9	67.8 $\pm$ 28.4	<DL	22.1 $\pm$ 14.9
	Out	3.1 $\pm$ 1.2	534 $\pm$ 376	0.46 $\pm$ 0.34	0.42 $\pm$ 0.23	0.02 $\pm$ 0.03	0.02 $\pm$ 0.02	0.53 $\pm$ 0.34	93.3 $\pm$ 87	46.8 $\pm$ 24.3	71.5 $\pm$ 19.3	<DL	21.6 $\pm$ 14
RE %	2018-05-03	26	-206	14	58	0	0	0	0	39	9	NA	0
	2018-10-23	-7	95	69	76	0	33	0	16	6	-20	NA	5
	2018-11-06	-21	41	11	11	0	75	9	-6	10	-9	NA	7
	2018-11-14	-27	-10	4.0	3	0	0	2	-14	17	-18	NA	-10

In spring 2019, only AA and CHL showed positive removal efficiencies (on 29 April and 21 May, Table 7), while all other variables presented negative values (or null). However, on 3 November, all pesticides were efficiently removed by the pond, with RE varying between 2 and 95% (the removal of THM being most efficient).

Table 7. Average and standard deviation values of toxicity algae (CTu), fecal contamination, herbicides ($\mu\text{g.L}^{-1}$), insecticides (ng.L^{-1}) in the inflow (IN) and outflow (OUT) and removal efficiencies (RE %) of the retention pond in 2019.

		<i>Alg</i>	<i>E.coli</i>	<i>GLY</i>	<i>AA</i>	<i>MET</i>	<i>MEN</i>	<i>THM</i>	<i>CHL</i>	<i>CYA</i>	<i>CLO</i>
	In	0.8 $\pm$ 0.5	4156 $\pm$ 4219	1.08 $\pm$ 1.46	1.2 $\pm$ 1.7	0.35 $\pm$ 0.51	16.3 $\pm$ 22.5	11.3 $\pm$ 8.0	42 $\pm$ 14.3	52.8 $\pm$ 55.7	10.5 $\pm$ 9.3
	Out	0.7 $\pm$ 0.3	4022 $\pm$ 4593	1.04 $\pm$ 0.94	0.78 $\pm$ 0.73	0.36 $\pm$ 0.34	24.7 $\pm$ 17.4	17.3 $\pm$ 21.4	46.5 $\pm$ 14.4	100 $\pm$ 55.5	18.6 $\pm$ 12.2
RE %	2019-04-29	0,0	-29	-213	-100	-2300	0	-360	-73	0	-580
	2019-05-21	NA	99	-46	13	-50	0	-50	12	0	0
	2019-11-03	23	0	44	57	26	22	95	2	18	-55
	2019-11-04	0	-939	-109	-43	-68	-500	0	-2	-21	-41

For nutrients and suspended solids, removal efficiencies remained positive and did not vary significantly for the different dates of rain events within a given year ($p > 0.25$ for TSS, TP or TN), so values were averaged for each year on Table 8 (but all values exploited for testing diff. between years). The removal of TSS, TP and TN were respectively 67%, 35% and 10% in 2018 ($n = 7$), and 79% ($n = 9$), 53% ($n = 9$), and 37% ($n = 9$) in 2019 for a calculation based on the concentrations (method 1). Differences of the efficiencies averages were not significant between years for any of the three variables ($p > 0.11$). In 2019, removal efficiencies calculated based on the contaminant loads (using entering volumes and concentrations) were higher (100% for TSS, 97% for TP and 97% for TN). The difference among calculation methods was significant for TP and TN ($p < 0.05$), but not for TSS ($p = 0.08$).

Table 8. Average and standard deviation values of total phosphorus (TP) ($\mu\text{g.L}^{-1}$), total nitrogen (TN) (mg.L^{-1}), total suspended solids (TSS) (mg.L^{-1}) in the inflow (IN) and outflow (OUT) and removal efficiencies (RE %) based on concentration (1) and load (2) of the retention pond. NA=not analysed because entering and outflowing water volumes could not be measured.

		TP	TN	TSS
2018	IN	489 $\pm$ 431	8.63 $\pm$ 4.25	216 $\pm$ 309
	OUT	326 $\pm$ 156	8.45 $\pm$ 4.77	68 $\pm$ 51
RE %	Method 1	38 $\pm$ 30	10 $\pm$ 16	67 $\pm$ 18
	N=7			
	Method 2	NA	NA	NA
2019	IN	991 $\pm$ 1208	8.65 $\pm$ 8.52	141 $\pm$ 137
	OUT	405 $\pm$ 432	5.00 $\pm$ 3.56	23 $\pm$ 13
RE %	Method 1	53 $\pm$ 22	37 $\pm$ 23	79 $\pm$ 5
	N=9			
	Method 2	97 $\pm$ 3	97 $\pm$ 3	100 $\pm$ 1
	N=6			

2.4 Discussion

The general seasonal trend for most contaminants is to peak between June and July, with an additional peak observed in October (2019). In the case of suspended solids, they rather peaked in May-June and in September. Concentrations were particularly high during months with high precipitations (June in 2018: 101 mm; October in 2019: 158 mm) and nutrients contaminants

correlated with cumulative rain. Precipitations are known to impact the concentrations of contaminants in runoff (Tondera *et al.*, 2018), but each rainfall event is unique in terms of quantity, intensity and duration, with the preceding soil moisture and vegetation cover also influencing runoff (Tomer *et al.*, 2010; Tondera *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2017). The application of chemical fertilizers, manure and pesticides mid-May and after the harvest in September, when soils are bare and vulnerable to leaching, causes an efficient transfer of nutrients, particles and pesticides to aquatic systems after rain events (J. Holz *et al.*, 2015).

2.4.1 The behavior of classic contaminants

The manure and chemical fertilizers applied on the fields in spring are the main sources of P and N found in the retention pond (Asmala *et al.*, 2001; MDDEFP, 2012), while a certain quantity accumulated in soils could have also contributed to this transfer (Giroux & Simoneau, 2008). Concentrations were significantly higher in 2019 (Table 5), in agreement with the higher quantities of inorganic fertilizers applied that year (Table 4). TP always remained above the chronic criterion for the protection of aquatic life in the pond, thus the system can be classified as hypereutrophic (on average $133 \mu\text{g P L}^{-1}$), which promotes the growth of algae and plants (MDDEFP, 2013). The phytoplanktonic biomass was indeed quite high in the pond (on average $65 \mu\text{g Chl-a L}^{-1}$). Particulate P was the main form of phosphorus measured in the pond (on average 62 %), therefore erosion was likely its major transport mechanism to the pond (DeBusk *et al.*, 2004; Dunne & Reddy, 2004). Retention (sedimentation) was shown to be mainly responsible for the removal of particulate P in free water surface wetlands (Kadlec & Wallace, 2009b). In constructed wetlands, the sorption and removal of P are governed by concentrations of calcium (Wang *et al.*, 2017), which was correlated to TP in the pond sediment.

In terms of nitrogen, the criterion used to qualify over-fertilized watersheds in Quebec (MDDELCC, 2017) was reached only in July and August 2018, while all samples remained above the criterion in 2019 (except April). Seasonal changes in water and sediment N were correlated, and NH_4^+ was the main form of N on both years (36%). This form is known to adsorb on clay-humic complexes in wetlands, explaining this correlation in the pond sediment. This was thus a significant removal mechanism acting in the studied pond. Others have reported that adsorption on soil particles was acting on N removal from agricultural runoff by free water surface wetlands in China (Lu *et al.*, (2008). Moreover, soil microorganisms are known to consume NH_4 and conduct denitrification that releases N_2 but also N_2O depending on the presence of oxygen. Volatilization (including N_2O production) was identified as a predominant pathway for N removal

in aquatic systems (Fisher & Acreman, 2004; Kadlec & Wallace, 2009a). We found a significant correlation between TN and N₂O concentrations in pond water, suggesting the interest in exploring microbial activity as a potentially efficient removal mechanisms of nitrogen in agriculture ponds.

Suspended solid was the first contaminant to increase in the pond (in May, particularly in 2018). Agricultural landscapes are greatly affected by erosion as one of the main sources of suspended solids in aquatic systems, erosion mainly caused by precipitations but also by winds (Gangbazo *et al.*, 2002; Tomer *et al.*, 2010). Bacterial and algal growth (and their decomposition into detrital matter) are also known as significant sources of suspended solids (Kadlec & Wallace, 2009b), but their contribution is variable over time and regulated by the environmental conditions that control the biological response. Interestingly, suspended solids did not peak in October despite high rainfalls (158 mm) and bare soils in this period of the year. One hypothesis is that soils being more humid in October, they were potentially less easily washed out to the pond (J. Holz *et al.*, 2015). The fast decrease in TSS observed after each peak indicates that sedimentation was the main removal process (Gangbazo *et al.*, 2002; Tomer *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2017). Since particles were apparently less eroded in October, the other contaminants were more likely brought with runoff or drainage water rather than through particle erosion.

The application of cattle manure at the beginning of the season each year was likely mainly responsible of the input of *E. coli* in the pond as demonstrated by others (Kadlec & Wallace, 2009b; Schreiber *et al.*, 2015). Although source tracking was not achieved in the present study, inputs may also come from wildlife living in the surrounding of the pond (Kadlec & Wallace, 2009b). The decline in the abundance of *E. coli* in pond water between July and September was likely linked to the life expectancy of *E. coli* (30 days in water and 50 days in sediments; Kadlec & Wallace 2009b).

2.4.2 The behavior of pesticides

Pesticides originate from the application mid-May of a product called Halex GT (Syngenta Canada, 2019) mainly composed of GLY (25%), S-MET (25%) and MEN (2.5%) (Table 4). The treatment of seeds with the product called Fortenza, mainly composed of the insecticide CYA, is also responsible for the observed pattern (Table 4). A certain fraction of the pesticides measured early in the season could also originate from the application on the previous years and accumulated in soils surrounding the pond (Giroux, 2019).

Several pesticides detected in the pond are characterized as mobile in soils (Table 9 and 10). The pond was fed by a field drainage system; pesticides that have infiltrated into soils with rainfall could reach the drainage system and be discharged to the pond. Tomer *et al.* (2010) studied the source-pathway of contaminants during rainfall-runoff events in artificially drained agricultural watershed, and reported that drainage water flows is a main transport mechanism. The highest concentrations occurred during months with highest rainfalls (June, July and October), thus pesticides inputs by runoff appears to be an important transport pathway for the studied pond (Auchope, 1978; Giroux, 2004; Mojiri *et al.*, 2020; Reichenberger *et al.*, 2007; Stuart *et al.*, 2012; Syngenta Canada, 2019). Concentrations of most pesticides were significantly higher in 2019, which was a wetter year. Others showed that leaching of pesticides increases with precipitation (Tiktaka *et al.*, 2003). GLY was the first pesticide detected in 2018, considered to be a strongly-sorbing pesticide ($\log K_{oc} > 3$), and therefore mainly transported through soil erosion (Wu *et al.*, 2004). However, seasonal patterns in GLY and TSS were not correlated here.

Peak concentrations in GLY, MET and MEN were significantly correlated and occurred in June-July. In fact, correlations were stronger for pesticides having a more similar solubility ($\log K_{oc}$; Tables 9 and 10), indicative of a similar behavior (Reichenberger *et al.*, 2007; Tang *et al.*, 2012). The by-product of GLY, AA, arrived to the pond approximately 5 weeks later than his precursor on both years, which corresponds to its half-life time in water (Aparicio *et al.*, 2013; Mojiri *et al.*, 2020). Microbial activity is the main degradation process leading to the formation of AA from GLY (Battaglin *et al.*, 2014; Coupe *et al.*, 2012). MET degradation was slower in the pond, as it decreased only after one to three months after it peaked, depending on the year. It is indeed considered moderately persistent in water (Table 9), and its degradation is also carried out by microbial activity (Mojiri *et al.*, 2020). MEN degradation occurred after one month on both years, while previous studies indicate that this pesticide is slightly persistent in water and also degraded by microbial activity (Table 9).

Table 9. Physico-chemical characteristics of the herbicides detected in the retention pond.

