

Titre de l'action :
**Dynamique des transferts et effets des
Micropolluants Organiques persistants dans le
fonctionnement d'une Tourbière alcaline
en restauration
DynaMOT**

Rapport final
26 septembre 2022

Action n° 58 du Programme 2018 au titre de l'accord - cadre
Agence de l'Eau ZABR

Coordinateurs : Geneviève Chiapusio (UMR CARTEL USMB INRAE) - Bernard David (UMR Edytem CNRS USMB)

Rédacteurs associés : Sara PUIJALON (UMR LEHNA CNRS Université Lyon 1), Philippe BINET (UMR ChronoEnvironnement CNRS UBFC), Steven Criquet (UMR IMBE CNRS Univ. Aix Marseille)

Partenaire : CEN Savoie

Référents Agence de l'eau RMC : François Chambaud, Laurent Cadilhac, Julie Jeanpert
Référente ZABR : Anne Clément



Contributeurs au projet DynaMOT :

CARTEL

Personnel : J.N. Avriller, G. Chiapusio, A. Millery-Vignes, N. Tissot

Stagiaires : H. Lezarme (M2), E. Legrand (M1), H. Clin (DUT1)

CDD : H. Lezarme (1 mois)

Edytem

Personnel : B. David, P. Fanget, M. Pin

Stagiaires : H. Lezarme (M2), F.Tevanu (M2), A.Dupanloup (M1), C.Pithon (L3), E. Nicolas

(DUT 2), L. Leroy (DUT 2)

ChronoEnvironnement

Personnel : P. Binet

Stagiaires : C. Granvallet (CMI2), P.Bregaint (BTS2)

CDD : F. Choulet (2 mois)

IMBE

Personnel : S. Criquet

LEHNA

Personnel : S. Puijalon

CEN Savoie

Remerciements

Les auteurs remercient l'Agence de l'eau Méditerranée-Corse pour le financement du projet et la ZABR, dans le cadre de leur accord-cadre de coopération 2018-2021, O.Gorin, S. Stroffek, L. Cadilhac, Julie Jeanpert et F. Chambaud de l'Agence de l'eau RMC et Anne Clemens de la ZABR.

Nous remercions également l'ensemble des contributeurs cités ci-dessus qui ont participé aux campagnes d'échantillonnages et/ou réalisé une partie des analyses chimiques et biologiques présentées ainsi que notre partenaire le CEN Savoie pour l'aide à la mise en place et gestion des exclos, et la mise à disposition de données de caractérisation du site (données météorologiques, hauteurs des nappes, couverture végétale).

Pour citer ce document :

G.Chiapusio, S.Puijalon, P.Binet, S.Criquet et B.David (2022) Dynamique des transferts et effets des micropolluants organiques persistants dans le fonctionnement d'une tourbière alcaline en restauration , Action 58 programme 2018 ZABR-Agence de l'eau RMC.

Table des matières

1. INTRODUCTION : CONTEXTE ET OBJECTIFS	5
1.1. Contexte	5
1.2. Objectifs du projet	6
2. LA ZONE HUMIDE DE CHAUTAGNE	7
2.1. Le site d'étude	7
2.1.1. CONTEXTE GEOGRAPHIQUE DU SITE	7
2.1.2. CONTEXTE HYDRAULIQUE :	9
2.1.3. CONTEXTE PEDOLOGIQUE :	9
2.2. Mise en place des exclos	9
2.2.1. LOCALISATION DES EXCLOS NORD, SUD ET TEMOIN	9
2.2.2. MISE EN PLACE ET CONFIGURATION DES EXCLOS (MAI 2018)	9
3. MATERIELS ET METHODES	11
3.1 Expérimentations	11
3.1.1 CAMPAGNES DE TERRAIN ET PRELEVEMENTS DES ECHANTILLONS DE PLANTES ET SOLS	11
3.1.2 MATERIELS DEPLOYES SUR SITE POUR LA DETERMINATION DES FLUX DE PHYTOSANITAIRES EMIS ET RECEPTIONNES PAR LE SOL	13
3.1.3 SUIVI DES CONCENTRATIONS EN PESTICIDES DANS L'ATMOSPHERE	16
3.1.4 SUIVI DES CONCENTRATIONS EN PESTICIDES DANS LES DRAINS ET LA NAPPE	17
3.2 Méthodes d'analyses	18
3.2.1 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES SOLS	18
3.2.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS DE SOLS ET PLANTES APRES ECHANTILLONNAGE SUR LE TERRAIN	18
3.2.3 ANALYSE DES PESTICIDES DANS LES MATRICES SOL, EAU, PLANTES ET ATMOSPHERE	19
3.2.4 DETERMINATION DES INDICATEURS BIOLOGIQUES	21
4. IMPACT DU DECAPAGE DU SOL SUR LE FONCTIONNEMENT BIOLOGIQUE DU MILIEU ET LE DEVENIR DES PESTICIDES	25
4.1 Effet du décapage sur les pesticides et le fonctionnement de la rhizosphère	27
4.1.1. EFFET DU DECAPAGE SUR LES CONCENTRATIONS D'ATRAZINE ET METOLACHLORE DANS LES SOLS RHIZOSPHERIQUES	28
4.1.2. EFFET DU DECAPAGE SUR LES CONCENTRATIONS D'ATRAZINE ET METOLACHLORE DANS LES PARTIES SOUTERRAINES DES PLANTES (RACINES ET RHIZOMES)	29
4.1.3. EFFET DU DECAPAGE : INDICATEURS BIOLOGIQUES DU FONCTIONNEMENT DE LA RHIZOSPHERE	30
4.1.4. EFFET DU DECAPAGE : INDICATEURS PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLS	33
4.1.5. EFFET DU DECAPAGE : INTEGRATION DES DIFFERENTS PARAMETRES MESURES	35
4.1.6. DISCUSSION-CONCLUSION	37
4.2. Effet du décapage sur le devenir des pesticides dans les sols et les plantes en fonction des saisons	39
4.2.1. EFFET DU DECAPAGE SUR LES CONCENTRATIONS D'ATRAZINE ET DE METOLACHLORE DANS LES SOLS	40

4.2.2. EFFET DU DECAPAGE SUR LES CONCENTRATIONS D'ATRAZINE ET DE METOLACHLORE DANS LES PARTIES SOUTERRAINES (RACINES ET RHIZOMES) DES PLANTES	42
4.2.3. FACTEUR DE BIOCONCENTRATION (BCF)	44
4.2.4. EFFET DU DECAPAGE SUR DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLS RHIZOSPHERIQUES	45
4.2.5. EFFET DU DECAPAGE : INTEGRATION DES DIFFERENTS PARAMETRES MESURES	48
4.2.6. DISCUSSION-CONCLUSION	50
4.3 Effet du décapage du sol sur les traits physiologiques d'une espèce exotique envahissante, le solidage (<i>Solidago gigantea</i>)	50
4.3.1. EFFET DU DECAPAGE EN JUIN 2019 DANS L'EXCLOS SUD ET L'EXCLOS NORD	51
4.3.2. EFFET DU DECAPAGE EN JUIN 2019 ET SEPTEMBRE 2019 DANS L'EXCLOS NORD	53
4.3.3 DISCUSSION- CONCLUSION	55
5 IMPACT DU DECAPAGE DU SOL SUR LA DYNAMIQUE DE TRANSFERT DES PESTICIDES DANS LE MILIEU	56
5.1 Processus de transfert des phytosanitaires	56
5.1.1 TRANSFERT SOL - ATMOSPHERE :	56
5.2.2 TRANSFERT ATMOSPHERE - SOL : CONCENTRATIONS ATMOSPHERIQUES ET FLUX DE RETOMBEES ATMOSPHERIQUES	85
5.2.3 SUIVI DES PHYTOSANITAIRES DANS LES EAUX	87
5.3 Bilan des flux de pesticides en entrée/sortie du sol, influence du décapage	95
5.3.1 SCHEMAS CONCEPTUELS	95
5.3.2 ESTIMATIONS DES FLUX DE PESTICIDES :	97
5.3.3 APPROCHE PAR MODELISATION	103
6. CONCLUSIONS- LIVRABLES DU PROJET DYNAMOT	107
6.1 Ecodynamique des contaminants	107
6.2. Indicateurs physico-chimiques et biologiques proposés pour le suivi d'une opération de décapage du sol en zone humide	109
6.3 Transposabilité, préconisations et points de vigilance lors des travaux de gestion	110
6.5 Valorisation : Rapport bibliographique ; Fiches outils (ZABR) ; Comparaison avec des projets de l'Agence de l'eau RMC.	112
6.6. Perspectives du projet DynaMOT	114
7. BIBLIOGRAPHIE	116
LISTE DES FIGURES	124
LISTE DES TABLEAUX	129
ANNEXES	130
ANNEXE 1 - Météorologies sur le site de chautagne - commune de chindrieux (73)	131
ANNEXE 2 - Fiche technique 1 : « Mise en place d'une chambre à flux pour la mesure de contaminants évapotranspirés »	135

ANNEXE 3 - Paramètres physico-chimiques généraux (C, N, P, C/N, pH, CEC, calcaire total taux humidité) des sols decapés/non decapés quantifiés (moyenne ± écart-type) dans les 3 exclos (nord, sud et témoin) en juin et septembre 2018 et 2019.	140
ANNEXE 4 - Concentrations en pesticides (atrazine, métolachlore), et des paramètres biologiques (glomaline, respirométrie, S, H', AWCD) quantifiés (moyenne ± écart-type) dans les sols decapés/non decapés des 3 exclos (nord, sud et témoin) en juin et septembre 2018 et 2019.	143
ANNEXE 5 Concentrations en pesticides (atrazine, métolachlore), et des paramètres biologiques (phénols, flavonoïdes, protéines, mycorhizes) quantifiés (moyenne ± écart-type) dans les plantes (parties souterraines et/ou aériennes) des sols decapés/non decapés des 3 exclos (nord, sud et témoin) en juin et septembre 2018 et 2019.	145
ANNEXE 6 - Exemples de concentrations en pesticide dans l'atmosphère.	148
ANNEXE 7 - Profils des flux de pesticides dans les différents compartiments.	149
ANNEXE 8 - Rapport de concentrations A/M et M/E dans différentes phases aqueuses.	150
ANNEXE 9 - Schémas conceptuels de l'atrazine et du métolachlore, années 2018 et 2019, et saisons été - automne.	151
ANNEXE 10 - Porosité du sol en fonction de la profondeur.	155
ANNEXE 11 - Transfert des phytosanitaires, approche par modélisation.	156

1. Introduction : Contexte et objectifs

1.1. Contexte

Les tourbières sont des zones humides fragiles qui ont été très souvent exploitées comme source de combustible (tourbe) ou drainées pour y installer des cultures. Ces zones humides sont des milieux naturels importants dans la préservation de la ressource en eau et pour le stockage du carbone. A l'heure actuelle, la restauration des tourbières représente un enjeu primordial pour les gestionnaires d'espaces naturels en vue de revenir à un fonctionnement écologique optimal. Jusqu'à aujourd'hui, la restauration écologique des tourbières a donné lieu à de nombreuses études centrées principalement sur les moyens techniques à mettre en œuvre pour retrouver un état hydrique le plus proche possible de l'état initial. Celui-ci permet

d'assurer un bon fonctionnement hydraulique, biogéochimique et écologique en termes de biodiversité et de services écosystémiques.

Depuis 2016, le CEN Savoie gère la réhabilitation d'une ancienne zone agricole de 60 ha possédant 23 km de drains (parcelle D 760), qui a été exploitée sur une tourbière alcaline. Ce projet de réhabilitation a pour principal objectif un retour à un fonctionnement hydraulique optimal. Pour cela, en septembre 2019, le CEN a décapé l'horizon de surface de la tourbière sur 10 cm pour reboucher les drains et provoquer ainsi une remontée des eaux de la nappe sous-jacente. Cette action pose de nombreuses questions relatives à l'hydrologie du site, au fonctionnement du sol, au développement de la végétation ainsi que sur le devenir des produits phytosanitaires épanchés après 30 années d'activité agricole.

C'est dans ce contexte que s'intègre le projet Dynamot « Dynamique des transferts et effets des Micropolluants Organiques persistants dans le fonctionnement d'une Tourbière alcaline en restauration » d'une durée de deux ans pour les campagnes de prélèvements in situ (2018-2019). Il a donc été réalisé avant le début de la restauration du site par le CEN Savoie, démarrée en septembre 2019. Ce projet bénéficie d'un partenariat avec le CEN Savoie et intègre des chercheurs de différentes disciplines de 5 laboratoires français : CARTELL (UMR USMB INRAE), Edytem (UMR CNRS, USMB), Chrono-Environnement (UMR CNRS, UBFC), IMBE (UMR CNRS, UAM), LEHNA (UMR CNRS, UL).

1.2. Objectifs du projet

A l'heure actuelle, comprendre le devenir des phytosanitaires dans des tourbières alcalines en restauration, notamment leur dynamique de dispersion et/ou rétention dans des milieux riches en matière organique et saturés en eau ainsi que leur transfert potentiel dans les compartiments biologiques, est un enjeu sociétal et scientifique d'importance. A notre connaissance, il existe peu de travaux regroupant l'ensemble de ces problématiques.

Les quatre objectifs principaux du projet Dynamot sont les suivants :

Objectif 1 : Synthèse bibliographique sur la « Dynamique des Transferts de pesticides dans les tourbières et réponses de la végétation et des microorganismes » (G.Chiapusio, S.Puijalon, P.Binet, S.Criquet et B.David, **2019**). Cette étude comporte deux parties principales : (1) les processus de sorption, transferts et dégradation des pesticides dans le milieu (air, eau, sol, plantes), et (2) les réponses de la végétation et des communautés microbiennes aux pesticides (plantes, mycorhizes, microorganismes du sol).

Objectif 2 : Quantifier les phytosanitaires présents dans les compartiments eau - sol - plantes - atmosphère sur deux saisons (été et automne) et sur deux années (2018 et 2019), afin d'évaluer leurs voies de transfert et stockage possibles. La mise en évidence du ou des processus de transfert dominant(s) est attendue.

Objectif 3 : Evaluer les réponses biologiques spatio-temporelles de la rhizosphère et déterminer des indicateurs biologiques pertinents en lien avec les contaminants, le décapage du sol et les paramètres physico-chimiques.

Objectif 4 : Synthétiser les méthodologies mises au point et utilisées dans de ce projet à travers la réalisation de 4 fiches techniques pour la ZABR.

Fiche technique 1 - « Chambre à flux pour la mesure des flux de contaminants évapotranspirés à partir du sol ».

Fiche technique 2 - « Méthodologie de préparation des échantillons de plantes et de sols associés pour des analyses chimiques (pesticides, physico-chimie des sols) et biologiques (plantes-microorganismes) ».

Fiche technique 3 - « Protocoles d'extractions de faibles teneurs en pesticides dans les plantes ».

Fiche technique 4 - « Protocole de suivi et préconisations et pour la restauration de zones humides tourbeuses faisant l'objet d'une contamination par des phytosanitaires ».

2. La zone humide de Chautagne

2.1. Le site d'étude

2.1.1. Contexte géographique du site

Le site d'étude est situé au Nord du Lac de Bourget, en plaine de Chautagne sur la commune de Chindrieux en Savoie (Parcelle D705 ; Route de Vions, Coordonnées GPS : 45.828922, 5.826218). Il est proche du lac du Bourget et du Rhône (**Figure 1**). La commune a récupéré la jouissance du site qui était exploité en maïsiculture, et à confier sa restauration au CEN Savoie.

Sur la parcelle D 705, deux zones de travail ont été délimitées, au Nord (Exclos Nord) et au Sud (Exclos Sud). Une zone Témoin (Exclos Témoin) n'ayant jamais fait l'objet de pratique agricole intensive (pas d'utilisation de phytosanitaires déclarée) a également été délimitée sur une parcelle adjacente (**Figure 2**).

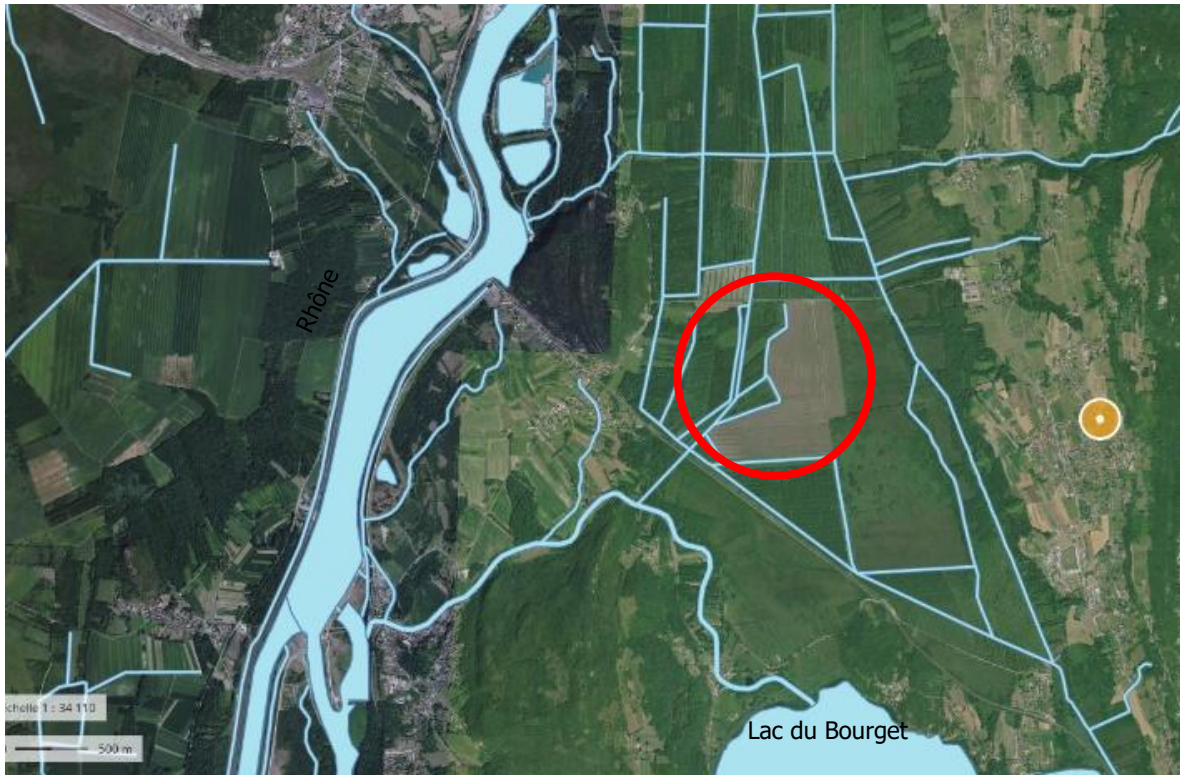


Figure 1. Localisation de la parcelle D 705, terre à nue (cerclée en rouge) à proximité du Lac du Bourget et du Rhône (<https://www.geoportail.gouv.fr/carte>; 2015). Le réseau hydrographique apparaît en bleu.

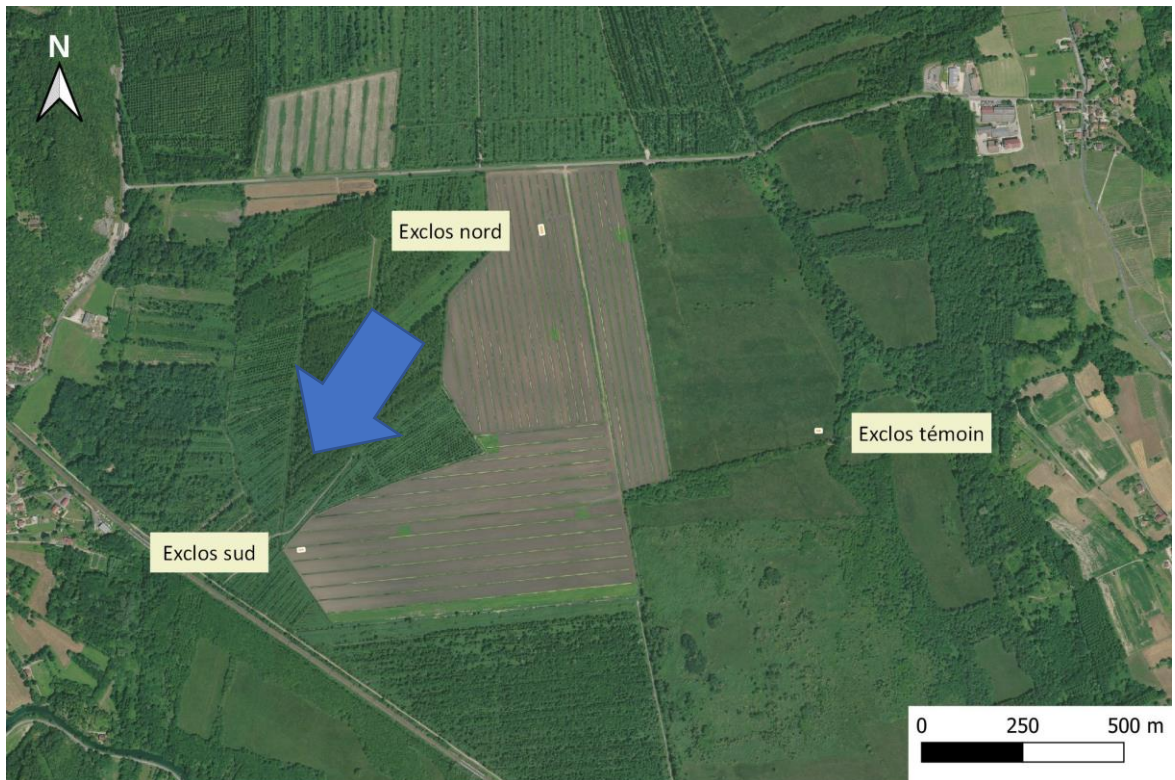


Figure 2. Localisation des exclos Nord, Sud et Témoin du site d'étude D 705 en Chautagne (73), et gradient hydraulique (flèche bleue).

2.1.2. Contexte hydraulique :

L'aquifère de la plaine de Chautagne-Rhône amont constitue une ressource patrimoniale majeure actuelle et future car c'est l'une des plus importantes en Rhône-Alpes (Agence de l'eau RMC-Burgeap, 2014).

L'écoulement de la nappe sur la parcelle D705 avant la restauration de septembre 2019, se faisait à une vitesse d'environ 1 cm/jour dans une direction Nord-Sud (**Figure 2**). Les drains ont une profondeur moyenne de 0,6 m et peuvent communiquer avec la nappe selon les conditions saisonnières (hauteur de nappe fluctuant de 0,80 m à la surface du sol en 2018 et 2019, **Annexe 1**).

2.1.3. Contexte pédologique :

Une analyse pédologique réalisée en 2016 (Gahon, 2016), montre que les exclos Nord et Sud sont homogènes avec un horizon de surface (0-20 cm) majoritairement constitué d'argile. Cet horizon minéralisé, résulte de l'impact de 30 années de drainage et de labourage des terres avec un taux de matière organique d'environ 25%, pouvant atteindre 60% dans l'horizon profond constitué principalement de tourbe. La tourbe apparaît dans l'horizon de subsurface, au-delà de 60 cm, et son épaisseur a été évaluée entre 6 et 9 m (Agence de l'eau RMC-Burgeap, 2014).

2.2. Mise en place des exclos

2.2.1. Localisation des exclos Nord, Sud et Témoin

L'implantation des exclos a été réalisée à partir d'une étude préliminaire (Chiapusio *et al.*, 2016). Elle s'appuie sur i) la connaissance du gradient hydrique (Nord vers Sud), ii) la présence d'un gradient apparent de contaminants entre les zones Nord et Sud (Nord < Sud) et iii) de l'accessibilité des zones pour les prélèvements et les mesures *in situ* de contaminants (**Figure 2**).

L'emplacement de l'exclos témoin a été sélectionné dans une zone appartenant au même complexe tourbeux que la parcelle D 705, qui n'a été ni cultivée ni amendée en phytosanitaires.

2.2.2. Mise en place et configuration des exclos (mai 2018)

Tous les exclos sont délimités par un grillage afin d'éviter tout empiètement de la zone (fauches agricoles et intrusion de sangliers). Chaque exclos représente une surface d'environ 130 m² divisée en deux zones : une zone où le sol a été décapé sur 15 cm et une autre zone où le sol n'a pas été décapé (**Figure 3**). Les décapages des exclos Nord et Sud ont été réalisés à l'aide d'une pelle mécanique, en collaboration avec le CEN Savoie et l'ONF. Le décapage de l'exclos témoin a été réalisé manuellement pour des raisons de non-accessibilité de l'engin.