<i>Herbicides</i>	<i>GLY</i>	<i>ATR</i>	<i>MET</i>	<i>MEN</i>
Classification	Organic phosphorus	Symmetrical triazine	Aniline substitut	Aromatic ketone
Mode of operation	Systematic non-selective	Systemic: inhibits photosystem II	Systemic: inhibition of mitosis and cell division	Inhibition of carotenoid biosynthesis
Log Kow	-3.4 No lipholic	2.61 No lipholic	3.13 No lipholic	0.11 No lipholic
Log Koc	3.41 à 3.69 Low mobility	1.41 à 3.07 Low and mobility	2.3 Moderately mobility	1.9 mobility
Soil half-life (day)	0.8 à 1699	1.4 à 108	90	28.9
Water half-life (day)	73 à 104.5 Low persistent	80 à 608 Persistent	97 à 200 Moderately persistent	3 à 96 Low persistent
Water solubility (mg/L)	1000 à 1200 Moderately soluble	33 Insoluble	530 Insoluble	1500 Moderately soluble
Process of degradation in water	Microbial activity sedimentation	Hydrolysis	Microbial activity photolysis	Microbial activity
Reference	(Mojiri <i>et al.</i> , 2020) (Aparicio <i>et al.</i> , 2013)	(Mojiri <i>et al.</i> , 2020) (Hyer <i>et al.</i> , 2001)	(Mojiri <i>et al.</i> , 2020) (PubChem, 2020c)	(SAGe pesticides) (PubChem, 2020b)

The seasonal trends of insecticides were different depending on the year. The highest concentrations of THM and CHL were observed early in the season, before their application mid-May, April being a month with high rainfall that added to the runoff caused by snow melting. These insecticides are considering persistent in soils (Table 10); a detection before their annual application means residual pesticides were present in soils from the previous year. The year 2017 with a corn crop and an agricultural calendar similar to 2018, that would explain this residual presence. Waterlogged spring soils are drained by the elevated precipitations of April, expelling the water and pesticides released into watercourses (Kadlec & Wallace, 2009b; Tondera *et al.*, 2018). In 2019, two more insecticides were detected, CLO and CYA, which followed the same trend as all insecticides and peaked in similar period (25 June to 2 July). Significant correlations

were observed between THM, CLO, CYA, which have a similar solubility (Table 10). The higher rainfalls of 2019 may be responsible for the higher inputs of these insecticides to the pond (Tiktaka *et al.*, 2003). THM degradation was quicker after its detection (by one month), although it is considered slightly persistent in water and is degraded by hydrolysis and photolysis (Table 10). CHL took two to three months to degrade in pond water; it is indeed considered persistent in water, with an abiotic degradation (through photolysis). CYA and CLO degradation took one month to decrease after they peaked, while they are considered slightly persistent in water and degraded by photolysis (Table 10).

Table 10. Physico-chemical characteristics of the herbicides detected in the retention pond.

<i>Insecticides</i>	<i>THM</i>	<i>CHL</i>	<i>CYA</i>	<i>CLO</i>
Classification	Neonicotinoids	Diamide	Diamide	Neonicotinoids
Mode of operation	Systemic: inhibition of neuronal transmission	Modulation of ryanodine receptors	Modulation of ryanodine receptors	Systemic: inhibition of neuronal transmission
Log Kow	-0.13 No lipophilic	2.76 No lipophilic	1.94 No lipophilic	0.91 No lipophilic
Log Koc	1.84 mobility	2.18 à 2.72 Moderately mobility	2.12 Moderately mobility	1.78 mobility
Soil half-life (day)	7-335	228 à 924.1	9.2 à 135	13- 6931
Water half-life (day)	2.7 to 11.5 Low persistent	42 to 231 Moderately persistent	7.51 to 126 Low persistent	0.1 to 14.4 Low persistent
Water solubility (mg/L)	4100 Moderately soluble	0.9 à 1 Insoluble	14.24 Insoluble	340 Insoluble
Process of degradation in water	Hydrolysis and photolysis	Photolysis	Photolysis	Photolysis
Reference	(Mojiri <i>et al.</i> , 2020) (CEAEQ, 2020) (Anderson <i>et al.</i> , 2015)	(SAgE pesticides) (PubChem, 2020d)	(SAgE pesticides) (PubChem, 2020a)	(Mojiri <i>et al.</i> , 2020) (CEAEQ, 2020) (Anderson <i>et al.</i> , 2015)

2.4.3 The toxicity of pond water and sediments

No toxicity effects were observed on the species *D. magna* (pond water) and *H. azteca* (pond sediments) at any season, and this was also the case in 2019 even though higher pesticide concentrations were measured. The highest concentrations of most pesticides were observed between 25 June to 2 July in 2019, during the sample for the project on amphibians, it was consequently not possible to determine the impact of pesticides when they peaked because the toxicity test were done once per month. THM is the only pesticide exceeding the criterion for the protection of aquatic life (MDDELCC, 2017) in pond water on both years. This insecticide presents no toxic effect (expressed as mortality and growth inhibition) known for *D. magna* and *H. azteca* (Anderson *et al.*, 2015; CEAEQ, 2020).

D. magna feed by filtering particles in water; to observe a toxicity effect on this organism the pesticide needs to be bioavailable in the water. With its low solubility ($\log K_{oc} > 3$), GLY is known to bind strongly to particles present in water (Table 9), reducing its bioavailability and thus its capacity to impact organisms such as *Daphnia* (Helfrich *et al.*, 2009). Knauer *et al.* (2017) studied the influence of particles on the toxicity of pesticides in surface water, and reported that pesticides binded to particles were not bioavailable. This study also indicated that pH, concentration of TSS and particle size, and concentration of organic carbon can influence the bioavailability of pesticides. Most pesticides are insoluble (Table 10) and therefore reduce the risk of impact for this organism. Gustinasari *et al* (2020) studied the impact of glyphosate in *D. magna* and observed mortality effects for half of the population studied over 48 hours at a concentration of 21.34 mg.L^{-1} . The concentrations detected for glyphosate in the pond were not high enough to observe impacts.

The benthic amphipod *H. azteca* feeds on detritus at the water/sediment interface. GLY and its by product AA were the only pesticides detected in the sediments (Figure 14), but they seem not to be bioavailable or found in high enough concentration to impact this organism. Moore *et al.* (2007) who studied pesticide contamination in Mississippi lakes using *H. azteca*, reported no effect on their survival and no growth impairment by a series of pesticides (alachlor, metolachlor, cyanazine, clorpyrifos, trifluralin, atrazine and methyl parathion). They found that toxicity decreased in sediment due to presence of clays and elevated concentrations of organic carbon that bind to pesticides; this could also have interfered on the toxicity of GLY and AA in the studied pond sediments. All pesticides detected in the sediments of the present study pond were not lipophilic and most of them were insoluble (Table 9 and 10), thus bioaccumulation did not seem to occur.

On the other hand, we found a toxicity effect by the pond water mixture on the microalgae *R. supracapitata*, expressed as growth inhibition, with a significantly lower toxicity in 2019 despite the higher pesticide concentrations observed that year (Figure 9, 11 and 12). Pesticides concentrations do not seem to influence toxicity and no correlation were observed between these variables (pesticides concentration and toxicity on algae). In addition, the effective concentration (EC_{50}) and lethal concentration (LC_{50}) reviewed in Table 11 are much higher than those found in the pond (by 0.002 to 34 $\mu\text{g.L}^{-1}$ depending on the pesticide). However, the high amounts of suspended solids measured in pond water ($23 \pm 9 \text{ mg.L}^{-1}$ in 2018 and $21 \pm 7 \text{ mg.L}^{-1}$ in 2019, which is above the water quality criterion established by MDDELCC strongly decreased the light availability for algal growth. We argue that light limitation was responsible for the observed toxicity of pond water on this algae (Kadlec & Wallace, 2009a). Moreover, TSS concentrations were also lower in 2019, which could explain the reduction in toxicity in 2019.

A toxicity criterion is defined for one contaminant at a time, as most studies focused on individual impacts. In the present study, pesticides were applied in mixture of variable concentrations. The prediction of toxicity for a chemical mixture should be based either on 1) additive effects assuming that the contaminants have the same mode of action, or 2) independent action because they have a dissimilar mode of action (Belden *et al.*, 2007; Markert *et al.*, 2020; Nowell *et al.*, 2014). The different categories of contaminants found in the pond, such as nutrients, suspended solids and pesticides, differ in their mode of action. In terms of pesticides, most measured here are insoluble, not persistent, not lipophilic, and they were not always present in the water (Tables 9 and 10). Parvez *et al.* (2009) have shown that the more complex a mixture is, the least interaction occurs. Nevertheless, results indicate that concentrations were too low to present any toxic effect on the studied organisms (Knauer *et al.*, 2017).

Table 11. Summary of different endpoints of toxicity for different pesticides obtained in the literature.

<i>Pesticide</i>	<i>Species</i>	<i>Endpoints</i>	<i>Reference</i>
Cyantraniliprole	<i>D. magna</i>	EC ₅₀ 48h : 20.4 µg.L ⁻¹	(SAgE pesticides)
Chlorantraniliprole	<i>D. magna</i>	EC ₅₀ /LC ₅₀ : 8.59 to 11.6 µg.L ⁻¹	(SAgE pesticides)
Clotianidine	<i>D. magna</i>	LC ₅₀ 48h : 64 to more than 115.2 mg.L ⁻¹	(CEAEQ, 2020)
Glyphosate	<i>D. magna</i>	EC ₅₀ /LC ₅₀ : 3000 to more than 1 000 000 µg.L ⁻¹	(CCME, 2012)
Glyphosate	<i>R.subcapitata</i>	EC ₅₀ 72h : > 35 000 µg.L ⁻¹	(SAgE pesticides)
Atrazine	<i>R.subcapitata</i>	EC ₅₀ 120h : 49 µg.L ⁻¹	(SAgE pesticides)
Thiamethoxam	<i>D.magna</i>	EC ₅₀ 48h : >106 mg.L ⁻¹	(CEAEQ, 2020)
	<i>R.subcapitata</i>	EC ₅₀ 96h : > 97 mg.L ⁻¹	
Roundup	<i>Hyalella curvispina</i>	In laboratory : LC ₅₀ 48h : 9.9 ± 1.7 mg.L ⁻¹ In field : No impact	(Mugni et al., 2014)

2.4.4 The removal of contaminants by the retention pond

Published studies on pond efficiency in reducing contaminants for most were carried out on nutrients, TSS and pathogens (Fisher & Acreman, 2004; Knox *et al.*, 2008; Teklu *et al.*, 2018; Vymazal, 2007), with fewer on pesticides (Gikas *et al.*, 2018; Lyu *et al.*, 2018; Maillard *et al.*, 2011; Teklu *et al.*, 2018; Tournebize *et al.*, 2017), but to our knowledge, none tested pond efficiency in reducing toxicity. We found that the pond was not efficient in lowering the toxicity to the microalgae (Tables 6 and 7). Interestingly, the pond was efficient in reducing TSS, yet this reduction was insufficient to reduce its impact on light availability and thus on water toxicity to algal growth, if this hypothetical explanation is valid.

The removal efficiency of fecal contamination were highly variable, with the highest percentages (> 95%) obtained on dates when *E. coli* concentrations reached 2000 to 8000 CFu/100 mL at the inlet (Table 6 and 7). Negative percentages were observed for the lowest concentrations. The study by Martinez-Guerra *et al.* (2015) indicated that for pathogens (including bacteria and viruses), removal efficiencies by CWs revolved around 70% depending on water temperature and the presence of plants.