Exclos Nord décapé



Exclos SUD décapé



Exclos témoin décapé



Exclos Nord pas décapé



Exclos SUD pas décapé



Exclos témoin pas décapé

Figure 3. Exclos Nord, Sud et Témoin lors de la première campagne de prélèvement en juin 2018. Pour chaque exclos la moitié de la surface est décapée sur 15 cm (photographies du haut) et l'autre n'est pas décapée (photographies du bas).

Pour chaque exclos et pour chaque modalité (décapé, pas décapé), quatre « zones-réplicats » ont été balisées d'environ 6 m² chacune. Elles permettent de réaliser les prélèvements des plantes et des sols rhizosphériques associés au même endroit lors des différentes campagnes de 2018 et 2019. Dans chaque exclos, deux autres emplacements sont réservés pour les analyses intégratives hebdomadaires *in situ* des contaminants dans la zone décapée et non décapée (émissions gazeuse/particulaires, évapotranspiration et retombées atmosphériques).

Des piézomètres ont également été installés au centre de chaque exclos en fin de campagne 2018 par le CEN Savoie. Tous les exclos ont été équipés à la fin de l'automne 2018, de sondes permettant des relevés automatiques (**Figure 4**).

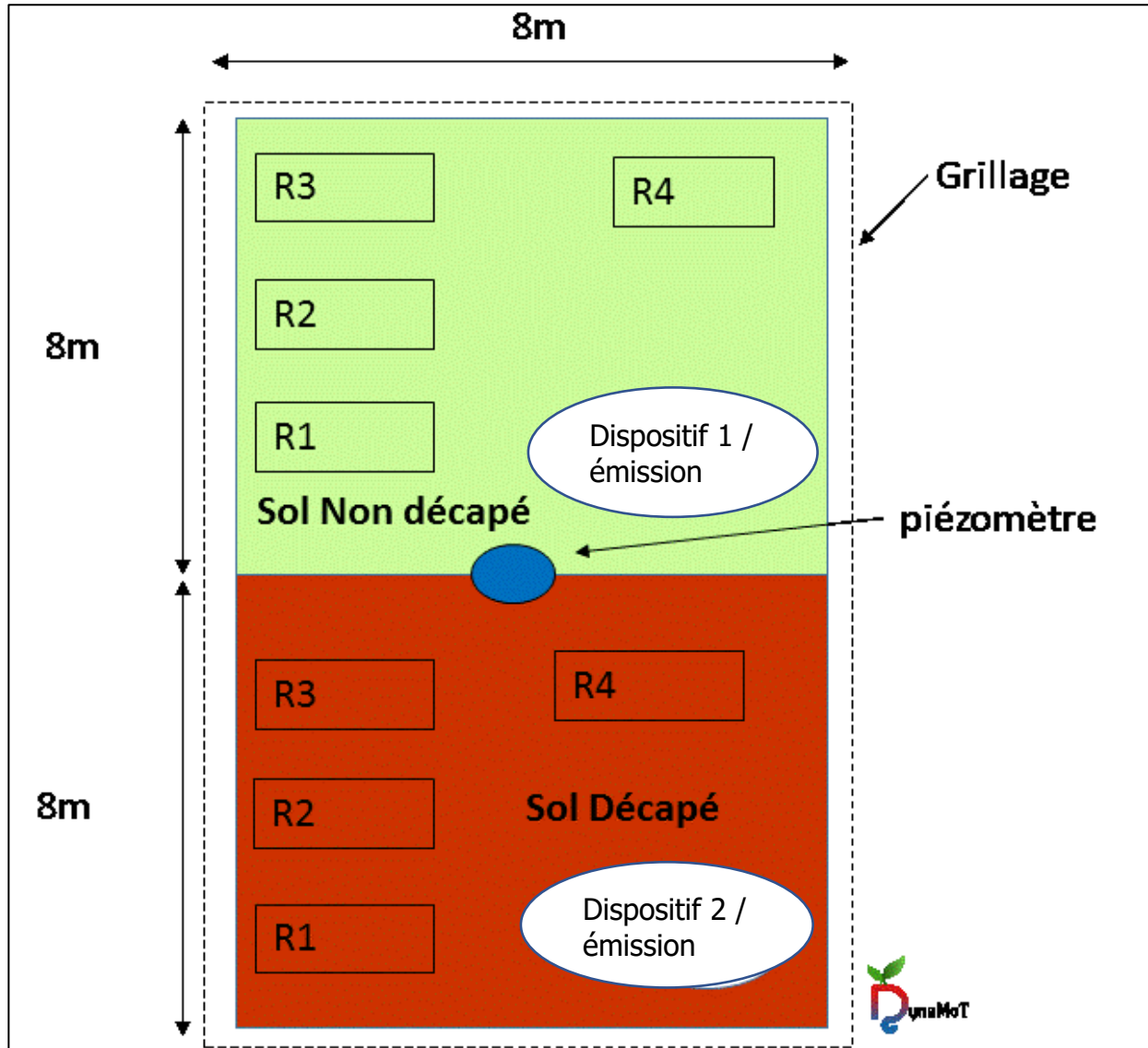


Figure 4. Configuration-type d'un exclos de 130 m². R1, R2, R3, R4 : délimitation des 4 réplicats de 6 m² chacun. Dispositifs 1 et 2, destinés aux prélèvements des émissions de phytosanitaires provenant du sol, pour des mesures *in situ* intégratives hebdomadaires.

3. Matériels et méthodes

3.1 Expérimentations

3.1.1 Campagnes de terrain et prélèvements des échantillons de plantes et sols

Quatre campagnes de terrain ont été réalisées sur le site de Chautagne pour prélever dans les 3 exclos des plantes et les sols rhizosphériques associés, les eaux des drains, les eaux

des piézomètres, et recueillir les émissions du sol et les phytosanitaires présents dans l'atmosphère (**tableau 1**).

	Plantes et sols rhizosphériques	Eaux des drains, Piézomètres, Emissions du sol, Atmosphère
Campagne 1	13-14 juin 2018	du 16 juin au 25 juillet 2018
Campagne 2	18-19 septembre 2018	du 28 septembre au 11 décembre 2018
Campagne 3	26-27-28 juin 2019	du 05 juin au 08 juillet 2019
Campagne 4	4-5-6 septembre 2019	du 27 août au 27 septembre 2019

Tableau 1. Dates des campagnes de prélèvements.

Le choix des plantes a été déterminé en fonction de l'abondance des espèces de plantes présentes naturellement dans les exclos. Ainsi, en fonction des saisons et des exclos, ce ne sont pas toujours les mêmes espèces qui ont été prélevées. En juin 2018, il n'a pas été possible d'identifier les espèces présentes juste après décapage, pour les monocotylédones (*Setaria* sp dans l'exclos Sud et *Juncus* Sp dans le témoin). En septembre 2018, les identifications menées par le CEN Savoie ont confirmé un mélange d'espèces selon la localisation des exclos et de la saison (**Tableau 2**).

Z A B R

Zone Atelier Bassin du Rhône

		Juin		Septembre		
		A Monocotylédone	A Dicotyledone	A Monocotylédone	A Dicotyledone	
2018	Nord	Décapé	<i>Setaria sp</i>	Absence	<i>Setaria pumila ou glauca</i>	Absence
			<i>Echinochloa Crus Galli</i>		<i>Echinochloa Crus Galli</i>	
		Pas Décapé	<i>Setaria sp</i>	<i>Solidagio gigantea</i>	<i>Setaria pumila ou glauca</i>	<i>Solidagio gigantea</i>
			<i>Echinochloa Crus Galli</i>		<i>Echinochloa Crus Galli</i>	
	Sud	Décapé	<i>Echinochloa Crus Galli</i>	Absence	<i>Echinochloa Crus Galli</i>	Absence
		Pas Décapé	<i>Echinochloa Crus Galli</i>	<i>Solidagio gigantea</i>	<i>Echinochloa Crus Galli</i>	<i>Solidagio gigantea</i>
	Témo in	Décapé	<i>Juncus articulatus</i>	<i>Mentha aquatica</i>	<i>Juncus articulatus</i>	<i>Mentha aquatica</i>
			<i>Juncus ordiculatus</i>		<i>Juncus ordiculatus</i>	
		Pas Décapé	<i>Juncus effusus</i>	<i>Mentha aquatica</i>	<i>Juncus effusus</i>	<i>Mentha aquatica</i>
	2019	Nord	Décapé	<i>Setaria sp</i>	<i>Solidagio gigantea</i>	<i>Setaria sp</i>
<i>Bidens tripartita</i>						
Pas Décapé		<i>Setaria sp</i>	<i>Solidagio gigantea</i>	<i>Setaria sp</i>	<i>Solidagio gigantea</i>	
Sud		Décapé	<i>Setaria sp</i>	<i>Solidagio gigantea</i>	<i>Setaria sp</i>	<i>Bidens tripartita</i>
		Pas Décapé	Absence	<i>Solidagio gigantea</i>	Absence	<i>Solidagio gigantea</i>
Témo in		Décapé	<i>Juncus articulatus</i>	<i>Mentha aquatica</i>	<i>Juncus articulatus</i>	<i>Mentha aquatica</i>
			<i>Juncus ordiculatus</i>		<i>Juncus ordiculatus</i>	
		Pas Décapé	<i>Juncus effusus</i>	<i>Mentha aquatica</i>	<i>Juncus effusus</i>	<i>Mentha aquatica</i>

Tableau 2. Espèces végétales identifiées dans les exclos lors des campagnes de 2018 et de 2019.

3.1.2 Matériels déployés sur site pour la détermination des flux de phytosanitaires émis et réceptionnés par le sol

3.1.2.1 Emissions gazeuse, particulaire et évapotranspirées à l'aide d'une Chambre à flux

Les flux de pesticides émis par le sol en phase gazeuse, particulaire et en phase aqueuse (évapotranspiration du sol et de la végétation éventuellement présente) ont été déterminés à l'aide d'un dispositif innovant en partie conçu pour le projet. Une chambre à flux disposée au sol permet de recueillir de manière conjointe les trois types d'émission grâce à la circulation d'un flux d'air balayant la surface du sol, traversant un condenseur et ressortant à l'air libre (**Figure 5**).

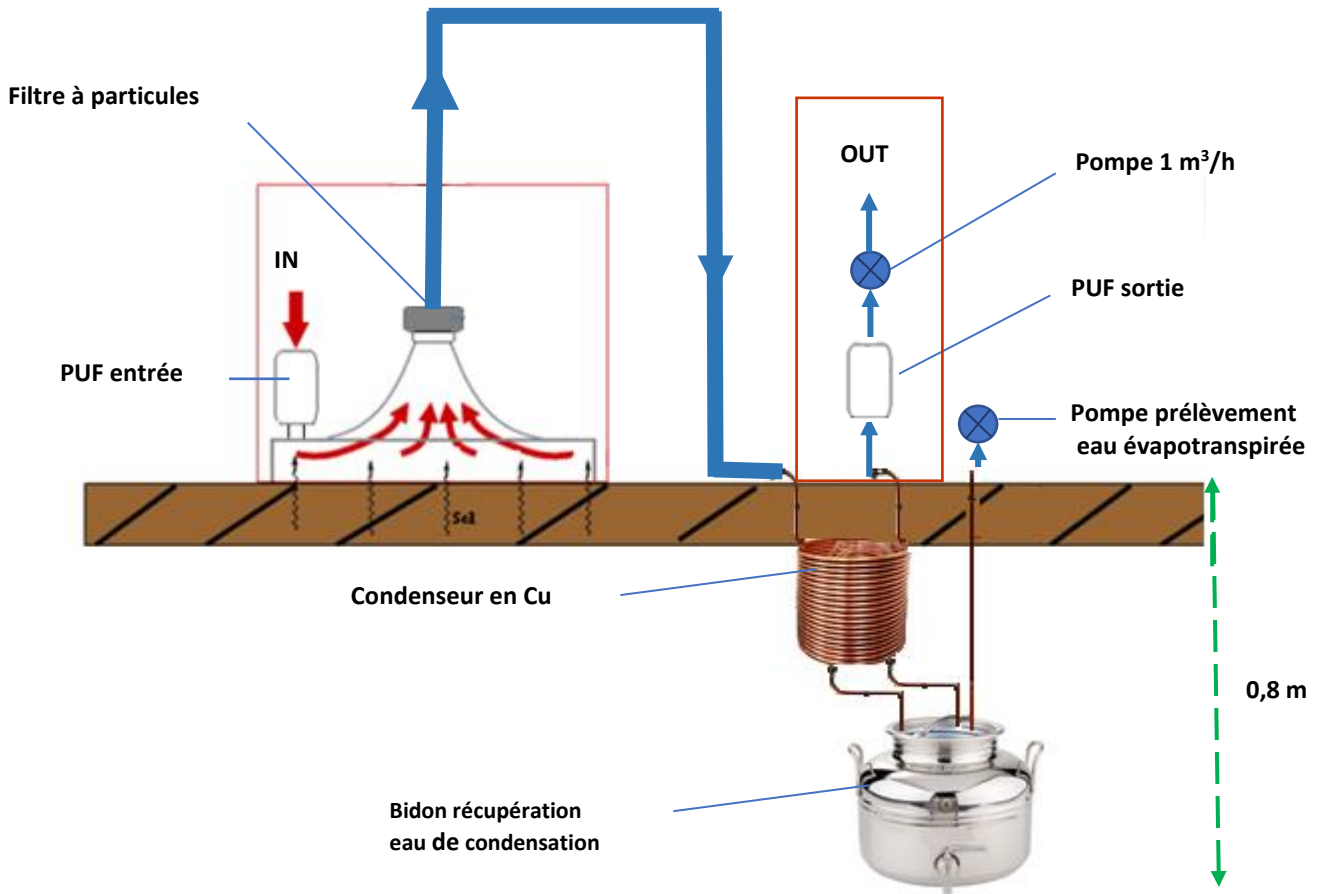


Figure 5 : Fonctionnement de la chambre à flux : i) Collecte des émissions particulaires sur un filtre à particules, ii) Collecte de l'eau évapotranspirée par le sol et la végétation dans un bidon inox enterré, iii) Collecte des émissions gazeuses du sol par adsorption sur mousse en polyuréthane (PUF) en sortie (OUT). Une PUF en entrée (IN) assure une entrée d'air épuré dans la chambre.

La chambre à flux est installée sous une tente pour l'abriter des intempéries (pluie, neige, soleil), tout comme le dispositif de pompage associé (1 m³/h) alimenté par une batterie et qui est installé préalablement dans une malle. Pour assurer l'autonomie en énergie du dispositif expérimental, la batterie est rechargée grâce à un panneau photovoltaïque. La tente possède des ouvertures Nord et Sud assurant la libre circulation de l'air selon les vents dominants (**Figure 6**).

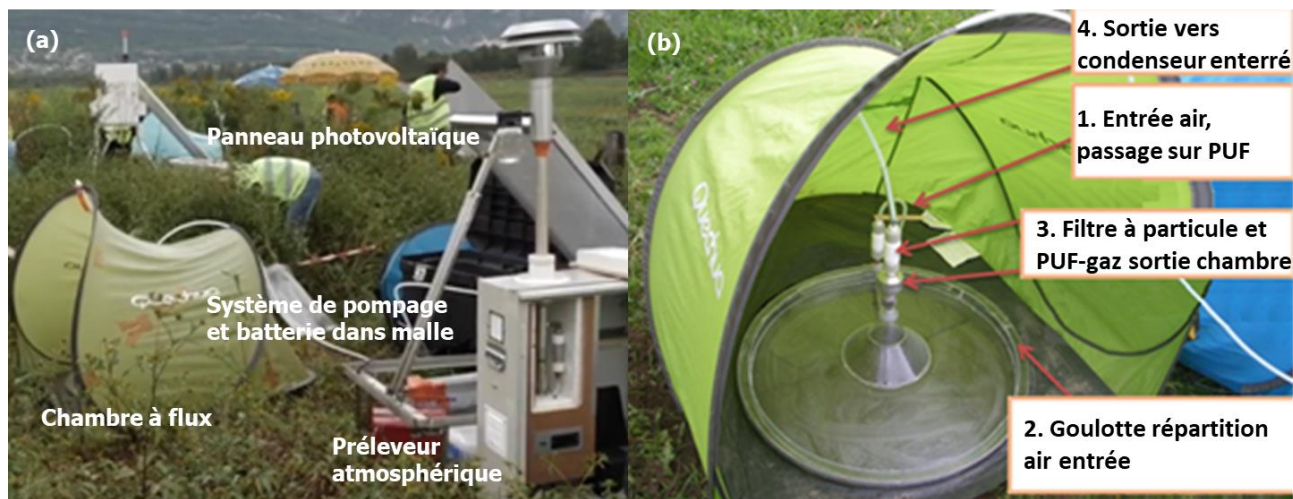


Figure 6 : **a.** Implantation de la chambre à flux et du système de pompage sur site. **b.** Chambre à flux : surface au sol de 0,8 m². Disposition sous tente pour une protection des intempéries. Le condenseur enterré est relié au système de pompage, mis également à l'abri dans une malle sous une autre tente.

La chambre à flux est posée au sol et rendue étanche vis-à-vis des entrées d'air extérieures avec de la terre disposée tout au long de son périmètre. La seule entrée d'air possible est celle provenant de la canne d'entrée sur laquelle une mousse en polyuréthane est disposée (**figure 6b** : 1. Entrée air, passage sur PUF). L'air entrant est ainsi exempt de toute trace de pesticides éventuellement présents dans l'atmosphère.

Le flux d'air balaye la surface du sol grâce à une pompe bas débit de 1 m³/h, avant de ressortir axialement par le sommet de la chambre. Les émissions particulières sont collectées sur un filtre à 0,45 µm. Les gaz du sol et l'eau évapotranspirée continuent leur course vers le condenseur en cuivre enterré dans le sol. L'eau évapotranspirée se condense dans un bidon de 5L en inox enterré à 80 cm de profondeur. Ce dispositif a permis de récolter des volumes d'eaux évapotranspirées de 50 mL en été à 3 L en automne.

A la sortie du bidon de condensation de l'eau, les gaz émis continuent leur course jusqu'à traverser une mousse (**figure 5** : PUF sortie) située en amont de la pompe d'aspiration. La pompe est alimentée en continue par une batterie qui est rechargée par un panneau solaire. La vitesse de l'écoulement de l'air à l'intérieur de l'enceinte est de 1 à 3 cm.s⁻¹, correspondant à la vitesse d'un vent faible balayant la surface d'un sol. Aucun forçage sur les émissions du sol ne peut être attribué du au pompage.

En 2018, les mesures collectées sur site ont été réalisées dans chaque exclos, successivement en zone décapée puis en zone non décapée. En 2019 les deux zones (décapée et non décapée) ont pu être évaluées parallèlement grâce à l'élaboration d'un deuxième dispositif.

Plus de détails sur la chambre à flux dans la **Fiche technique 1** (annexe 2- Site ZABR)

« Chambre à flux pour la mesure des flux de contaminants évapotranspirés à partir du sol »

3.1.2.2. Retombées atmosphériques

Les retombées atmosphériques totales (phytosanitaires présents dans l'atmosphère sous forme gazeuse et particulaire) se déposant au sol sont collectées grâce à une jauge Owen (**figure 7**). Elle est constituée d'un entonnoir en verre de 30 cm de diamètre, disposé au-dessus d'un récipient en verre de 20 L, mis à l'abri de la lumière. Les eaux sont récupérées en fonction de la météorologie.



Figure 7. Jauge Owen pour la collecte des retombées atmosphériques (Surface de collecte de 0,07 m²).

3.1.3 Suivi des concentrations en pesticides dans l'atmosphère

Parallèlement aux émissions du sol et aux retombées atmosphériques, la phase gazeuse et particulaire de l'atmosphère au droit du site sont prélevées indifféremment au Nord, au Sud ou sur la parcelle témoin. Il est assumé que les concentrations de pesticides atmosphériques sont identiques sur l'ensemble des 60 ha du site. Les prélèvements sont effectués à une hauteur réglementée, supérieure ou égale à 1,50 m du sol (**figure 8**). L'air extérieur est pompé à 1 m³/h. Les particules présentes sont impactées sur un filtre en quartz, au travers duquel les gaz sont libres de passer pour être ensuite adsorbés sur une mousse en polyuréthane (PUF).

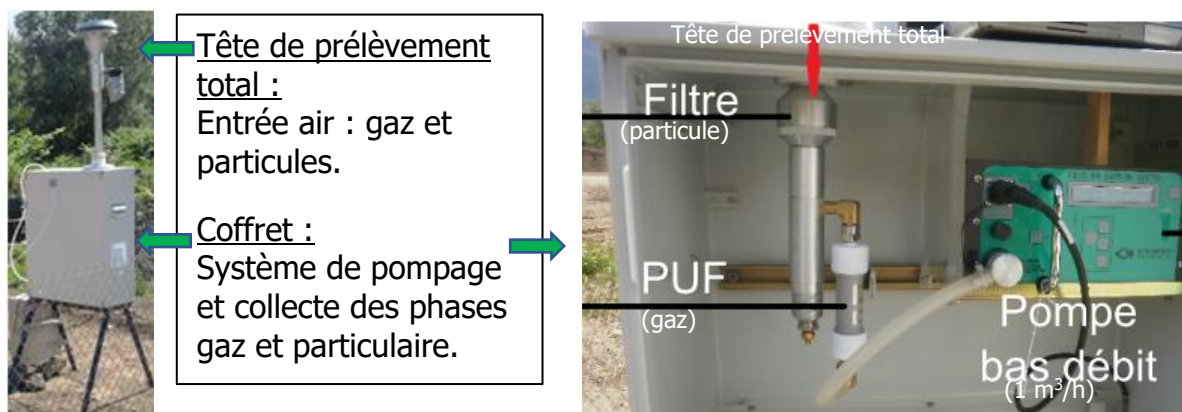


Figure 8. Préleveur atmosphérique de particules et de gaz (gauche) avec à l'intérieur un coffret (droite) la pompe bas débit, le porte filtre à particules et le porte mousse (PUF) pour la collecte des gaz. Dispositif sur batterie alimenté par panneau photovoltaïque.

3.1.4 Suivi des concentrations en pesticides dans les drains et la nappe

L'eau des drains est échantillonnée au voisinage immédiat des exclos Nord et Sud, à l'exception de la parcelle Témoin exempte de drain (**Figure 9a**). Deux litres d'eau sont prélevés, hors période estivale, puis stockés dans des flacons en verre à 5°C au laboratoire.

Les eaux des piézomètres sont prélevées dans chaque exclos Nord, Sud et Témoin (**Figure 9b**) avec un volume variant de 0,5 L à 1,5 L selon la hauteur de la nappe.

La collecte hebdomadaire des eaux des drains s'est déroulée pendant toute la durée des campagnes estivales et automnales de 2018 et 2019. Celle des piézomètres s'est effectuée en partie au cours de l'automne 2018, et, sur les deux saisons de 2019.



Figure 9. a. Drain à proximité des exclos. **b.** piézomètre installé au milieu chaque exclos entre la partie décapée et non décapée.

3.2 Méthodes d'analyses

3.2.1 Caractérisation physico-chimique des sols

Huit paramètres physico-chimiques des sols rhizosphériques ont été sélectionnés et quantifiés (**Tableau 3**).

	Années	Méthodes utilisées
Granulométrie * : Argile (<2µm) Limons fins (2-20µm) Limons grossiers (20-50µm) Sables fins (50-200µm) Sables grossiers (200-2000µm)	Juin 2018	5 fractions sans décarbonatation NF X31-107
Calcaire (CaCO ₃) total *	Juin/Septembre 2018-2019	NF ISO 10693
Carbone organique*	Juin/Septembre 2018-2019	NF ISO10694 ou NF ISO 14235
Azote total*	Juin/Septembre 2018-2019	NF ISO 13878
Phosphore (P ₂ O ₅) disponible*	Juin/Septembre 2018-2019	Méthode Olsen- NF ISO 23470
CEC *	Juin/Septembre 2018-2019	NF ISO 23470
pH	Juin/Septembre 2018-2019	NF ISO 10390-2005
Taux d'humidité	Juin/Septembre 2018-2019	Séchage à 105°C pendant 12h

Tableau 3 : Paramètres physico-chimiques des sols rhizosphériques. * Analyses effectuées au laboratoire d'analyse des sols (US LAS, INRAE, Arras).