Removal of pesticides by the pond varied depending on the year and on which pesticide was present, with an efficient removal of GLY and its by-product AA but also for THM (Tables 9 and 10). All other pesticides presented negative efficiencies (increases between incoming and

outflowing waters). It can be assumed that the removal efficiency was higher for GLY and AA because they tend to bind to particles (Table 9) and sediment at the pond bottom. In the case of THM, which degrades rapidly in water (Table 10), we can assume that the pond acted as an adequate environment for its hydrolysis and photolysis. Overall, removal was higher in 2018 than in 2019, when incoming waters presented higher concentrations (Table 6). Moreover, it seems that removal efficiencies of GLY and AA increased with their concentrations at the entrance of the pond, for both years combined. The pond was efficient (4 to 76 %) when concentrations were above $0.2 \mu\text{g.L}^{-1}$ for GLY and $0.16 \mu\text{g.L}^{-1}$ for AA, but negative percentages were obtained for lower concentrations. Maillard *et al.* (2011) studied the removal of pesticide mixtures in a stormwater wetland (SFH type) collecting runoff from a vineyard catchment. Removal efficiencies varied between 50 and 79% for GLY and AA ($n=30$) for entering concentrations between 0 to $15 \mu\text{g.L}^{-1}$. They identified that the degradation process in the pond was mainly via sedimentation, and that removal decreased with increasing flow rates during spring and autumn rain events. In the present study, entering concentrations of these pesticides were lower (Table 6 and 7) than in Maillard *et al.* (2011), and we only had eight rain events on which sufficient water could be collected to measure pesticide removal, but we also observed lower removal during spring and autumn rain events. Vymazal & Brezinova (2015) made a review on the efficiency of wetlands to reduce pesticides from agricultural runoff and drainage. They indicated that certain groups were more likely to be eliminated, including organochlorines (97%), strobilurins/strobins (96%), organophosphates (94%) and pyrethroids (84%). These pesticides were not detected in the studied pond. The pesticides detected in the pond do not belong to these groups with the best efficiency.

The pond was relatively efficient in removing nutrients and suspended particles from agriculture runoff (Table 8). It was significantly greater for TSS and TP than for TN ($p<0.05$), suggesting that the main removal process was occurring through sedimentation (Kadlec & Wallace, 2009a). Phosphorus is known to adsorb on particles, and thus get transported similarly. For nitrogen, removal depends on microbial processes and therefore on environmental conditions favoring growth (Vymazal, 2007). Wang *et al.* (2017) reviewed the application of CWs in agriculture, specifically of free water surface retention ponds such as studied here, and showed that the removal of TSS varied widely ($79.2 \pm 24.1\%$), such as in the case of TN ($57.6 \pm 22.4\%$) and TP ($54.7 \pm 20.3\%$). The study of Kadlec and Wallace (2009) shows that the type of pond studied here generally present TSS removal efficiencies above 70%, but lower removal of nutrients. However, Vymazal (2007) obtained 40-50% removal for N, and 40-90% for P. The pond studied here presents similar percentages as in the literature for TSS and P, but relatively lower removal

efficiencies for N. Removal could only be measured at the beginning of the season (April-May) or at the end (September-October) when rain events generated sufficient water movement on the landscape. Average temperatures were low during these periods, ranging from 6 to 14.2 °C depending on the month. It is possible that the environmental conditions on these periods were not favorable to microbial growth and activity involving nitrogen removal (e.g. water temperature too low).

Overall, the retention pond was more efficient in 2019 than in 2018 in reducing TSS and nutrient. Moreover, the pond was more productive in 2019 as expressed by the higher P, N and Chl-a. It is therefore possible that this elevated production promoted microbial activity and plant growth, which then participated in improving the pond capacity to reduce nutrients and TSS.

Removal of nutrients and TSS were generally higher when evaluated from loads (for cases when flow rates and volumes were available) as compared to from concentrations (Table 8). Lenhart *et al.* (2011) evaluated the performance of a North Carolina storm-water wetland, including the removal efficiency based on concentrations and loads. When based on concentrations, removal of TSS, TP and TN were respectively -30%, 0% and -51%, but when removal was based on loads, these values became 49%, 47% and 36%. We also obtained such large differences when comparing these two calculation methods. At the end, what really matters are loads of contaminants reaching downslope ecosystems that are threatened.

In the study by Chrétien *et al.* (2016) on a similar retention pond in the region, the removal efficiency was in the order of 50-56% for TSS, 42-52% for TN and 48-59% for TP (calculated with loads). The authors suggested that these abatements were mainly linked to the efficient sedimentation of sand, silts and nutrient particles. In the present study, removal efficiencies obtained in 2019 from loads were higher for all three contaminants (near 100%). However, there were not as many rainfall events as in the study by Chretien *et al.* (2016), and they were not covering the warmest/most productive period of summer (June-August), but rather the beginning (April-May) and the end of the season (September-October), periods that may differ in terms of removal efficiencies (with potentially slower microbial activity and reduced photolysis).

Plants can improve the adsorption of contaminants onto substrate materials in constructed wetlands (Ignatowicz *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2017), potentially because plants increase water retention time, prolonging the contact time between substrates, microorganisms and contaminants, and leaving more time for their degradation (Martinez-Guerra *et al.*, 2015). Plant coverage in the studied pond may not have been sufficient to generate these effects. They were mainly on shore and potentially limited by the elevated TSS.

2.5 Conclusions

We observed peaks in pond contaminant concentrations occurring 1 to 2 months after the application of fertilizers and pesticides in the fields (mid-May), and during months of high precipitation (June). In 2019, nutrients and pesticides were found in significantly higher concentrations than in 2018, which is supported by the higher precipitations observed in 2019 and the higher quantities of inorganic fertilizers applied that year (Table 4). The main pathways of transport were drainage flow runoff and erosion as indicated by the correlation between precipitations, TSS, TP and pesticides. The transport of pesticides also depended on their behavior in soil, with similar seasonal trends for pesticides having similar sorption coefficient.

We did not find toxic effects of the contaminants mixture on *D. magna* or *H. azteca* at any season on both years. Pesticides were either rapidly degraded in water or bound to particles, so they were not available to the tested organisms. This mixture was however toxic to the microalgae *R. supcapitata*, the criterion of 1 CTu, which means the pond mixture of contaminants generated chronic effects (here growth inhibition) was exceeded for both years. Thiamethoxam was the only pesticide found at concentrations above the criterion for the protection of aquatic life, previously established by MDDELCC on different organisms aquatic (6 minimum including invertebrates, fish, plants, amphibians) or this specific pesticide tested alone. The pond water was composed of a varying mixture of nutriment and suspended solids (often above the criterion for the protection of aquatic life) adding to the pesticide mixture. We cannot determine if the pesticides (not in high concentrations taken individually, but potentially causing additive effects) were responsible for this growth inhibition, or it was rather caused by the light limitation associated to elevated suspended solids.

The pond was found as relatively efficient to remove suspended particles, phosphorus and nitrogen, similarly as in other constructed wetlands. However, it was not efficient for the removal of pesticides, but since calculations had to be based on concentrations, removal efficiencies could have been underestimated. To correctly evaluate pond removal efficiencies, calculations should be based on loads and rely on more rainfall events to represent the whole open-water season. The use of plants and other types of wetlands should be considered for a more efficient treatment of nutrients and pesticides.

3 DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSIONS

3.1 Le comportement des contaminants dans l'eau et les sédiments du bassin de rétention

Les contaminants ont été détectés à des concentrations plus élevées entre juin et juillet en 2018 (1 à 9 fois), soit environ un à deux mois après les épandages d'engrais (fumier et inorganiques) et de pesticides à la mi-mai. Le mois de juin suivant les épandages a été caractérisé par de fortes précipitations (100.5 mm) ce qui a certainement accéléré le transfert de contaminants vers le bassin. Ce patron de réponse avait aussi été observé dans les études de Giroux (2019) et de Patoine (2017) montrant une hausse du phosphore, de l'azote, des MES et des pesticides dans les écosystèmes récepteurs (ici les rivières) entre le mois de juin et juillet suite aux épandages suivis d'évènements de pluie. En 2019, une hausse des concentrations est également observée entre juin et juillet (2 à 34 fois), mais des pics de concentration sont aussi observés en octobre, après la récolte et le labourage du sol (en 2018, il n'y avait pas eu d'échantillonnage en octobre). Suite aux pratiques agricoles du mois d'octobre laissant les sols sont à nu et labourés, les contaminants sont plus susceptibles d'être transportés lors des évènements de pluie, généralement plus fréquents et importants durant cette période de l'année (158 mm en 2019). L'année 2019 a présenté des concentrations 2 à 122 fois plus élevées ($p < 0.05$) qu'en 2018 pour les nutriments et les pesticides. Les quantités d'engrais inorganiques appliquées étaient plus élevées en 2019 (Tableau 4). De plus, les précipitations étaient légèrement plus élevées en 2019, pouvant expliquer un apport plus important de nutriments et de pesticides au bassin (Tiktaka *et al.*, 2003). Il a été démontré que le lessivage des pesticides augmente avec les précipitations (Tiktaka *et al.*, 2003).

Le comportement des contaminants classiques

Le phosphore était majoritairement retrouvé sous forme particulaire dans le bassin, indiquant que l'érosion était un important mécanisme de transport du phosphore vers le bassin (DeBusk *et al.*, 2004 ; Dunne & Reddy, 2004), et la sédimentation un mécanisme efficace d'élimination du phosphore dans le bassin (Martinez-Guerra *et al.*, 2015). Le système a été classé comme hyper-eutrophe en se basant sur les concentrations moyennes de PT ($133 \mu\text{g P L}^{-1}$) et le critère chronique de protection de la vie aquatique ($30 \mu\text{g.L}^{-1}$), ce qui favorise la croissance des algues et des plantes dans le bassin (MDDEFP, 2013).

Dans le cas de l'azote, le critère utilisé pour qualifier les bassins versants fertilisés au Québec (MDDELCC, 2017) n'a été dépassé qu'en juillet et en août 2018, alors que tous les échantillons

ont été supérieur au critère en 2019 (sauf en avril). Le NH_4^+ était la forme principale d'azote retrouvée dans l'eau du bassin, et étant capable de se fixer aux complexes argilo-humiques des sédiments dans les zones humides. Il est possible que l'élimination de l'azote par le bassin ait procédé de cette façon, de plus une corrélation significative entre les concentrations d'azote total dans l'eau et les sédiments tout au long de la saison a été observé. Ce mécanisme d'élimination par adsorption a été démontré pour les eaux de ruissellement agricole par les zones humides de type *free water surface* en Chine (Lu *et al.*, 2008). De plus, les concentrations d'azote total et de N_2O dans le bassin étaient fortement corrélées, suggérant le rôle des organismes microbiens dans l'élimination de l'azote du bassin. La volatilisation par l'activité microbienne peut jouer potentiellement un rôle dans le traitement de l'azote dans notre cas d'étude.

L'une des principales sources de MES provient de l'érosion du sol, surtout causée par les précipitations mais aussi par le vent (Gangbazo *et al.*, 2002 ; Tomer *et al.*, 2010). La croissance des bactéries et des algues, ainsi que la matière détritique issue de leur décomposition, sont également connues comme des sources importantes de MES (Kadlec & Wallace, 2009b), mais leur contribution est variable dans le temps et régie par les conditions environnementales qui contrôlent la réponse biologique. Les MES n'ont pas atteint leur pic de concentration en octobre malgré les fortes précipitations et les sols dénudés, mais plutôt en juin et en septembre. Il est possible que les sols plus humides en octobre aient été moins facilement lessivés (Holz *et al.*, 2015), surtout si les précipitations étaient moins intenses tout en étant abondantes. Les MES diminuent rapidement (1 mois) après chaque pic, la sédimentation est le principal mécanisme d'élimination des MES dans les bassins de rétention (Gangbazo *et al.*, 2002 ; Tomer *et al.*, 2010 ; Wang *et al.*, 2017).

L'abondance des coliformes *E. coli* dans le bassin est certainement liée à l'épandage de fumier de bovins au début de la saison chaque année (Kadlec & Wallace, 2009b ; Schreiber *et al.*, 2015). Bien que la présente étude n'ait pas permis l'étude des sources de cette contamination fécale, il est aussi possible que ces apports provenaient de la faune vivant aux abords du bassin (Kadlec & Wallace, 2009b). La diminution significative de l'abondance des *E. coli* observée dans l'eau entre juillet et septembre était probablement liée à l'espérance de vie de ces coliformes (30 jours dans l'eau et 50 jours dans les sédiments; Kadlec & Wallace, 2009b).