3.2.2 Préparation des échantillons de sols et plantes après échantillonnage sur le terrain

Chaque « réplicat » R1, R2, R3 et R4 d'un exclos (**figure 4**) est lui-même constitué de 4 pseudo-réplicats réalisés avec six plantes et le sol rhizosphérique associé. Ceci permet d'échantillonner de manière plus homogène la surface correspondant à un réplicat. Après prélèvements, les échantillons sont directement stockés en chambre froide (+6°C). Les racines, tiges, feuilles sont ensuite séparées du sol rhizosphérique, regroupées par réplicat et congelées à -20°C. Les différentes parties des plantes (racines-rhizomes-tiges-feuilles) sont lyophilisées puis broyées (5-10 µm). Le sol sera (i) conservé au frais pour les analyses microbiologiques, (ii) tamisé à 2 mm et congelé pour les analyses de pesticides ou (iii) tamisé et séché à température ambiante pour les analyses du taux de glomaline et des paramètres physicochimiques.

Cette préparation chronophage qui nécessite deux mois de travail, présente l'intérêt de travailler sur les mêmes échantillons quel que soit le type d'analyse : pesticides, traits physiologiques et microbiens des plantes et des sols.

Plus de détails opératoires dans la **Fiche technique 2** (en préparation - site ZABR).

« Méthodologie de préparation des échantillons de plantes et de sols associés pour des analyses chimiques (pesticides, physico-chimie des sols) et biologiques (plantes-microorganismes) »

3.2.3 Analyse des pesticides dans les matrices sol, eau, plantes et atmosphère

3.2.3.1 Techniques d'extractions

L'extraction des pesticides est spécifique à chaque type de matrice.

- **Sol**

La méthode sélectionnée utilise un extracteur ASE (Accelerated Solvent Extractor -ASE 200 Dionex). Des cellules de 33 mL en acier inox sont remplies avec 10 g de sol sec et des billes de verre pour compléter le volume libre de la cellule. Quatre solvants sont utilisés pour l'extraction du sol : un mélange acétone/dichlorométhane (50/50 v/v) ; du dichlorométhane ; de l'acétate d'éthyle puis de l'acétonitrile. L'extraction se fait à 100°C et 100 bars pour une durée totale de 30 min. L'ensemble des phases organiques recueillies est séché sur Na₂SO₄ anhydre, puis évaporé sous N₂ au Turbovap dans un bain thermostaté à 40°C jusqu'à obtenir un volume de 1 mL. L'extrait est ensuite réduit à 0,5 mL sous N₂ puis filtré sur filtre PTFE (0,22 µm).

- **Plantes**

La méthode sélectionnée est la méthode Quechers selon le standard Européen EN 15662 avec en première étape l'utilisation d'un kit d'extraction (MgSO₄ + citrate de Na⁺ + citrate sesquihydrate de Na⁺ + NaCl) puis une seconde étape de purification (MgSO₄ + réactif PSA).

Plus de détails dans la **Fiche Technique 3** (en préparation-site ZABR).

« Protocoles d'extractions pour quantifier de faibles teneurs en pesticides dans les plantes »

- **Eaux**

L'ensemble des phases aqueuses provenant des drains, de la nappe et de l'évapotranspiration ont été extraites à l'ampoule à décanter avec successivement plusieurs solvants organiques (acétone/dichlorométhane, dichlorométhane, acétate d'éthyle). Les volumes d'eau extraits varient entre 0,5 L et 1,5 L. L'ensemble des phases organiques recueillies sont séchées sur Na₂SO₄ anhydre, puis évaporées sous N₂ au Turbovap selon la même procédure décrite ci-dessus.

3.2.3.2 Technique d'analyse des pesticides

L'ensemble des pesticides et de leurs sous-produits de dégradation extraits des matrices de sols, de plantes (racine, rhizome, tige, feuille), d'eaux ou d'origine atmosphérique ont été analysés par LC/MS/MS (Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem). Les composés présents dans les échantillons extraits sont séparés en 25 minutes et quantifiés sur un appareil Perkin Elmer A-30 Sampling Module Altus™ / PerkinElmer Mass Spectrometer QSight™ 210 équipé d'une colonne Phényl-Hexyl (150 x 4,6 mm²) avec un gradient d'élution spécifique (**tableau 4**).

Temps (min)	Débit (mL/min)	Eau (%)	MeOH (%)	Formate d'ammonium à 50 mM (%)
0	0,5	40	50	10
1	0,5	40	50	10
5	0,5	20	70	10
9	0,5	20	70	10
16	0,5	0	90	10
20	0,5	0	90	10
22	0,5	40	50	10
25		40	50	10

Tableau 4. Gradient d'élution pour la séparation des composés en LC avant détection des masses.

Les limites de quantification (LQ) des différents pesticides et de leurs métabolites en fonction des matrices extraites apparaissent dans le **tableau 5**.

Nature des matrices	Ions	Eau	Sol	Plante
Unité des LQ	m/z	(µg/L)	(ng/g)	(ng/g)
(S)-Métolachlore	284, 252, 176	7,5	0,4	13
ESA	328, 121, 80	7,5	0,4	13
OXA	278, 206, 174	9,1	0,5	15
Atrazine	215, 200	7,5	0,4	13
Atrazine desethyl desisopropyl	145.5, 110, 104	7,5	0,4	13
Atrazine desethyl 2-hydroxy	170, 128, 86	7,5	0,4	13
Atrazine desisopropyl	174.5, 132, 96	4,5	0,4	13

Tableau 5. Limites de quantification en LC/MS-MS des pesticides parents et des sous-produits, et ions des fragments caractéristiques de chaque composé.

3.2.4. Détermination des indicateurs biologiques

3.2.4.1. Plantes : Indicateurs fonctionnels généraux et physiologiques

a) Indicateurs fonctionnels généraux

Les traits fonctionnels mesurés sur les plantes sont utilisés en écologie végétale pour caractériser la réponse de la végétation à différents facteurs environnementaux (traits impliqués dans l'adaptation des végétaux aux contraintes environnementales) et dans les effets des plantes sur les propriétés des écosystèmes (**Tableau 6**).

Traits mesurés	Unité /Méthode
Hauteur de la plante	cm
Longueur racinaire maximale	cm
Masses fraîches et sèches des racines, tige et feuilles	g
Teneur en eau des racines, tige et feuilles	%
Allocation aux racines	Sans unité : masse sèche racine / masse sèche tige feuillée
Traits d'architecture racinaire	Avec l'aide de Win Rhizo
Longueur, surface et volume racinaire	cm, cm ² cm ³
Nombre de ramifications	Sans unité
Longueur et proportion de racines fines (<5mm)	mm
SRL	longueur totale racinaire/masse sèche racinaire
Masse volumique racinaire	masse sèche racinaire / volume racinaire
Volume racinaire relatif	volume total du système racinaire / diamètre moyen des racines (cm ³ /cm)
Masse sèche relative des racines	masse sèche racinaire / diamètre moyen des racines (g/cm)

Tableau 6 : Traits fonctionnels quantifiés pendant les différentes campagnes de prélèvements.

Les mesures de traits et de force d'arrachage ont été réalisées sur l'espèce monocotylédone dominante de chaque exclos (nord, sud, témoin). Cependant la disponibilité des plantes et leur densité trop importante dans certains exclos non décapés n'ont pas permis de réaliser toutes les analyses à chaque campagne ou dans tous les exclos :

Setaria pumila dans l'exclos Nord (décapé et pas décapé) lors des 4 campagnes de 2018 et 2019.

Echinochloa crus-galli dans l'exclos Sud décapé pour les 4 campagnes de 2018 et 2019 et uniquement en septembre 2018 pour l'exclos Sud pas décapé

Juncus articulatus dans l'exclos témoin décapé pour les 4 campagnes de 2018 et 2019 et uniquement en septembre 2018 pour l'exclos témoin pas décapé

Toutes les mesures ont été réalisées sur 16 plantes par exclos et par condition. Afin de comparer l'effet du décapage sur les traits fonctionnels, nous avons choisi de nous concentrer sur les données concernant la sétaire.

b) Indicateurs fonctionnels physiologiques : Quantification des métabolites de défense

Extraction :

Les extraits des racines ou feuilles sont réalisés avec 30 mg MS (masse sèche) et 2 mL de méthanol 50%. Cette solution est agitée pendant 1 heure à 350 rpm puis 15 min au bain à ultrasons. L'extrait est finalement centrifugé à 14000 rpm à 12°C pendant 10 min. et filtré sur filtre PTFE à 0,22µm. L'extrait est stocké à -20°C. Le même extrait servira aux dosages des polyphénols et des flavonoïdes.

Quantification des polyphénols :

Un volume de 100 µL d'extrait est mélangé à 3,4 mL d'eau et 0,5 mL de Folin, puis vortexé et reposé 1 min avant d'ajouter 1 mL de Na₂CO₃. La solution obtenue est mise au bain marie à 40 °C pendant 20 min. L'absorbance est lue à 760 nm (Singleton et al., 1999). Une gamme étalon est préalablement réalisée avec de l'acide gallique entre 0 et 10 mg.L⁻¹. Les résultats sont exprimés en mg eq. ac. gallique/g MS.

Quantification des flavonoïdes :

Un volume de 1 mL d'extrait est dilué à 4 mL d'eau UHQ et 0,3 mL de NaOH à 5%. Après 1 min. d'attente, 1 mL AlCl₃ à 10% est ajouté. L'extrait est à nouveau laissé au repos pendant 1min. Finalement, 2 mL NaOH 1 M et 2,4 mL d'eau UHQ sont ajoutés, vortexés et l'extrait est laissé au repos 10 min. L'absorbance est lue à 510 nm (Kim et al. 2003). Une gamme étalon est réalisée avec de la catéchine entre 0 et 100 mg.L⁻¹. Les résultats sont exprimés en mg eq. catéchine/g MS.

c) Indicateurs fonctionnels physiologiques : quantification des protéines

Une masse de 25 mg MS de racines ou feuilles broyées est vortexée avec et 250 µl de tampon Tris (2-amino-2-(hydroxyméthyl)propane-1,3-diol). L'extrait est centrifugé à 12000 rpm

pendant 20 min. à 4°C, puis 50 µL sont ajoutés à 1,5 mL du réactif de Bradford. L'absorbance est lue à 595 nm (Bonjoch et Tamayo, **2001**). Une gamme étalon est réalisée avec de la Bovine Serum Albumine (BSA) entre 0 et 2000 µg.mL⁻¹. Les résultats sont exprimés en mg eq. BSA/g MS.

d) Indicateurs fonctionnels : Analyse des mycorhizes

Des fragments d'environ 1 cm de racines fines fraîches ont été prélevés aléatoirement sur les systèmes racinaires directement après prélèvement sur site et ont été conservés dans de l'éthanol à 50% avant analyse. Les fragments sont dans un premier temps décolorés dans KOH (5%) à l'autoclave (3 min. à 110° C), puis rincés deux fois à l'eau distillée et transférés dans HCl (1%) pendant une heure. La coloration au bleu trypan (500 mL de glycérol 98%, 450 mL d'eau distillée, 50 mL HCl 1% et 0,5 g de bleu trypan; Koske et Gemma, 1989) se déroule pendant une nuit. Les fragments colorés sont transférés dans du glycérol acide (500 mL de glycérol 98 %, 450 mL d'eau distillée et 50 mL de HCl 1%). Finalement, 30 fragments de racines par plante sont montés sur lame dans du glycérol (10 fragments par lame et 3 lames par plante) et observés au microscope optique (x100).

Deux paramètres de mycorhization des racines sont calculés sur la base de ces observations :

- La fréquence de mycorhization des fragments de racine (F %) qui correspond à, $F \% = (\text{nb de fragments mycorhizés} / \text{nb de fragments total}) \times 100$
- L'intensité de mycorhization (M %), c'est à dire la surface de cortex racinaire colonisé par le champignon. Elle est mesurée en utilisant le système de notation proposé par Trouvelot et al. (**1985**) et basée sur l'abondance des fragments en mycélium (**figure 10**).

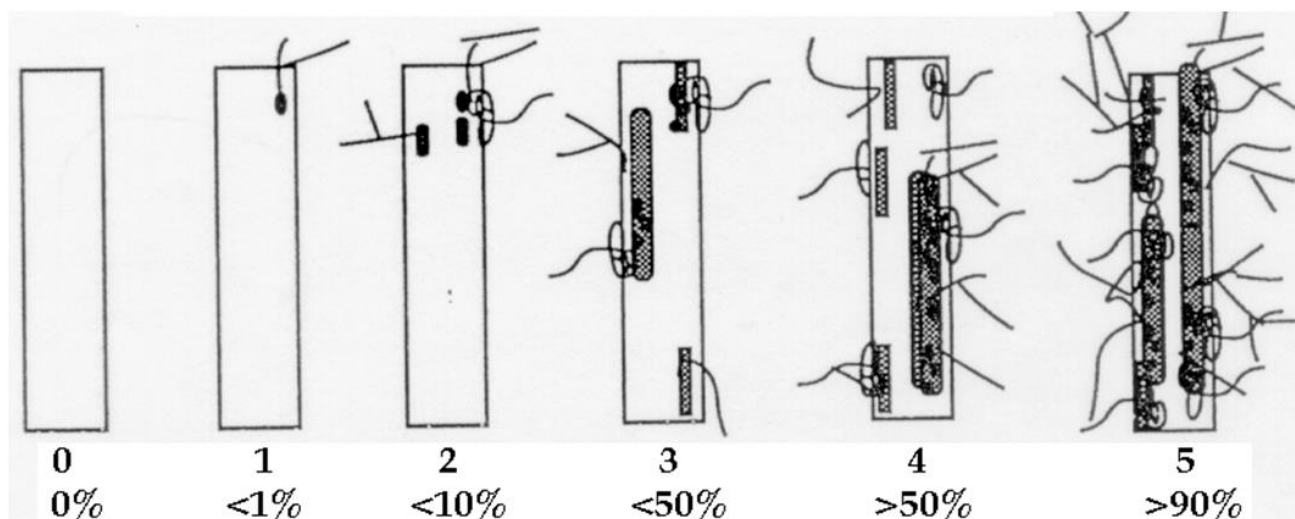


Figure 10. Notation de l'infection mycorhizienne en classes de 0 à 5 et de la richesse en structures mycorhiziennes des racines (Trouvelot et al., **1985**).

L'ensemble des notations permet de calculer l'intensité de mycorhization en utilisant la formule suivante :

$$M \% = (95.n5+70.n4+30.n3+5.n2+n1)/(\text{nombre total})$$

où n5 = nb fragments notés 5, n4 = nb fragments notés 4 ; etc. Les calculs sont effectués à l'aide du logiciel MYCOCALC développé par l'INRAE de Dijon.

3.2.4.2. Indicateurs microbiens du fonctionnement des sols

a) Extraction et dosage de la glomaline

La fraction facilement extractible correspondant à l'activité des champignons mycorhiziens, représente des protéines du sol ou glomaline (Glomalin-related soil proteins ou GRSP). Elle a été mesurée en utilisant le protocole mis au point par Moragues-Saitua et al. (2019) pour les sols organiques.

Les extractions ont été réalisées sur des prises d'essais de 1 g de sol sec tamisé à 2 mm, mélangées à 8 mL de citrate de sodium (pH = 7) et autoclavées à 120°C pendant 30 minutes. Le mélange est ensuite centrifugé 15 minutes à 15000 rpm.

Les GRSP sont dosées dans le surnageant par colorimétrie à 595 nm en mélangeant 0,1 mL de surnageant avec 3 mL de réactif de Bradford. Une gamme de dilution des extraits doit être préalablement réalisée afin d'exclure les interférences de composés co-extraits. Les artéfacts de dosage ont été éliminés par dilution au 1/4 de chaque extrait.

b) Respiration microbienne basale aérobie

La respiration microbienne basale a été mesurée dans une jarre étanche à l'aide d'un système automatique OxiTop® (WTW, Allemagne). Afin de piéger le CO₂ libéré par les communautés microbiennes aérobies, 5 pastilles de soude (NaOH) ont été placées dans un récipient en caoutchouc. Le sol frais (40 g) est placé dans une jarre de 1L, surmontée d'une tête Oxitop®. Le dispositif est ensuite incubé dans une enceinte thermostatée à l'obscurité durant 4 jours à 20°C. L'oxygène consommé par les microorganismes durant leur respiration a été enregistrée toutes les 16 minutes.

La respiration basale a été calculée à partir de la courbe de dépression, et exprimée en mg O₂.g⁻¹ MS.j⁻¹, en utilisant l'équation suivante :

$$RB = \frac{MMO2 \cdot VI \cdot \delta P}{R \cdot T \cdot Ms \cdot Nj}$$

Avec,

RB = respiration basale

MMO2 = masse molaire de l'O₂ en mg.mol⁻¹

VI = Volume libre du flacon en L

δP = différence de pression en hPa.jour⁻¹

R : constante des gaz parfaits

T : Température en °K

MS = masse sèche de sol en g

Nj = nombre de jours d'incubation.

c) Profils physiologiques des communautés microbiennes (Biolog)

Les profils physiologiques des communautés microbiennes ont été mesurés à l'aide des microplaques EcoPlates™ (Biolog, USA). Chaque microplaque de 96 puits est composée de 3 zones comportant 31 substrats carbonés différents et un puits témoin sans substrat. La dégradation des substrats carbonés est observable par la réduction du bleu de tétrazolium incolore, en formazan violet. Les substrats sont tous potentiellement dégradables par les communautés microbiennes hétérochimioorganotrophes aérobies cultivables. En pratique, 1 g d'échantillon a été mis en suspension dans 9 mL d'une solution stérile de pyrophosphate de sodium à 0,1 M, puis 200 µL de cette suspension ont été dilués dans 19,8 mL d'une solution de NaCl à 8,5 g.L⁻¹.

Après 48 h d'incubation à 25°C en atmosphère humide et à l'abri de la lumière, l'AWCD (Average Well Colour Development), c'est-à-dire la moyenne des valeurs d'absorption des puits, a été déterminée selon la méthode de Garland et Mills (1991) et a été utilisée comme indicateur de l'activité métabolique potentielle des communautés microbiennes. L'indice de diversité de Shannon (H'), ainsi que la richesse spécifique (S ou nombre de puits positifs), ont eux aussi été calculés après 48 h d'incubation. H' a été calculé selon la formule suivante :

$$H' = - \sum_{i=1}^s DO_i \cdot \log_{10} DO_i$$

où DO_i se calcule de la façon suivante :

$$DO_i = DO_{n_i} / DO_N$$

Avec,

DO_i : proportion de l'absorbance d'un puits par rapport à l'absorbance totale

DO_{n_i} : absorbance du puits i

DO_N : somme des absorbances de tous les puits.

i : puits i positif

4. IMPACT DU DÉCAPAGE DU SOL SUR LE FONCTIONNEMENT BIOLOGIQUE DU MILIEU ET LE DEVENIR DES PESTICIDES

Les résultats obtenus sur l'impact du décapage du sol rhizosphérique sur le fonctionnement biologique du milieu et le devenir des contaminants sont nombreux et font intervenir des résultats liés à leur répartition spatiale (3 exclos) et à leur cinétique temporelle (2 saisons pendant 2 années). Les analyses des résultats sont présentées sur les exclos nord et sud pour comprendre les effets du décapage à différents niveaux : i) sur le fonctionnement général de la rhizosphère pour une saison (été) sur 2 ans, ii) sur le devenir des pesticides

dans le sol et les plantes en fonction des saisons et des années et iii) sur les traits fonctionnels d'une espèce exotique envahissante (*Solidago gigantea*).

Dans l'exclos témoin, les concentrations de l'atrazine et du métolachlore quantifiées dans les sols rhizosphériques sont proches de zéro, quelque soit la saison et l'année (**tableau 7**). Les sols sont donc non-contaminés car les concentrations sont à la limite du seuil de détection. En revanche, les résultats surprenants proviennent des concentrations retrouvées en atrazine et métolachlore dans les parties souterraines (racines et rhizomes) des plantes. Elles sont faibles avec de forte variabilité mais montrent que les plantes ont des contaminants détectables et ce quelque soit l'année ou la saison.

2018	Juin		Septembre	
	Sol non décapé	Sol décapé	Sol non décapé	Sol décapé
Atrazine ng g ⁻¹ DW	Sol = 0 ± 0 Rhizomes et racines = 5,1 ± 4	Sol = 0 ± 0 Rhizome et racines = 6,7 ± 3,7	Sol = 0 ± 0 Rhizomes et racines = 2,7 ± 3,8	Sol = 0,4 ± 0,8 Rhizomes et racines = 5 ± 0,5
Métolachlore ng g ⁻¹ DW	Sol = 0,02 ± 0,01 Rhizomes et Racines = 0,3 ± 0,2	Sol = 0,25 ± 0,26 Rhizomes et racines = 1,6 ± 3	Sol = 0 ± 0 Rhizomes et racines = 7 ± 7	Sol = 1,6 ± 3 Rhizomes et racines = 8,7 ± 1,4
2019	Juin		Septembre	
	Sol non décapé	Sol décapé	Sol non décapé	Sol décapé
Atrazine ng g ⁻¹ DW	Sol = 0 ± 0 Rhizomes et racines = 1,2 ± 1,9	Sol = 0 ± 0 Rhizomes et racines = 3,8 ± 4,5	Sol = 0 ± 0 Rhizomes et racines = 5,1 ± 3	Sol = 0 ± 0 Rhizomes et racines = 10,5 ± 4
Métolachlore ng g ⁻¹ DW	Sol = 0,3 ± 0,4 Rhizomes et Racines = 0,1 ± 0,1	Sol = 1,3 ± 1,6 Rhizomes et racines = 1 ± 1	Sol = 0,1 ± 0,1 Rhizomes et racines = 1,5 ± 3	Sol = 0 ± 0 Rhizomes et racines = 3,2 ± 5

Tableau 7. Concentrations en atrazine (ng /g Dry Weight) et en métolachlore (ng /g Dry Weight) des sols rhizosphériques décapés et non décapés et des parties souterraines (rhizomes + racines) des plantes associées des exclos témoin en juin et septembre 2018 et en juin et septembre 2019. Moyenne ± Ecart-type avec n=4.

Remarque : L'ensemble des résultats acquis à partir des différents paramètres étudiés dans les 3 exclos pendant les 2 saisons des 2 années est synthétisé sous forme de graphiques en **annexes 3, 4 et 5**.

4.1 Effet du décapage sur les pesticides et le fonctionnement de la rhizosphère

Ce chapitre a pour **objectif** de déterminer quel est l'effet du décapage sur le fonctionnement de la rhizosphère et plus particulièrement sur les concentrations de pesticides (atrazine et métolachlore quantifiés dans le sol et les parties souterraines des plantes), les paramètres physico-chimiques de la rhizosphère (C organique, phosphore disponible, calcaire total) et les paramètres microbiologiques (taux de glomaline, mycorhization, diversité et activités microbiennes). Cet effet du décapage est évalué spatialement avec la prise en compte des 2 exclos (Nord-Sud de la parcelle) et temporellement (en juin 2018 et juin 2019). Après l'analyse des résultats, des indicateurs généralisables seront proposés pour évaluer l'effet du décapage sur le fonctionnement d'une zone tourbeuse.

Traitement des données :

Les statistiques réalisées sur ces données ont consisté à i) tester l'effet du décapage de chaque paramètre en fonction de l'année et de l'exclos puis ii) à réaliser des ACP intégrant l'ensemble des paramètres.