Le comportement des pesticides

Les apports de pesticides au bassin font suite à l'application à la mi-mai d'un produit appelé Halex GT (Syngenta Canada, 2019) composé principalement de GLY (25%), S-MET (25%) et MEN

(2,5%) (Tableau 4). Le traitement des semences avec le produit appelé Fortenza, principalement composé de l'insecticide CYA, est également responsable de la tendance observée.

Plusieurs pesticides détectés dans le bassin étaient mobiles dans le sol (Tableaux 9 et 10). Les moyens de transport préférentiel ont été le drainage, le bassin étant alimenté par un système de drainage et la plupart étant mobiles dans les sols. Tomer *et al.* (2010) ont étudié les voies de transport des contaminants comparant le ruissellement et le système de drainage dans un bassin versant agricole; ils ont signalé que les flux d'eau de drainage constituent l'un des principaux moyens de transport pour les contaminants. Dans le cas du GLY, considéré comme un pesticide faiblement mobile, l'érosion est sans doute le principal mécanisme de transport et la sédimentation le principal mécanisme d'élimination par le bassin (Wu *et al.*, 2004). Le patron saisonnier des pesticides était plus ressemblant (corrélations plus fortes entre les herbicides et les insecticides) pour ceux dont le coefficient d'adsorption dans le sol (Koc) était similaire (Tableau 9 et 10) et été détecté aux mêmes périodes dans le bassin. Néanmoins le THM et CHL ont été détecté au début de la saison avant son application à la mi-mai en 2018, considérés persistant dans les sols (Tableau 10), cela résulterait de la présence de pesticides résiduels dans les sols (Kadlec & Wallace, 2009b ; Tondera *et al.*, 2018).

La dégradation du MEN, THM, du CYA et du CLO s'est produite en un mois, ces pesticides étant considérés comme peu persistants dans l'eau. Le MET et le CHL ont mis entre deux et trois mois pour se dégrader dans l'eau, étant connu comme plus persistant dans l'eau. L'activité microbienne est le principal processus de dégradation conduisant à la formation d'AMPA à partir du GLY (Battaglin *et al.*, 2014 ; Coupe *et al.*, 2012).

Pour conclure, la détection des pesticides dans le bassin a été influencé par leur comportement dans le sol (Koc) et leur comportement dans l'eau une fois détecté par leur temps de dégradation dans l'eau (demi-vie dans l'eau).

3.2 La toxicité de l'eau et des sédiments du bassin de rétention

Aucun effet toxique n'a été observé sur les espèces *D. magna* (par l'eau du bassin) et *H. azteca* (par les sédiments). La daphnie filtre l'eau pour se nourrir, les pesticides doivent donc être bio-disponibles pour représenter un risque de toxicité pour cet organisme. Seul le THM a présenté un risque pour la vie aquatique dans le bassin étant donné sa concentration élevée (MDDELCC, 2017). Les autres pesticides retrouvés en concentrations variables n'ont pas dépassé les critères

établis par MDDELCC. Puisque la plupart des pesticides étaient insolubles (incluant le THM), leur assimilation était sans doute réduite. Gustinasari *et al.* (2020) ont étudié l'impact du glyphosate chez la *D. magna* et ont observé des effets de mortalité pour la moitié de la population étudiée sur 48h pour une concentration de 21.34 mg.L⁻¹. Les concentrations détectées pour le glyphosate dans le bassin étaient pas assez élevées pour observer des impacts. Pour sa part, l'amphipode se nourrit des détritux à l'interface eau/sédiment. Le GLY et son sous-produit l'AMPA ont été les seuls pesticides détectés dans les sédiments du bassin. Ils ont tendance à se lier aux particules et par conséquent ne semblent pas avoir été bio-disponibles pour l'amphipode. De plus, la plupart des pesticides étant non lipophiles, leur bioaccumulation dans les organismes ne pouvait avoir lieu. Une étude sur la contamination des lacs du Mississippi par les pesticides n'a rapporté aucun effet sur la survie et la croissance de l'amphipode *H. azteca* (Moore *et al.*, 2007). La disponibilité des pesticides dosés dans cette étude (alachlor, metolachlor, cyanazine, clorpyrifos, trifluraline, atrazine et méthyle parathion) était faible puisqu'ils se lient à l'argile et au carbone organique des sédiments. Il est possible que de tels mécanismes aient agi aussi dans notre bassin.

L'eau du bassin a présenté une toxicité chez la microalgue *R. subcapitata*, mais aucune augmentation significative de toxicité n'a été observée en 2019 malgré les concentrations plus élevées de pesticides mesurées cette année-là. Le critère établi à 1 UTc (), représentant un effet chronique (inhibition de la croissance) a été généralement dépassé pour les deux années. Nous ne pouvons exclure que les effets toxiques mesurés sur l'algue soient liés aux concentrations élevées en MES dans le bassin plutôt qu'à la présence de pesticides, étant donnée la corrélation existant entre la toxicité et les MES, bien que faible. Une telle corrélation n'existe pas pour les pesticides. Les MES réduisent grandement la disponibilité en lumière dans le milieu, et peut par conséquent impacter la croissance des algues.

Les contaminants sont retrouvés en mélange dans le bassin de rétention, et présentent des modes d'action différents. L'absence d'effet toxique même en présence d'un mélange ne supporte pas une action synergétique, mais nous ne pouvons exclure un effet antagoniste (Belden *et al.*, 2007; Markert *et al.*, 2020; Nowell *et al.*, 2014). De plus, la majorité des pesticides mesurés dans la présente étude étaient peu solubles, peu persistants, peu lipophiles ou pas en concentrations assez élevées pour être disponibles et causer des effets toxiques chez les organismes étudiés.

3.3 L'efficacité du bassin de rétention à diminuer les contaminants et recommandations

L'efficacité du bassin pour la toxicité, la contamination fécale et les pesticides

Notre étude montre que le bassin n'a pas permis de réduire efficacement la toxicité mesurée chez la microalgue (Tableaux 6 et 7), et ce malgré l'abattement des MES observé. Pour la contamination fécale, les pourcentages d'efficacité sont très variables, la réduction la plus élevée (99 %) étant observée lorsque l'abondance de *E. coli* atteignait 8000 CFu/100 mL. Des pourcentages négatifs (hausse de la densité entre l'entrée et la sortie du bassin) ont été observés pour les densités les plus faibles d'*E. coli*. Par comparaison, Martinez-Guerra *et al.* (2015) ont obtenu un abattement des pathogènes (y compris les bactéries et les virus) aux alentours de 70%, variant avec la température de l'eau et la présence de plantes dans le bassin.

En ce qui concerne les pesticides, le bassin semble avoir été efficace pour abattre le GLY (4 à 69%) et son sous-produit AMPA (3 à 76%), de même que le THM (6 à 95%). On peut supposer que l'efficacité du bassin était plus élevée pour les pesticides qui ont tendance à se lier aux particules tels que le GLY et l'AMPA (Tableau 9) et à sédimenter (Battaglin *et al.*, 2014; Coupe *et al.*, 2012). Par comparaison, Maillard *et al.* (2011) ont étudié l'élimination de mélanges de pesticides dans une zone humide (type SFH) recueillant les eaux de ruissellement d'un bassin de captage de vignes. Les pourcentages d'efficacité se situaient entre 50 et 79% pour le GLY et l'AMPA (n=30) pour des concentrations à l'entrée comprises entre 0 et 15 µg.L⁻¹. Dans notre étude, les concentrations à l'entrée étaient plus faibles (Tableau 6 et 7), et les pourcentages d'efficacité les plus faibles étaient observés au printemps et à l'automne lorsque les conditions environnementales étaient sans doute différentes que celles prévalant dans l'étude de Maillard *et al.* (2011). Dans le cas du THM, il présente l'un des temps de demi-vie dans l'eau le moins élevé pour l'ensemble des pesticides, donc il se dégrade rapidement (Tableau 10) et expliquer cette efficacité.

L'efficacité du bassin pour les MES et les nutriments

Le bassin de rétention s'est montré efficace pour réduire les apports en MES et en nutriments vers la rivière Nicolet en aval. Ainsi, il présente des pourcentages d'élimination de 73, 46, 24 % respectivement pour les MES, le phosphore et l'azote (calculs basés sur les concentrations) pour les deux années combinées. L'abattement des MES et du phosphore est significativement plus élevé que celui de l'azote, le principal processus d'élimination de ces contaminants étant la sédimentation (Kadlec & Wallace, 2009b). Pour l'azote, le mécanisme d'élimination dépend davantage des processus microbiens et donc des conditions du milieu favorisant la croissance

des micro-organismes (Vymazal, 2007). Par comparaison, Wang *et al.* (2017) ont étudié l'utilisation des zones humides en agriculture pour abattre les contaminants ; ils montrent que pour un bassin de rétention de notre type (SFH), l'efficacité d'élimination des MES était en moyenne de 79%, de 55% pour le phosphore, et de 58% pour l'azote. L'étude de Kadlec et Wallace (2009) montre qu'en général, les bassins de type SFH présentent une réduction des MES supérieure à 70%, mais une élimination limitée des nutriments. Cependant, Vymazal (2007) a obtenu une réduction variant entre 40 et 90% pour le phosphore, et entre 40 et 50 % pour l'azote. Par conséquent, le bassin étudié présente des pourcentages similaires à ceux de la littérature pour les MES et le PT, mais inférieurs dans le cas de l'azote. L'élimination de l'azote dépendant des processus microbiens, puisque les périodes où la mesure de l'abattement était possible se situaient principalement en début de saison (avril-mai) ou en fin de saison (septembre-octobre), il est possible que les conditions environnementales (notamment les faibles températures de l'eau) n'étaient pas favorables à l'élimination de l'azote.

Enfin il est possible que ces pourcentages basés sur les concentrations entrantes et sortantes aient été sous-estimés; les calculs basés sur les charges en MES et en nutriments donnent une efficacité s'approchant de 100% (2019 seulement). Lenhart *et al.* (2011) ont évalué quatre méthodes de calcul de performance d'une zone humide de Caroline du Nord, comprenant les méthodes basées sur les concentrations et les charges. Les pourcentages basés sur la concentration étaient de -30, 0 et -51%, alors que ceux basés sur la charge de 49, 47, et 36% respectivement pour les MES, le phosphore et l'azote. La méthode basée sur les charges est plus représentative de la performance d'un bassin, car elle prend en compte les pertes lors des infiltrations dans les sols durant les événements de pluie et celles causées par l'évapotranspiration dans les cas des nutriments.

La présence de plantes pourrait améliorer l'efficacité du bassin en augmentant le temps de rétention de l'eau, ce qui prolonge le temps de contact entre les substrats et les contaminants, l'adsorption des contaminants sur les substrats étant alors améliorée (Ignatowicz *et al.*, 2020 ; Wang *et al.*, 2017 ; Martinez-Guerra *et al.*, 2015). Les plantes telles que *Phragmites australis*, *Typha latifolia* et *Hydrilla verticillata* sont connues pour être efficaces dans le traitement des pesticides en zones humides (Vymazal & Brezinova, 2015). De telles espèces de plantes pourraient être implantées dans le bassin afin d'augmenter son efficacité de traitement.