- i) L'effet du décapage sur les différents paramètres (concentrations dans les sols rhizosphériques, dans les plantes, indicateurs du fonctionnement rhizosphériques, indicateurs physico-chimiques du sol) a été analysé avec des modèles linéaires mixtes. Les modèles mixtes permettent de prendre en compte dans la même analyse à la fois les effets fixes associés aux facteurs à tester et un effet aléatoire lié aux réplicats dans les exclos sur lesquels des mesures répétées dans le temps sont réalisées (données non-indépendantes). Pour chaque variable dépendante, des modèles linéaires mixtes, utilisant une estimation par maximum de vraisemblance restreint (REML), ont été réalisés avec le traitement (décapé, non-décapé), l'année (2018, 2019) et la localisation de l'exclos (Nord, Sud) comme effets fixes et les réplicats au sein de chaque exclos comme effet aléatoire. Pour tous les paramètres étudiés, toutes les interactions entre les 3 variables explicatives étaient initialement introduites dans le modèle (plan factoriel complet), puis, les termes d'interaction non-significatifs ont été enlevés successivement, à partir des interactions de l'ordre le plus élevé. Pour tous les paramètres, des modèles homoscédastiques et hétéroscédastiques ont été testés pour prendre en compte les différences de variance des valeurs des paramètres testés entre traitements, années et exclos. Suites aux modèles linéaires mixtes, les différences de valeurs des paramètres testés entre traitements, années et exclos ont été testées avec des contrastes de Tukey (comparaison multiple) réalisés sur les estimateurs par moindres carrés des moyennes marginales.
- ii) L'effet du décapage sur les paramètres liés au fonctionnement biologique de la rhizosphère a également été visualisé par une analyse en composante principale (ACP). Cette méthode permet une ordination des échantillons et des variables sur un plan factoriel en deux dimensions. Au total, 14 paramètres ont été analysés sur les échantillons prélevés en juin 2018 et 2019 et 3 ACP ont été réalisées en fonction de la localisation de l'exclos (exclos nord et sud, exclos nord, exclos sud). Les ACP ont été centrées, réduites et représentées graphiquement sur la base des scores des

deux premières composantes. Les ACP ont été réalisées avec le logiciel FactoMineR sous l'environnement R version 4.0.3.

4.1.1. Effet du décapage sur les concentrations d'atrazine et métolachlore dans les sols rhizosphériques

Atrazine - Globalement il n'y a pas d'effet du décapage « seul » sur les concentrations d'atrazine retrouvées dans les sols rhizosphériques (**figure 11**). Le décapage est lié à la localisation (exclos nord et sud) et à l'année (2018-2019). En 2018, les concentrations d'atrazine dans les sols décapés et non décapés sont similaires dans les exclos nord et sud, mais en 2019, une diminution de l'atrazine dans les sols décapés par rapport aux sols non décapés est observée dans l'exclos nord (respectivement $13,5 \pm 6,6$ ng g⁻¹ DW et $27,7 \pm 7,5$ ng g⁻¹ DW). La comparaison des concentrations d'atrazine dans les sols entre 2018 et 2019 montre une augmentation de ces concentrations aussi bien dans les sols décapés (x 5) que non décapés (x 7) dans l'exclos Nord et uniquement dans les sols décapés (x 7) dans l'exclos sud.

Métolachlore – On observe un effet général du décapage des sols sur les concentrations de métolachlore (**figure 11**). Dès juin 2018, une diminution des concentrations de ce pesticide est montrée dans les sols décapés par rapport aux sols non décapés dans les exclos nord et sud (respectivement, de $44,2 \pm 19,6$ ng g⁻¹ DW à $14,9 \pm 11$ ng g⁻¹ DW dans l'exclos nord et de $85,9 \pm 19$ à $39,1 \pm 5,4$ ng g⁻¹ DW dans l'exclos sud). En juin 2019, seule une forte diminution est observée dans l'exclos nord (de $178,6 \pm 78$ pour les sols non décapés à $22,4 \pm 14$ ng g⁻¹ DW pour les sols décapés). La comparaison des concentrations de métolachlore entre 2018 et 2019 montre une augmentation (x 4) des concentrations retrouvées dans les sols non décapés dans l'exclos nord (de $44,2 \pm 19$ à $178,6 \pm 78$ ng g⁻¹ DW).

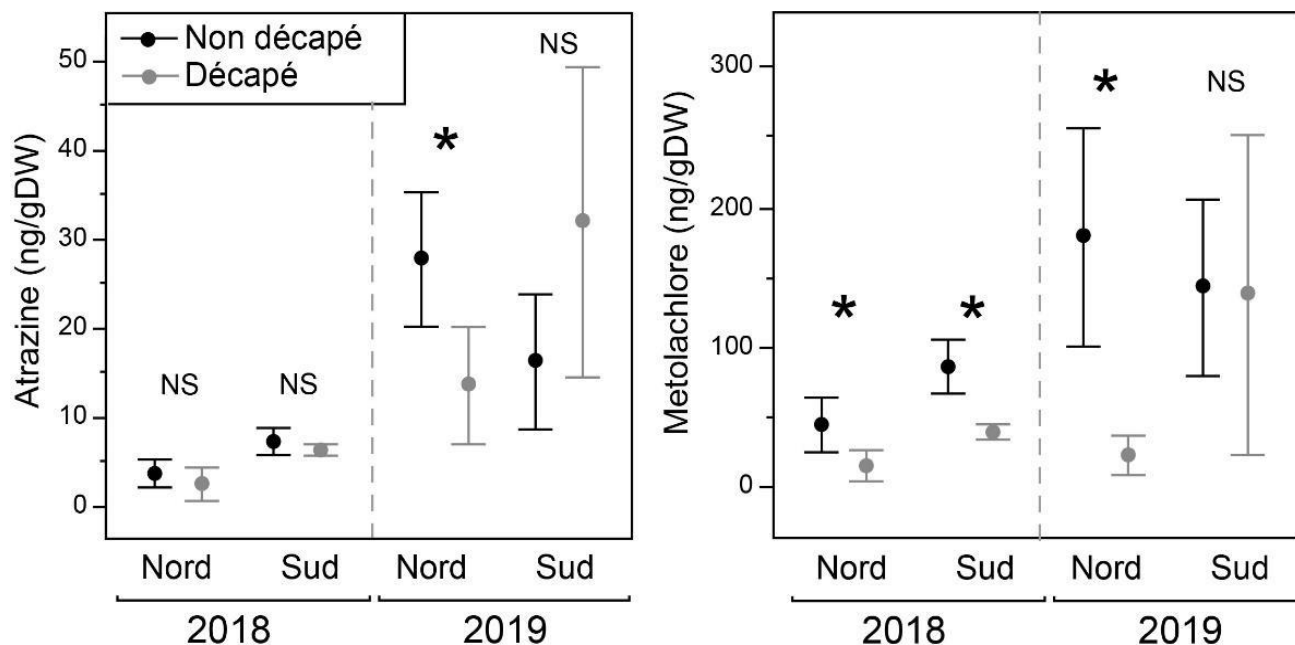


Figure 11. Concentrations en atrazine (ng /g Dry Weight) et en métolachlore (ng /g Dry Weight) des sols rhizosphériques décapés (points gris) et non décapés (points noirs) des exclos nord et sud en juin 2018 et en juin 2019. Moyenne \pm Ecart-type avec n=4 * indique une différence statistique $P < 0.05$ – Comparaison multiple de Tukey.

Bilan : Les concentrations moyennes (en juin 18 et juin 19, exclos nord et exclos sud) quantifiées dans les sols rhizosphériques sont de $17,3 \pm 13$ ng atrazine g^{-1} DW et de $53,4 \pm 36$ ng métolachlore g^{-1} DW dans les sols décapés, et de $13,5 \pm 5$ ng atrazine g^{-1} DW et de $110,6 \pm 46$ ng métolachlore g^{-1} DW dans les sols non décapés.

Les résultats montrent que les deux pesticides dans les sols rhizosphériques ont un comportement différent au décapage, principalement selon le temps : le métolachlore est sensible rapidement au décapage (dès le premier mois) alors que l'effet sur l'atrazine est plus tardif.

4.1.2. Effet du décapage sur les concentrations d'atrazine et métolachlore dans les parties souterraines des plantes (racines et rhizomes)

Atrazine - Globalement il y a un effet du décapage sur les concentrations d'atrazine retrouvées dans les parties souterraines des plantes des exclos nord et sud (**figure 12**). En 2018, on n'observe pas d'effet du décapage sur ces concentrations dans les deux exclos mais en 2019 une augmentation d'atrazine dans les parties souterraines des plantes des sols décapés comparativement à celles des sols non décapés est montrée (respectivement $11,8 \pm 2,9$ ng g^{-1} DW et $7,1 \pm 6$ ng g^{-1} DW dans l'exclos nord et 8 ± 2 ng g^{-1} DW et $4,2 \pm 3,6$ ng g^{-1} DW dans l'exclos sud). Entre 2018 et 2019, seule une augmentation ($\times 8$) des concentrations d'atrazine dans les sols décapés de l'exclos nord est quantifiée.

Métolachlore - Globalement, il y a un effet du décapage sur les concentrations de métolachlore retrouvées dans les parties souterraines des plantes des exclos nord et sud. En 2018 et en 2019 on observe une diminution des concentrations en métolachlore des parties souterraines des plantes des sols décapés par rapport aux sols non décapés de l'exclos nord (respectivement 1 ± 2 ng g^{-1} DW et 3 ± 2 ng g^{-1} DW en 2018 et $0,9 \pm 0,4$ ng g^{-1} DW et $1,6 \pm 0,8$ ng g^{-1} DW en 2019). Les comparaisons de concentrations retrouvées entre 2018 et 2019 montrent une diminution de concentration de métolachlore dans les parties souterraines des plantes de l'exclos sud sur sols décapés ($\div 2,5$) et non décapés ($\div 4$).

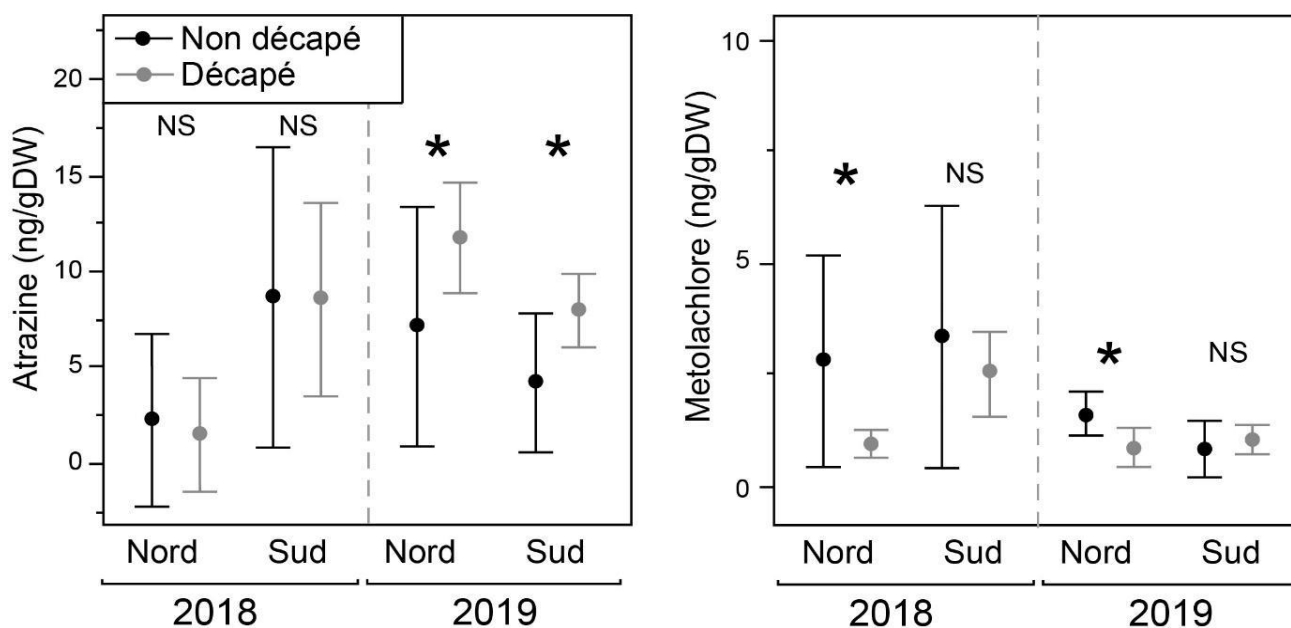


Figure 12. Concentrations en atrazine (ng /g Dry Weight) et en métolachlore (ng /g Dry Weight) des parties souterraines des plantes (racines, rhizomes) de sols rhizosphériques décapés (points gris) et non décapés (points noirs) des exclos nord et sud en juin 2018 et en juin 2019. Moyenne \pm Ecart-type avec $n=4$ * indique une différence statistique $P < 0.05$ - Comparaison multiple de Tukey.

Bilan : Les concentrations moyennes quantifiées dans les parties souterraines des plantes (en juin 18 et juin 19, exclos nord et exclos sud) sont de : $7,4 \pm 3$ ng atrazine g^{-1} DW et $1,3 \pm 0,5$ ng métolachlore g^{-1} DW sur des sols décapés, $5,6 \pm 5$ ng atrazine g^{-1} DW et $2,1 \pm 1,6$ ng métolachlore g^{-1} DW sur des sols non décapés.