3.4 Retour sur les hypothèses du projet et recommandations

Les hypothèses 1 et 2 ont été validées, puisque les pics de concentrations des contaminants surviennent après les épandages d'engrais et de pesticides à la mi-mai pour les deux années, et particulièrement durant des mois où les précipitations sont élevées. L'hypothèse 3 a été partiellement validée, puisque l'eau du bassin a généré une réduction du taux de croissance chez l'algue, le critère de 1 UTc (représentant des effets chroniques pour les organismes, ici l'inhibition de croissance) étant généralement dépassé pour les deux années. Il est possible que cette inhibition soit surtout causée par les concentrations élevées en MES qui réduisent grandement la disponibilité en lumière, et ainsi la croissance des algues. Toutefois, l'eau du bassin et les sédiments n'ont présenté aucune toxicité chez les daphnies et les amphipodes, le THM étant le seul pesticide retrouvé dans des concentrations surpassant les critères de vie aquatique chronique. Les pesticides mesurés dans la présente étude sont en général peu disponibles, peu solubles, peu persistants ou peu lipophiles, ou ils n'ont pas été retrouvés en concentration assez élevée pour générer une toxicité chez les organismes étudiés. Néanmoins il est important de préciser que les tests de toxicité ont été réalisés mensuellement et non pas lors des pics de concentrations des pesticides (fréquence élevée d'échantillonnage du au projet amphibien) et qu'il serait recommandé de les effectuer au minimum deux fois par mois de mai à juillet. L'hypothèse 4 concernant l'efficacité du bassin à réduire les contaminants est partiellement validée puisque le bassin a montré une certaine efficacité à réduire les MES, le phosphore et l'azote, mais pas autant dans le cas des pesticides, sauf pour le GLY, ATR et THM, les pesticides les plus susceptibles de s'adsorber aux particules (GLY et ATR) et rapidement dégrader dans l'eau (THM). Le bassin a parfois même agit comme site d'accumulation de certains pesticides et de coliformes (augmentation des concentrations entre l'entrée et la sortie).

Dans l'avenir, il serait primordial de récolter des données à des fréquences plus élevées suite aux épandages de pesticides et de nutriment en début de saison afin de déterminer le temps de transit pour les nutriments et également évaluer la toxicité du bassin durant les réels pics de concentrations. Il est également important d'avoir un plus grand nombre d'évènements de pluie en tenant compte des charges permettant de tirer des conclusions statistiquement plus solides sur le potentiel de ces écosystèmes à réduire les contaminants en aval. Ils ont déjà fait leurs preuves dans d'autres circonstances, notamment en présence de certaines espèces de plantes clés en densité suffisante pour ralentir le débit et permettre au processus d'épuration de faire son œuvre. Il serait par ailleurs importants de rehausser la fréquence d'échantillonnage dans l'eau du

bassin et ses sédiments pour quantifier avec plus de précision les temps de transit entre les champs et le bassin, et les facteurs qui les contrôlent.

4 ANNEXE I- TABLEAU DE CORRÉLATION ENTRE LES CONTAMINANTS ET LES PRECIPITATIONS.

Table 12 Spearman correlation table presenting significant relationships ($p < 0.05$) between the seasonal cumulative precipitation and the nutrients or pesticides, combining data sets of both years.

	TN in water	TP in water	TN in sediment	Thiamethoxam in water	Chlorantranilipole in water
Cumulative precipitation for the season	0,79*	0,85*	0,73*	-0,80*	-0,65*

5 ANNEXE II- DATES D'ÉCHANTILLONNAGE SUR LE TERRAIN.

Table 13 Date of the field trip for both seasons 2018 and 2019.

	Months	Season 2018	Season 2019
Date of the field trip	April	2018-05-03	2019-04-29
	May	2018-05-28	2019-05-21
	June	2018-06-26	2019-06-25
	July	2018-07-23	2019-07-22
	Aug	2018-08-27	2019-09-03
	Sept	2018-09-18	2019-09-29
	Oct	No field trip	2019-11-04

6 ANNEXE III- LES EMISSIONS DE GAZ A EFFET DE SERRE PAR UN BASSIN DE RETENTION EN MILIEU AGRICOLE

6.1 INTRODUCTION

Bien que les émissions de gaz à effet de serre (GES; CO₂, CH₄, N₂O) ne soient pas une problématique clairement identifiée au Québec, on sait que les systèmes agricoles sont une source importante de N₂O (Gabriel, 2018) et qu'en général les systèmes aquatiques contribuent de manière substantielle au cycle du carbone par leurs émissions de GES (Bartosiewicz *et al.*, 2015) et en particulier les systèmes riches en éléments nutritifs (Bartosiewicz *et al.*, 2019; DelSontro *et al.*, 2019). C'est pourquoi ce projet s'est également intéressé aux émissions de GES par le bassin de rétention à l'étude.

6.2 MATÉRIELS ET MÉTHODES

La méthode consistait à échantillonner l'eau du bassin en zone pélagique à partir du pédalo, et ce à trois endroits : près de l'entrée, au milieu et près de la sortie du bassin. À chacun de ces trois points d'échantillonnage, deux échantillons d'eau ont été prélevés à l'aide d'une van dorn pour quantifier à la surface et au fond du bassin les gaz dissous (CO₂, CH₄, N₂O) par la méthode du *headspace*. Brièvement, cette eau est transférée dans une bouteille de 2 litres munie d'une seringue à la base permettant de générer un espace d'air avec lequel l'eau entre en équilibre. Après avoir mesuré la température de l'eau (pour tenir compte de la solubilité des GES), la bouteille est fermée à l'aide d'un bouchon muni d'une aiguille double, 30 mL d'air ambiant est introduit dans la bouteille en évitant de contaminer l'air entrant par notre respiration, le circuit est fermé, puis l'eau est vigoureusement mélangée avec cet air pendant 3 minutes. On échantillonne ensuite cet air dans une vial de type Exetainer (dont l'air a été remplacé par l'azote pur et la vial évacuée au préalable) en poussant l'eau de la seringue vers la bouteille (qui pousse l'air dans la vial) et en créant une surpression. Cette vial est conservée pour dosage des GES par chromatographie en phase gazeuse (Thermo 1310, TRI-Plus Head-Space auto-sampler, HSQ 80/100 1.6 mm × 30.5 m in series with MS 5A 1.6 mm × 18.3 m, thermal conductivity and flame ionisation detectors).

6.3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

La tendance générale du CO₂ dans le bassin pour les deux années est de montrer des concentrations élevées en début de saison (avril) et en fin de saison (août- septembre), avec une baisse entre les deux, durant la saison de croissance des producteurs primaires. En moyenne, les concentrations en surface et au fond du bassin sont demeurées supersaturées durant toute la période d'échantillonnage, c'est-à-dire qu'elles sont demeurées au-dessus de la moyenne en équilibre avec l'atmosphère (ligne pointillée, Fig. 16). On peut en déduire que le bassin est demeuré une source de CO₂ pour l'atmosphère. On observe également que les concentrations au fond du bassin sont plus élevées qu'à la surface du bassin (sauf pour le printemps 2019), suggérant que les gaz accumulés durant l'été au fond sont libérés lors du retournement automnal, augmentant les flux durant cette période. Les concentrations à la surface et au fond du bassin sont significativement plus élevées en 2019 qu'en 2018 ($p < 0.05$). Le CO₂ est produit par la respiration aérobie ou lors de la dénitrification, et il est recyclé par les plantes et le phytoplancton via la photosynthèse (Fenchel *et al.*, 1998). Les patrons saisonniers des concentrations suggèrent que la photosynthèse a réduit les émissions de CO₂ par le bassin de mai à août en 2018 alors que cette réduction n'a duré que deux mois en 2019 (juin-juillet), alors que les concentrations de surface étaient près de la saturation.

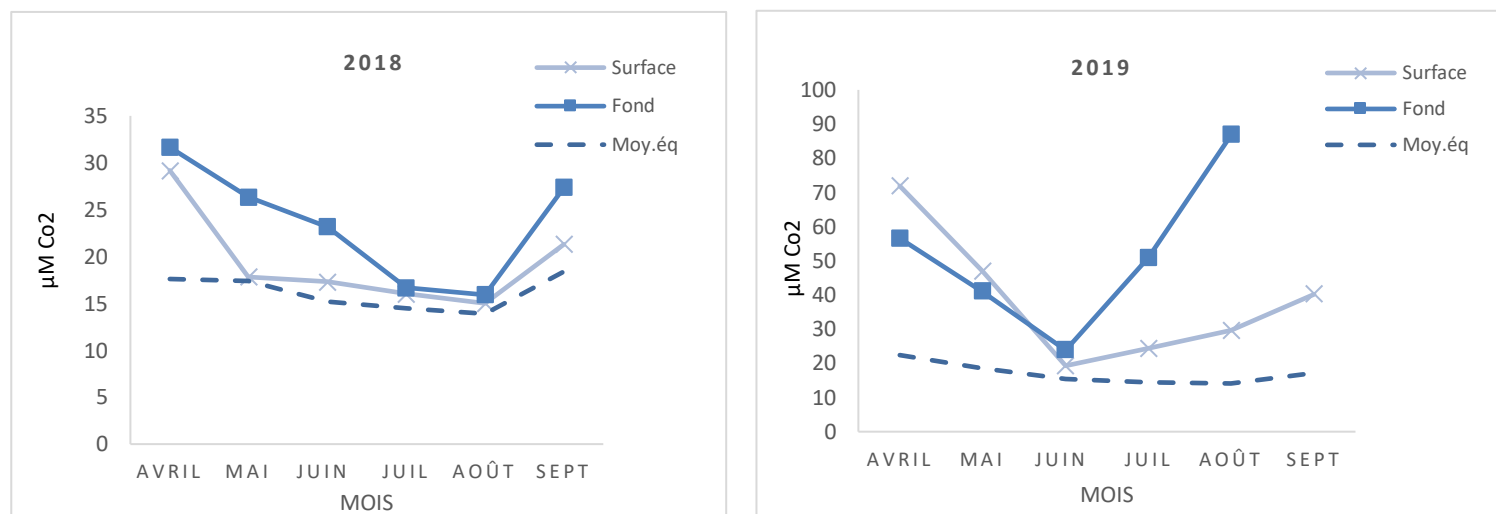


Figure 16. Évolution des concentrations du CO₂ (µM) dans le bassin par comparaison avec la moyenne des concentrations en équilibre avec l'atmosphère à chaque sortie mensuelle en 2018 et en 2019.

Pour ce qui est des concentrations en CH_4 , on observe des patrons saisonniers fort différents que ceux du CO_2 , avec une augmentation du degré de supersaturation en CH_4 durant l'été, et des pics de concentration en juin 2018 et en août 2019. En 2018, les tendances sont similaires pour la surface et le fond du bassin, indiquant un mélange de la colonne d'eau à chaque période d'échantillonnage. Les concentrations demeurent relativement faibles et près de l'équilibre avec l'atmosphère, malgré l'augmentation observée en mai et juin atteignant au maximum $0.72 \mu\text{M}$. En 2019, les concentrations sont plus élevées au fond du bassin à partir du mois de juillet pour atteindre des concentrations maximales en fin de saison de près de $10 \mu\text{M}$, alors que les concentrations de surface demeurent faibles et peu variables (en moyenne $X \mu\text{M}$). Ce patron suggère une stratification soutenue de la colonne d'eau en 2019, amenant le CH_4 à s'accumuler au fond au même titre que le CO_2 . Les concentrations sont d'ailleurs significativement plus élevées en 2019 qu'en 2018 à la surface et au fond du bassin. Pour l'ensemble des saisons et pour les 2 années, puisque les concentrations sont demeurées supersaturées, le bassin représente une source nette de CH_4 pour l'atmosphère. Le CH_4 est issu de la méthanogénèse un processus anaérobie effectué par des procaryotes méthanogènes appartenant au domaine des Archées (Lamouille-Hébert & Huchon, 2015; Zhou *et al.*, 2015). Les éléments régulateurs principaux sont la disponibilité en oxygène et en substrat carboné (Fenchel *et al.*, 1998). L'oxygène du bassin (qui a été suivi en 2019 seulement) est demeuré constamment à près de zéro. La productivité du milieu (nutriments, biomasse phytoplanctonique, présence de plantes aquatiques) fourni sans doute des conditions idéales favorisant la méthanogénèse (anoxie, substrats carbonés de qualité).

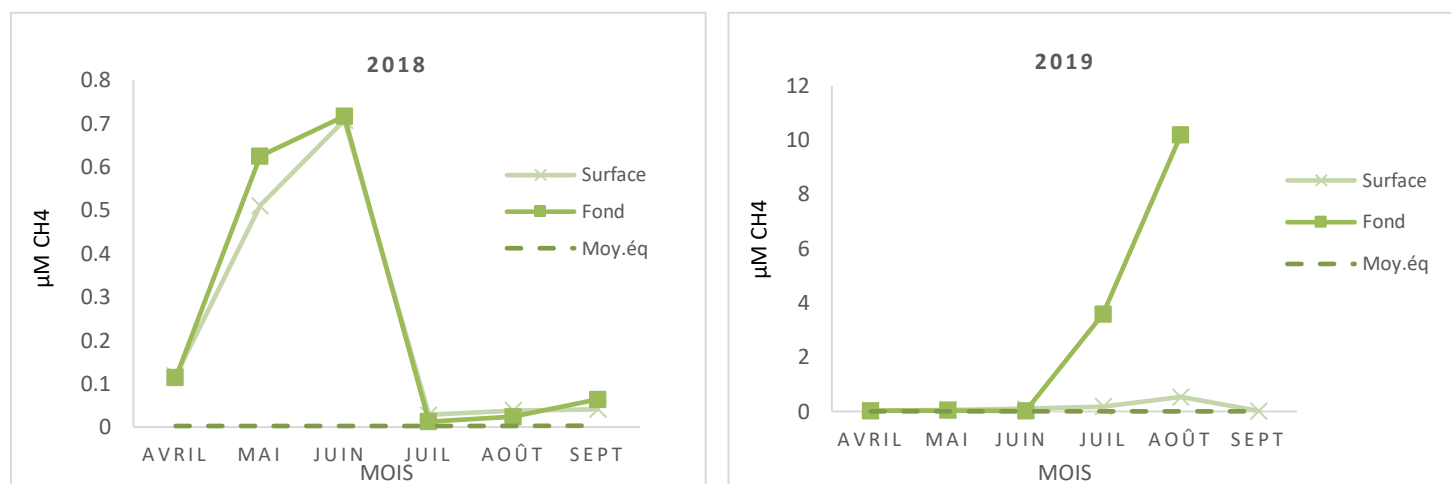


Figure 17 Évolution des concentrations du CH_4 (μM) dans le bassin et la moyenne en équilibre avec l'atmosphère à chaque sortie mensuelle en 2018 et en 2019.

Dans le cas du N_2O , les concentrations à la surface et au fond du bassin présentent les mêmes tendances pour les deux années, avec une augmentation marquée en juillet-août 2018 et en juillet 2019. Le bassin demeure généralement supersaturé pour les deux années, avec une légère sous-saturation au fond du bassin en mai 2018. La dénitrification est la source principale présumée de N_2O malgré une production beaucoup plus importante de N_2 . Un milieu faible en oxygène et des concentrations élevées en NO_3 favorisent la réaction menant vers la production de N_2O (De Filho *et al.*, 2015).

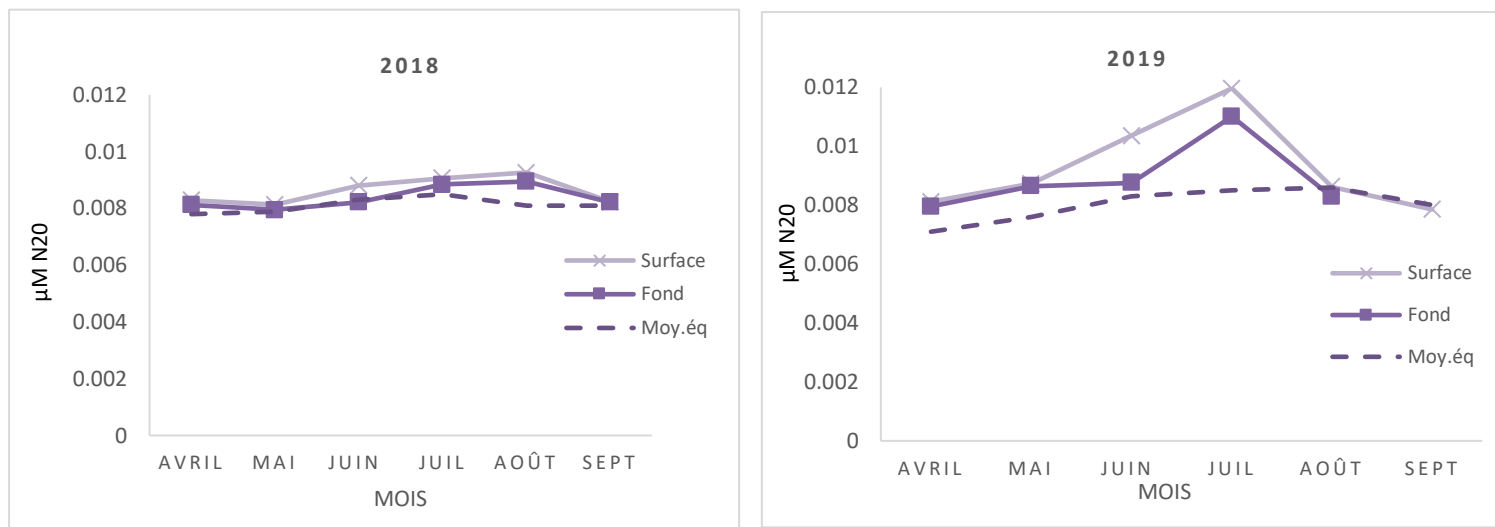


Figure 18 Évolution des concentrations du N_2O (μM) dans le bassin et la moyenne en équilibre avec l'atmosphère à chaque sortie mensuelle en 2018 et en 2019.

6.4 Conclusion

Le bassin de rétention représente clairement une source pour l'atmosphère de ces trois gaz à effet de serre, particulièrement en 2019 où les degrés de supersaturation sont les plus élevés (en moyenne 2, 6 et 1 fois plus élevés, respectivement pour le CO_2 , CH_4 et N_2O). Les concentrations en phosphore et en azote étaient plus élevées en 2019, de même que la production primaire en surface et l'anoxie au fond qui en découlent, ce qui pourraient expliquer cette tendance.

- Alvord HH & Kadlec RH (1996) Atrazine fate and transport in the Des Plaines Wetlands. *Ecological Modelling*.
- Anderson JC, Dubetz C, Palace VP (2015) Neonicotinoids in the Canadian aquatic environment: a literature review on current use products with a focus on fate, exposure, and biological effects. *Sci Total Environ* 505:409-422.
- Annett R, Habibi HR, Hontela A (2014) Impact of glyphosate and glyphosate-based herbicides on the freshwater environment. *Applied of Toxicology* 34(5).
- Aparicio VC, De Geronimo E, Marino D, Primost J, Carriquiriborde P, Costa JL (2013) Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. *Chemosphere* 93(9):1866-1873.
- Asmala E, Saikku L, Vienonen S (2011) Import-export balance of nitrogen and phosphorus in food, fodder and fertilizers in the Baltic Sea drainage area. *Sci Total Environ* 409(23):4917-4922.
- Auchope RD (1978) The Pesticide Content of Surface Water Draining from Agricultural Fields : A Review. *Environmental Quality* 7.
- Azevedo-Pereira HM, Lemos MF, Soares AM (2011) Effects of imidacloprid exposure on *Chironomus riparius* Meigen larvae: linking acetylcholinesterase activity to behaviour. *Ecotoxicol Environ Saf* 74(5):1210-1215.
- Baibakova EV, Nefedjeva, Elena E, Suska-Malawska M, Wilk M, Sevriukova GA, Zheltobriukhov VF (2019) Modern Fungicides: Mechanisms of Action, Fungal Resistance and Phytotoxic Effects. *Annual Research & Review in Biology*.
- Bartosiewicz M, Laurion I, MacIntyre M (2015) Greenhouse gas emission and storage in a small shallow lake. *Hydrobiologia* 10.1007/s10750-015-2240-2.
- Bartosiewicz M, Przytulska A, Lapierre JF, Laurion I, Lehmann MF, Maranger R (2019) Hot tops, cold bottoms: Synergistic climate warming and shielding effects increase carbon burial in lakes. *Limnology and Oceanography Letters* 4(5):132-144.
- Battaglin WA, Meyer MT, Kuivila KM, Dietze JE (2014) Glyphosate and Its Degradation Product AMPA Occur Frequently and Widely in U.S. Soils, Surface Water, Groundwater, and Precipitation. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association* 50(2):275-290.
- Belden JB, Gilliom RJ, Lydy MJ (2007) How well can we predict the toxicity of pesticide mixtures to aquatic life. *Integrated Environmental Assessment and Management* 3.
- Blahova J, Cocilovo C, Plhalova L, Svobodova Z, Faggio C (2020) Embryotoxicity of atrazine and its degradation products to early life stages of zebrafish (*Danio rerio*). *Environmental Toxicology and Pharmacology* 77:103370.
- Blankenberg A-GB, Haarstad K, Søvik A-K (2008) Nitrogen retention in constructed wetland filters treating diffuse agriculture pollution. *Desalination* 226(1-3):114-120.
- Centre d'études prospectives et d'informations internationales (2017) *La demande alimentaire mondiale en 2050* 4p
- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC (2011a) Détermination des pesticides de type organophosphoré, triazine, carbamate et urée substituée dans l'eau : extraction avec C-18; dosage par chromatographie en phase

- gazeuse couplée à un spectromètre de masse. MA. 403 – Pest. 3.1, Rév. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2011, 19.).
- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC (2011b)
Détermination du glyphosate et de l'AMPA dans les eaux : dosage par chromatographie en phase liquide; dérivation post-colonne et détection en fluorescence. MA.403-GlyAmp1.0, Rév. 4, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2011, 12 p.).
- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC (2012a)
Détermination de la chlorophylle a : méthode par fluorométrie, MA. 800 –Chlor. 1.0,Rév. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2012, 16 p.).
- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC (2012b)
Détermination des solides en suspension totaux : méthode gravimétrique, MA. 104 – S.S. 2.0, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2012, 8 p.).
- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC (2013) Recherche et dénombrement d'Escherichia coli thermotolérants dans les échantillons solides ou semi-solides : méthode par filtration sur membrane utilisant le milieu de culture mFC-BCIG, MA. 705 – Ec-BCIG 1.0, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2013, 17 p.).
- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC (2014a)
Détermination de l'azote total Kjeldahl et du phosphore total : digestion acide – méthode colorimétrique automatisée, MA. 300 – NTPT 2.0, Rév. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2014, 16 p.).
- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC (2014b)
Détermination des métaux : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon. MA. 200 – Mét. 1.2, Rév. 7, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2014, 34. p
- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC (2015a)
Détermination de l'azote total, des nitrites, des nitrates et de l'azote ammoniacal dans l'eau: méthode colorimétrique automatisée, MA 303 – Nutriments, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2015, 18 p.).
- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC (2015b)
Détermination de la toxicité : inhibition de la croissance chez l'algue *Pseudokirchneriella subcapitata*. MA. 500 – P.sub. 1.0, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, 2015, 21 p.).
- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC (2016a)
Détermination de la toxicité létale CL50 48h *Daphnia magna*. MA. 500 – D.mag. 1.1, Rév. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, 2016, 18p.).
- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC (2016b)
Détermination des pesticides de type organophosphoré, triazine, carbamate, urée substituée, phtalimide et pyréthrinolide dans l'eau, les sols et les sédiments : extraction

- liquide-liquide; dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse, MA. 400 – Pest. 1.0, Rév. 4, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, 2016, 29 p.).
- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC (2016) Recherche et dénombrement d'*Escherichia coli* thermotolérants dans l'eau : méthode par filtration sur membrane utilisant le milieu de culture mFC-BCIG, rév. 1, MA. 700 – Ec.BCIG 1.0, Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2016, 17 p.).
- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC (2020) Les néonicotinoïdes : état des connaissances de leurs impacts sur les organismes aquatiques. Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 52 p.).
- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC (2020) Les néonicotinoïdes : état des connaissances de leurs impacts sur les organismes aquatiques. Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 52 p. .
- Chrétien F, Gagnon P, Thériault G,Guillou M (2016) Performance Analysis of a Wet-Retention Pond in a Small Agricultural Catchment. *Journal of Environmental Engineering* 142(4).
- Conseil canadien des ministres de l'environnement (2012) Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux : protection de la vie aquatique – Glyphosate. Dans les Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement, Conseil canadien des ministres de l'environnement, Winnipeg.
- Costa RN & Nomura F (2016) Measuring the impacts of Roundup Original® on fluctuating asymmetry and mortality in a Neotropical tadpole. *Hydrobiologia* 765(1):85-96.
- Coupe RH, Kalkhoff SJ, Capel PD,Gregoire C (2012) Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of agricultural basins. *Pest Manag Sci* 68(1):16-30.
- de Brito Rodrigues L, Goncalves Costa G, Lundgren Tha E, da Silva LR, de Oliveira R, Morais Leme D, Cestari MM, Koppe Grisolia C, Campos Valadares M,de Oliveira GAR (2019) Impact of the glyphosate-based commercial herbicide, its components and its metabolite AMPA on non-target aquatic organisms. *Mutat Res* 842:94-101.
- De Filho P, José F, Rozane M, De Lacerda V,Drude L (2015) Natural and anthropogenic emissions of N and P to the Parnaíba River Delta in NE Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 166:34-44.
- DeBusk TA, Dierberg FE,Grace KA (2004) Treatment wetlands for removing phosphorus from agricultural drainage waters.
- DeISontro T, Beaulieu JJ,Downing JA (2019) Greenhouse gas emissions from lakes and impoundments: upscaling in the face of global change. *Limnol Oceanogr Lett* 3(3):64-75.
- Ding Y, Weston DP, You J, Rothert AK,Lydy MJ (2011) Toxicity of sediment-associated pesticides to *Chironomus dilutus* and *Hyalella azteca*. *Arch Environ Contam Toxicol* 61(1):83-92.
- Dorioz JM & Letenneur D (2013) Étude de cas- Diagnostique d'une zone humide d'alpage: rôle épurateur et aménagement
- Dunne EJ, Culleton N, O'Donovan G, Harrington R,Daly K (2005) Phosphorus retention and sorption by constructed wetland soils in Southeast Ireland. *Journal Water Research* 39(18):4355-4362.

- Dunne EJ & Reddy KR (2004) Nutrient management in agricultural watersheds : a wetland solution. Wageningen, The Netherlands : Wageningen Academic Publishers, p.105-120.
- Elsayed OF, Maillard E, Vuilleumier S, Nijenhuis I, Richnow HH, Imfeld G (2014) Using compound-specific isotope analysis to assess the degradation of chloroacetanilide herbicides in lab-scale wetlands. *Chemosphere* 99:89-95.
- Environnement et Changement climatique Canada (2017) Méthode d'essai biologique : Essai de survie, de croissance et de reproduction de l'amphipode dulcicole *hyalella azteca* dans les sédiments et l'eau. Rapport RM/33. Troisième édition - Septembre 2017. 207p.).
- Fenchel T, King GM, Blackburn H (1998) Bacterial Biogeochemistry: the Ecophysiology of Mineral Cycling. Academic Press, London, 307 p.
- Ferreira-Junior DF, Sarmento RA, Saraiva AS, Dornelas ASP, Pestana JLT, Soares AMVM (2018) Effects of a Thiamethoxam-Based Insecticide on the Life History of *Chironomus xanthus*. *Water, Air, & Soil Pollution* 229(11).
- Finnegan MC, Baxter LR, Maul JD, Hanson ML, Hoekstra PF (2017) Comprehensive characterization of the acute and chronic toxicity of the neonicotinoid insecticide thiamethoxam to a suite of aquatic primary producers, invertebrates, and fish. *Environ Toxicol Chem* 36(10):2838-2848.
- Fisher J & Acreman MC (2004) Wetland nutrient removal : a review of the evidence. Hydrology and Earth, System Sciences Discussions, European Geosciences Union, 2004, 8 (4), pp.673-685.
- Gabriel M-L (2018) Le cycle de l'azote de marais filtrants artificiels: potentiel d'émission de gaz à effet de serre (GES) et exportation de formes azotées, 154p.
- Gangbazo G, Cluis D, Buon E (2002) Transport des sédiments en suspension et du phosphore dans un bassin versant agricole
- Gikas GD, Pérez-Villanueva M, Tsioras M, Alexoudis C, Pérez-Rojas G, Masís-Mora M, Lizano-Fallas V, Rodríguez-Rodríguez CE, Vryzas Z, Tsihrintzis VA (2018) Low-cost approaches for the removal of terbuthylazine from agricultural wastewater: Constructed wetlands and biopurification system. *Chemical Engineering Journal* 335:647-656.
- Giroux I (2004) La présence de pesticides dans l'eau en milieu agricole au Québec, Québec, ministère de l'Environnement, Direction du suivi de l'état de l'environnement, Envirodoq n°ENV/2004/0309, collection n°QE/151, 40p.).
- Giroux I (2019) *Présence de pesticides dans l'eau au Québec: Portrait et tendances dans les zones de maïs et de soya – 2015 à 2017*. Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, Direction générale du suivi de l'état de l'environnement. 64 p**
- Giroux I & Simoneau M (2008) GIROUX, I. et M. SIMONEAU, 2008. État de l'écosystème aquatique du bassin versant de la rivière Nicolet : faits saillants 2004-2006, Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Direction du suivi de l'état de l'environnement, ISBN 978-2-550-53174-6, 21 p.
- Gluszczak L, dos Santos Miron D, Crestani M, Braga da Fonseca M, Araújo Pedron Fd, Duarte MF, Vieira VLP (2006) Effect of glyphosate herbicide on acetylcholinesterase activity and metabolic and hematological parameters in piava (*Leporinus obtusidens*). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 65(2):237-241.

- Gonçalves BB, Giaquinto PC, dos Santos Silva D, Neto CdMeS, de Lima AA, Darosci AAB, Portinho JL, Fernandes Carvalho W, Lopes Rocha T (2019) Ecotoxicology of Glyphosate-Based Herbicides on Aquatic Environment.
- Gottschall N, Boutin C, Crolla A, Kinsley C, Champagne P (2007) The role of plants in the removal of nutrients at a constructed wetland treating agricultural (dairy) wastewater, Ontario, Canada. *Ecological Engineering* 29(2): 154–163.
- Greenaway M & Woolley A (2001) Changes in plant biomass and nutrient removal over 3 years in a constructed wetland in Cairns, Australia. *Water Science and Technology* 44(11–12): 303–310.
- Gustinasari K, Sługocki Ł, Czerniawski R, Pandebesie ES, Hermana J (2020) Acute toxicity and morphology alterations of glyphosate-based herbicides to *Daphnia magna* and *Cyclops vicinus*. *Toxicological Research* 10.1007/s43188-020-00054-1.
- Harrington KC & Ghanizadeh H (2017) Herbicide application using wiper applicators- a review. *Crop Protect.* 102, 56e62. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2017.08.009>.
- Hasenbein S, Cannon RE, Lawler SP, Geist J (2015) A comparison of the sublethal and lethal toxicity of four pesticides in *Hyalella azteca* and *Chironomus dilutus*. *Environ Sci Pollut Res Int* 22(15):11327-11339.
- Helfrich LA, Weigmann DL, Hipkins P, Stinson ER (2009) Pesticides and Aquatic Animals: A Guide to Reducing Impacts on Aquatic Systems.
- Huett DO, Morris SG, Smith G, Hunt N (2005) Nitrogen and phosphorus removal from plant nursery runoff in vegetated and unvegetated subsurface flow wetlands. *Water Res* 39: 3259–3272.
- Hyer KE, Hornberger GM, Herman JS (2001) Processes controlling the episodic streamwater transport of atrazine and other agrichemicals in an agricultural watershed. *Journal of Hydrology*
- Ignatowicz K, Puchlik M, Łozowicki J (2020) Removal of Pesticides from Wastewater by the Use of Constructed Wetlands. *Journal of Ecological Engineering* 21(1):219-223.
- Imfeld G, Braeckevelt M, Kusch P, Richnow HH (2009) Monitoring and assessing processes of organic chemicals removal in constructed wetlands. *Chemosphere* 74(3):349-362.
- J. Holz D, Williard KWJ, Edwards PJ, Schoonover JE (2015) Soil Erosion in Humid Regions: A Review. *Journal of Contemporary Water Research & Education* Issue 154, Pages 48-59, April 2015.
- Kadlec R & Wallace S (2009a) *Treatment Wetlands* 2. https://sswm.info/sites/default/files/reference_attachments/KADLEC%20WALLACE%2009%20Treatment%20Wetlands%202nd%20Edition_0.pdf
- Kadlec RH & Knight RL (1996) *Treatment Wetlands*. Boca Raton, Florida, GRC Press/Lewis Publishers, 893 p. .
- Kadlec RH & Wallace SD (2009b) *Treatment Wetlands 2nd Edition*. 366 p
- Knauer K, Homazava N, Junghans M, Werner I (2017) The influence of particles on bioavailability and toxicity of pesticides in surface water. *Integr Environ Assess Manag* 13(4):585-600.
- Knox AK, Dahlgren RA, Tate KW, Atwill ER (2008) Efficacy of Natural Wetlands to Retain Nutrient, Sediment and Microbial Pollutants.

- Kuno K, Keit K, Jaan P, Ülo M (2018) Efficiency of a newly established in-stream constructed wetland treating diffuse agricultural pollution. *Ecological Engineering* 119:1-7.
- Lajmanovich R, Sandoval M, Peltzer P (2003) Induction of Mortality and Malformation in *Scinax nasicus* Tadpoles Exposed to Glyphosate Formulations. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* <https://doi.org/10.1007/s00128-003-0029-x>.
- Lamouille-Hébert M & Huchon L (2015) Zones humides et assainissement
- LeBlanc HM, Culp JM, Baird DJ, Alexander AC, Cessna AJ (2012) Single versus combined lethal effects of three agricultural insecticides on larvae of the freshwater insect *Chironomus dilutus*. *Arch Environ Contam Toxicol* 63(3):378-390.
- Lenhart HA, Hunt WF, ASCE M (2011) Evaluating Four Storm-Water Performance Metrics with a North Carolina Coastal Plain Storm-Water Wetland. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING* 10.1061//ASCE/EE.1943-7870.0000307:8.
- Locke MA, Weaver MA, Zablotowicz RM, Steinriede RW, Bryson CT, Cullum RF (2011) Constructed wetlands as a component of the agricultural landscape: mitigation of herbicides in simulated runoff from upland drainage areas. *Chemosphere* 83(11):1532-1538.
- Lu S, Zhang P, Jin X, Xiang C, Gui M, Zhang J, Li F (2008) Nitrogen removal from agricultural runoff by full-scale constructed wetland in China. *Hydrobiologia* 621(1):115-126.
- Lyu T, Zhang L, Xu X, Arias CA, Brix H, Carvalho PN (2018) Removal of the pesticide tebuconazole in constructed wetlands: Design comparison, influencing factors and modelling. *Environ Pollut* 233:71-80.
- Maillard E, Payraudeau S, Faivre E, Gregoire C, Gangloff S, Imfeld G (2011) Removal of pesticide mixtures in a stormwater wetland collecting runoff from a vineyard catchment. *Sci Total Environ* 409(11):2317-2324.
- Malev O, Klobučar RS, Fabbretti E, Trebše P (2012) Comparative toxicity of imidacloprid and its transformation product 6-chloronicotinic acid to non-target aquatic organisms: Microalgae *Desmodesmus subspicatus* and amphipod *Gammarus fossarum*. *Pesticide Biochemistry and Physiology* 104(3):178-186.
- Markert N, Rhiem S, Trimborn M, Guhl B (2020) Mixture toxicity in the Erft River: assessment of ecological risks and toxicity drivers. *Environmental Sciences Europe* 32(1).
- Martineau I, Boivin F, Léger É (2013) Guide des bandes riveraines en milieu agricole.
- Martinez-Guerra E, Jiang Y, Lee G, Kokabian B, Fast S, Truax DD, Martin JL, Magbanua BS, Gude VG (2015) Wetlands for Wastewater Treatment. *Water Environ Res* 87(10):1095-1126.
- Ministère de l'Environnement et lutte contre les changements climatiques (2009) L'eau au Québec : une ressource à protéger.).
- Ministère du Développement durable de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (2017) *Critères de qualité de l'eau de surface*
- Ministère du Développement durable de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (consulté le 13.05.2020) Désinfection des eaux usées).
- Ministère du Développement durable de l'Environnement de la Faune et des Parcs (MDDEFP) (2013) Critères de qualité de l'eau de surface.), p 510.

- Ministère du Développement durable de l'Environnement de la Faune et des Parcs (2013) Guide pour l'évaluation de la qualité bactériologique de l'eau en lac, Québec. Direction du suivi de l'état de l'environnement, ISBN 978-2-550-67327-9 (PDF), 30 p. + 1 annexe.
- Ministère du Développement durable de l'Environnement de la Faune et des Parcs (2012) Portrait de la qualité des eaux de surface au Québec 1999-2008. 70 p.
- Ministère du Développement durable de l'Environnement de la Faune et des Parcs (MDDEFP) (2013) Le lac Saint-Pierre : Un joyau à restaurer
- Modesto KA & Martinez CBR (2010) Effects of Roundup Transorb on fish: Hematology, antioxidant defenses and acetylcholinesterase activity. *Chemosphere* 81(6):781-787.
- Mohr S, Berghahn R, Schmiediche R, Hubner V, Loth S, Feibicke M, Mailahn W, Wogram J (2012) Macroinvertebrate community response to repeated short-term pulses of the insecticide imidacloprid. *Aquat Toxicol* 110-111:25-36.
- Mojiri A, Zhou JL, Robinson B, Ohashi A, Ozaki N, Kindaichi T, Farraji H, Vakili M (2020) Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. *Chemosphere* 253:126646.
- Moore MT, Lizotte RE, Jr., Knight SS, Smith S, Jr., Cooper CM (2007) Assessment of pesticide contamination in three Mississippi Delta oxbow lakes using *Hyalella azteca*. *Chemosphere* 67(11):2184-2191.
- Mugni H, Paracampo A, Solis M, Fenelli S, Bonetto C (2014) Acute toxicity of roundup to the nontarget organism *Hyalella curvispina*. Laboratory and field study.
- Nemat Alla MM & Hassan NM (2006) Changes of antioxidants levels in two maize lines following atrazine treatments. *Plant Physiology and Biochemistry* 44(4):202-210.
- Nowell LH, Norman JE, Moran PW, Martin JD, Stone WW (2014) Pesticide Toxicity Index--a tool for assessing potential toxicity of pesticide mixtures to freshwater aquatic organisms. *Sci Total Environ* 476-477:144-157.
- Nyman AM, Hintermeister A, Schirmer K, Ashauer R (2013) The insecticide imidacloprid causes mortality of the freshwater amphipod *Gammarus pulex* by interfering with feeding behavior. *PLoS One* 8(5):e62472.
- Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (2020) *Transformer l'alimentation et l'agriculture pour réaliser les ODD*. p
- Organisation Mondiale pour la Protection de l'Environnement (2019) *L'EAU DOUCE*. <https://www.ompe.org/theme/l-eau/>
- Parvez S, Venkataraman C, Mukherji S (2009) Nature and prevalence of non-additive toxic effects in industrially relevant mixtures of organic chemicals. *Chemosphere* 75(11):1429-1439.
- Patoine M (2017) Charges de phosphore, d'azote et de matières en suspension à l'embouchure des rivières du Québec – 2009 à 2012, Québec, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, Direction générale du suivi de l'état de l'environnement, ISBN 978-2-550-77490-7 (PDF), 25 pages et 11 annexes.
- Poissant L, Beauvais C, Lafrance P, Deblois C (2008) Pesticides in fluvial wetlands catchments under intensive agricultural activities. *Science of The Total Environment* 404(1):182-195.
- PubChem (2020a) Compound summary : Cyantranilipole. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11578610>

- PubChem (2020b) Compound summary : Mesotrione.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/175967>
- PubChem (2020c) Compound summary : metolachlor.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4169>
- PubChem (2020d) Compound summary: Chlorantraniliprole.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11271640>
- Reichenberger S, Bach M, Skitschak A, Frede HG (2007) Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; a review. *Sci Total Environ* 384(1-3):1-35.
- SAgE pesticides (Toxicologie de la matière active : atrazine.
<https://www.sagepesticides.qc.ca/Recherche/RechercheMatiere/DisplayMatiere?MatiereActiveID=35&searchText=atrazine&isProduct=False> (Consulté le 2020.01.19)
- SAgE pesticides (Toxicologie de la matière active : chlorantraniliprole.
<https://www.sagepesticides.qc.ca/Recherche/RechercheMatiere/DisplayMatiere?MatiereActiveID=518&searchText=chlorantraniliprole&isProduct=False> (Consulté le 23.01.2020)
- SAgE pesticides (Toxicologie de la matière active : cyantraniliprole.
<https://www.sagepesticides.qc.ca/Recherche/RechercheMatiere/DisplayMatiere?MatiereActiveID=595&searchText=cyantraniliprole&isProduct=False> (Consulté le 20.01.2020)
- SAgE pesticides (Toxicologie de la matière active : glyphosate (sel de potassium).
[https://www.sagepesticides.qc.ca/Recherche/RechercheMatiere/DisplayMatiere?MatiereActiveID=388&searchText=glyphosate%20\(sel%20de%20potassium\)&isProduct=False](https://www.sagepesticides.qc.ca/Recherche/RechercheMatiere/DisplayMatiere?MatiereActiveID=388&searchText=glyphosate%20(sel%20de%20potassium)&isProduct=False)
 (Consulté le 2020.01.19)
- SAgE pesticides (Toxicologie de la matière active : mésotrione.
<https://www.sagepesticides.qc.ca/Recherche/RechercheMatiere/DisplayMatiere?MatiereActiveID=300&searchText=m%C3%A9sotrione&isProduct=False> (Consulté le 15.01.2020)
- Salbego J, Pretto A, Gioda CR, de Menezes CC, Lazzari R, Radünz Neto J, Baldisserotto B, Loro VL (2010) Herbicide Formulation with Glyphosate Affects Growth, Acetylcholinesterase Activity, and Metabolic and Hematological Parameters in Piava (*Leporinus obtusidens*). *Arch Environ Contam Toxicol* 58(3):740-745.
- Sandrini JZ, Rola RC, Lopes FM, Buffon HF, Freitas MM, Martins CdMG, da Rosa CE (2013) Effects of glyphosate on cholinesterase activity of the mussel *Perna perna* and the fish *Danio rerio* and *Jenynsia multidentata*: In vitro studies. *Aquatic Toxicology* 130-131:171-173.
- Saraiva AS, Sarmento RA, Rodrigues AC, Campos D, Fedorova G, Zlabek V, Gravato C, Pestana JL, Soares AM (2017) Assessment of thiamethoxam toxicity to *Chironomus riparius*. *Ecotoxicol Environ Saf* 137:240-246.
- Scholz M & Lee BH (2005) Constructed wetlands: a review. *International Journal of Environmental Study* 62: 1256–1261.
- Schreiber C, Rechenburg A, Rind E, Kistemann T (2015) The impact of land use on microbial surface water pollution. *Int J Hyg Environ Health* 218(2):181-187.
- Singh S, Kumar V, Chauhan A, Datta S, Wani AB, Singh N, Singh J (2017) Toxicity, degradation and analysis of the herbicide atrazine. *Environmental Chemistry Letters* 16(1):211-237.

- Stehle S, Elsaesser D, Gregoire C, Imfeld G, Niehaus E, Passeport E, Payraudeau S, Schäfer RB, Tournebize J, Schulz R (2011) Pesticide Risk Mitigation by Vegetated Treatment Systems: A Meta-Analysis. *J Environ Qual* 40(4):1068-1080.
- Stottmeister U, A. Wiebner P, Kuschik U, Kappelmeyer M, Kastner O, Bederski P, Muller A, Moormann H (2003) Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment. *Biotechnology Advances* 22: 93–117.
- Stuart M, Lapworth D, Crane E, Hart A (2012) Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Sci Total Environ* 416:1-21.
- Su Y-H & Zhu Y-G (2006) Bioconcentration of atrazine and chlorophenols into roots and shoots of rice seedlings. *Environmental Pollution* 139(1):32-39.
- Syngenta Canada i (2019) Herbicide HALEX® GT.).
- Tang X, Zhu B, Katou H (2012) A review of rapid transport of pesticides from sloping farmland to surface waters: Processes and mitigation strategies. *Journal of Environmental Sciences* 24(3):351-361.
- Tao W, He Y, Wang Z, Smith R, Shayya W, Pei Y (2012) Effects of pH and temperature on coupling nitrification and anammox in biofilters treating dairy wastewater. *Ecological Engineering* 47:76-82.
- Teklu BM, Hailu A, Wiegant DA, Scholten BS, Van den Brink PJ (2018) Impacts of nutrients and pesticides from small- and large-scale agriculture on the water quality of Lake Ziway, Ethiopia. *Environ Sci Pollut Res Int* 25(14):13207-13216.
- Thomson PE, Labranche, P.-A., Robinson, S., Gruyer, N., Deblois, C., Theriault G., Langlois, V.S (2020) Exposure to agricultural retention pond water affects metamorphosis and hepatic gene expression of hypothalamic-pituitary-thyroid axis transcripts in the American toad (*Anaxyrus americanus*). In preparation.
- Tiktak A, de Nie DS, Piñeros Garcet JD, Jones A, Vanclooster M (2004) Assessment of the pesticide leaching risk at the Pan-European level. The EuroPEARL approach. *Journal of Hydrology* 289(1-4):222-238.
- Tiktaka A, De Niea DS, Pineros Garcetb JD, Jonesc A, Vanclooster M (2003) Assessment of the pesticide leaching risk at the Pan-European level. The EuroPEARL approach. *Hydrology* .
- Tomer MD, Wilson CG, Moorman TB, Cole KJ, Heer D, Isenhardt TM (2010) Source-pathway separation of multiple contaminants during a rainfall-runoff event in an artificially drained agricultural watershed. *J Environ Qual* 39(3):882-895.
- Tondera K, Blecken G-T, Chazarenc F, Tanner CC (2018) Ecotechnologies for treatment of variable stormwater and wastewater flows. *SpringerBriefs in Water Science and Technology* <https://doi.org/10.1007/978-3-319-70013-7>.
- Tournebize J, Chaumont C, Mander Ü (2017) Implications for constructed wetlands to mitigate nitrate and pesticide pollution in agricultural drained watersheds. *Ecological Engineering* 103:415-425.
- Trudeau VL, Thomson P, Zhang WS, Reynaud S, Navarro-Martin L, Langlois VS (2020) Agrochemicals disrupt multiple endocrine axes in amphibians. *Mol Cell Endocrinol* 513:110861.

- Truu M, Juhanson J, Truu J (2009) Microbial biomass, activity and community composition in constructed wetlands. *Science of Total Environment* 407(13): 3958–3971.
- Vallée R, Dousset S, Billet D, Benoit M (2013) Sorption of selected pesticides on soils, sediment and straw from a constructed agricultural drainage ditch or pond. *Environmental Science and Pollution Research* 21(7):4895-4905.
- Vymazal J (2007) Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Science of The Total Environment*, Vol. 230.
- Vymazal J & Brezinova T (2015) The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage: a review. *Environ Int* 75:11-20.
- Wang M, Zhang D, Dong J, Tan SK (2017) Application of constructed wetlands for treating agricultural runoff and agro-industrial wastewater: a review. *Hydrobiologia* 805(1):1-31.
- Wu Q, Riise G, Lundekvam H, Mulder J, Haugen LE (2004) Influences of suspended particles on the runoff of pesticides from an agricultural field at Askim, SE-Norway. *Environmental Geochemistry*.
- Yan SH, Wang JH, Zhu LS, Chen AM, Wang J (2016) Thiamethoxam induces oxidative stress and antioxidant response in zebrafish (*Danio Rerio*) livers. *Environ Toxicol* 31(12):2006-2015.
- Zhou Y, Zhang L, Cheng Z (2015) Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: a review. *J. Mol. Liq.* 212, 739e762. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.10.023>.
- Zhu D, Sun C, Zhang H, Wu Z, Jia B, Zhang Y (2012) Roles of vegetation, flow type and filled depth on livestock wastewater treatment through multi-level mineralized refuse-based constructed wetlands. *Ecological Engineering* 39:7-15.