Les deux pesticides se retrouvent dans les parties souterraines des plantes, avec des concentrations en atrazine globalement plus élevées qu'en métolachlore, même si celles-ci restent faibles. L'effet du décapage induit un comportement différent des deux composés avec une augmentation d'atrazine en 2019 tandis que le métolachlore diminue dès 2018.

4.1.3. Effet du décapage : Indicateurs biologiques du fonctionnement de la rhizosphère

Glomaline - Les concentrations de glomaline quantifiées dans les sols rhizosphériques ne sont pas sensibles à l'effet du décapage ni aux variations temporelles entre 2018 et 2019 aussi bien dans l'exclus nord que l'exclus sud (**figure 13**). La moyenne générale pour chaque année (incluant les deux exclos et les sols décapés pas décapés) est respectivement de $11,8 \pm 1,2$ mg g^{-1} DW en 2018 et $11,5 \pm 1,9$ mg g^{-1} DW en 2019.

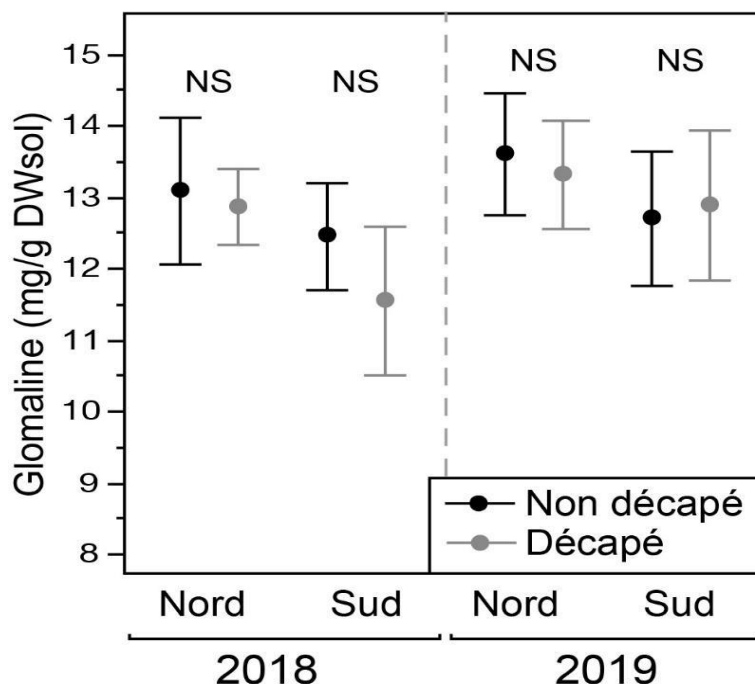


Figure 13. Concentrations en glomaline (g /kg Dry Weight) dans les sols rhizosphériques décapés (points gris) ou non décapés (points noirs) des exclos nord et sud en juin 2018 et juin 2019. Moyenne \pm Ecart-type avec $n=4$ * indique une différence statistique $P < 0.05$ - Comparaison multiple de Tukey.

Mycorhizes (F et M) - les principaux paramètres de la colonisation mycorhizienne des racines des plantes (F et M) n'ont pas montré de variation significative entre sols décapés /non décapés des exclos nord et sud, en 2018 et 2019 (**figure 14**). Cependant, il y a eu une augmentation de ces paramètres entre 2018 et 2019. En particulier, l'intensité de mycorhization des racines a augmenté d'un facteur 2 pour les sols décapés et non décapés aussi bien dans l'exclos nord (de 25 ± 15 % en 2018 à 53 ± 11 % en 2019) que sud (de 21 ± 11 % en 2018 à 44 ± 13 % en 2019).

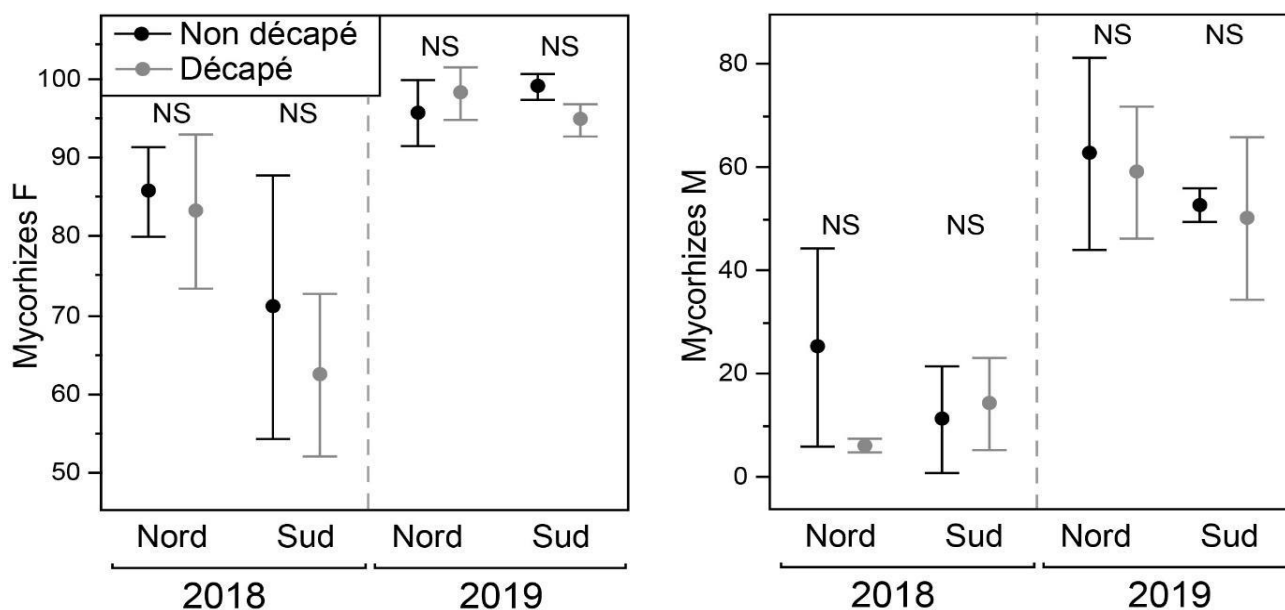


Figure 14. Fréquence de colonisation (F) et intensité de colonisation (M) des mycorhizes des racines dans les sols décapés (points gris) et non décapés (points noirs) des exclos nord et sud en juin 2018 et en juin 2019. Moyenne \pm Ecart-type avec $n=4$ * indique une différence statistique $P < 0.05$ - Test.

Diversité fonctionnelle des microorganismes (H') - Tous échantillons confondus, les valeurs de biodiversité fonctionnelle sont apparues élevées (**figure 15**), reflétant un bon état de qualité biologique des sols en termes de diversité d'acquisition de ressources carbonées par les communautés microbiennes procaryotes. Aucune différence significative de cette diversité n'a pu être attribuée à un effet du décapage, et ce quelle que soit l'année. En revanche, cette diversité a évolué à la baisse entre 2018 et 2019 dans les exclos décapés ou non décapés, évolution des plus « classiques » lorsque l'on dispose de plusieurs dates de prélèvement et liée le plus souvent aux conditions météorologiques précédant l'échantillonnage.

Activités microbiennes - Les activités microbiennes du sol, mesurées *via* des mesures de respirométrie, sont sensibles au décapage du sol (**figure 15**). Que ce soit en 2018 ou 2019 on constate une diminution de la respiration des sols décapés par rapport aux non décapés. Cette diminution est généralisable, car observée dans les deux exclos nord et sud. La baisse de respiration due au décapage s'échelonne entre -15 et -63 % des activités des exclos non décapés, la modalité exclos sud décapé étant celle où la respiration chute le plus fortement en 2018. Concernant la saisonnalité des niveaux d'activité respiratoire, entre 2018 et 2019, la respirométrie de tous les sols (nord/sud, décapé / non décapé) reste globalement stable.

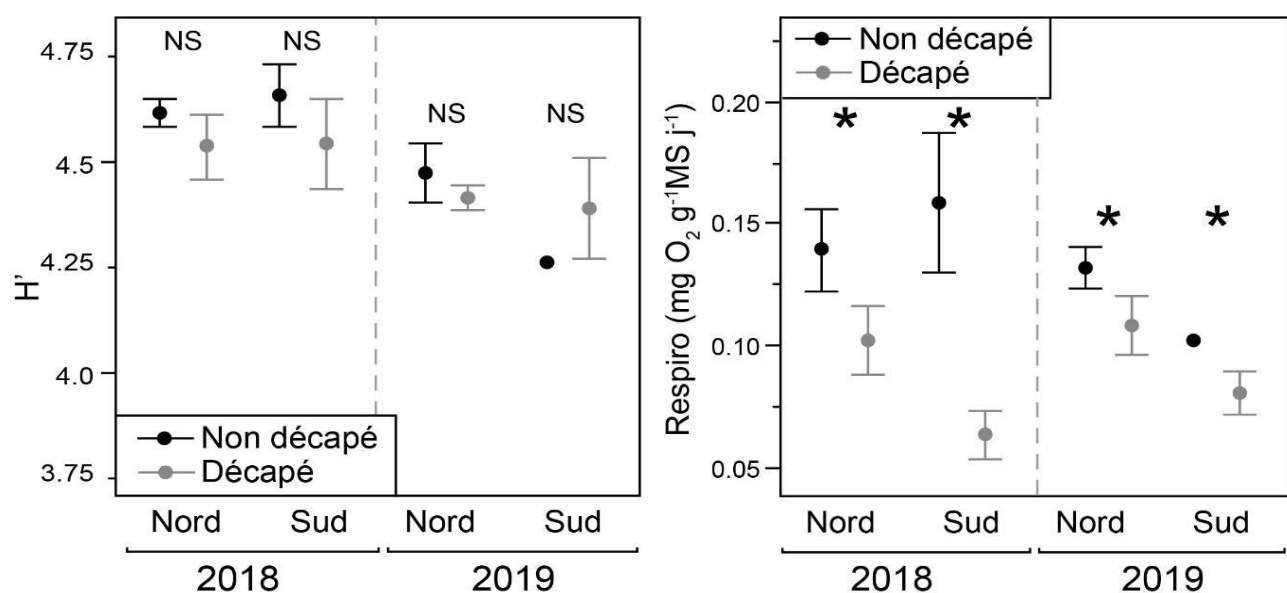


Figure 15. Diversité (Indice de diversité H' -sans unité) et activités microbiennes --respirométrie ($\text{mg O}_2 \text{g}^{-1} \text{MS j}^{-1}$) dans les sols rhizosphériques décapés (points gris) et non décapés (points noirs) des exclos nord et sud en Juin 2018 et Juin 2019. Moyenne \pm Ecart-type avec $n=4$ * indique une différence statistique $P < 0.05$ - Test.

Bilan : Dans notre étude, la mycorhization des plantes et le taux de glomaline des sols ne constituent pas des indicateurs suffisamment sensibles de la vulnérabilité des communautés microbiennes au décapage des sols. En revanche, les mesures de respiration des sols constituent un bon indicateur de l'impact du décapage des sols sur les communautés microbiennes édaphiques.

4.1.4. Effet du décapage : Indicateurs physico-chimiques des sols

Carbone organique - La moyenne du C_{org} quantifié dans les sols décapés et non décapés, en Juin 2018 et Juin 2019, est de 149 g kg^{-1} dans les exclos nord et 107 g kg^{-1} dans les exclos sud (**figure 16**). Un effet général du décapage est constaté plus particulièrement dans l'exclos sud avec une diminution du C_{org} dans les sols décapés en 2018 et en 2019 par rapport aux sols non décapés. Par contre, il n'y a pas eu de variation temporelle entre 2018 et 2019 du taux de C_{org} dans les deux exclos que ce soit pour les sols décapés ou les sols non décapés.

Phosphore disponible - Les concentrations de phosphore disponible dans les sols sont sensibles à l'effet du décapage (**figure 16**). En 2018 et 2019 leurs concentrations diminuent aussi bien dans les exclos nord et sud entre sols décapés et non décapés. Les concentrations moyennes quantifiées dans les sols (moyenne sur Juin 18 et Juin 19, les deux exclos confondus) sont : $0,19 \text{ g kg}^{-1}$ sur des sols décapés et $0,09 \text{ g kg}^{-1}$ sur des sols non décapés. Entre 2018 et 2019, une diminution de sa concentration est également constatée sur les sols décapés et non décapés des deux exclos.

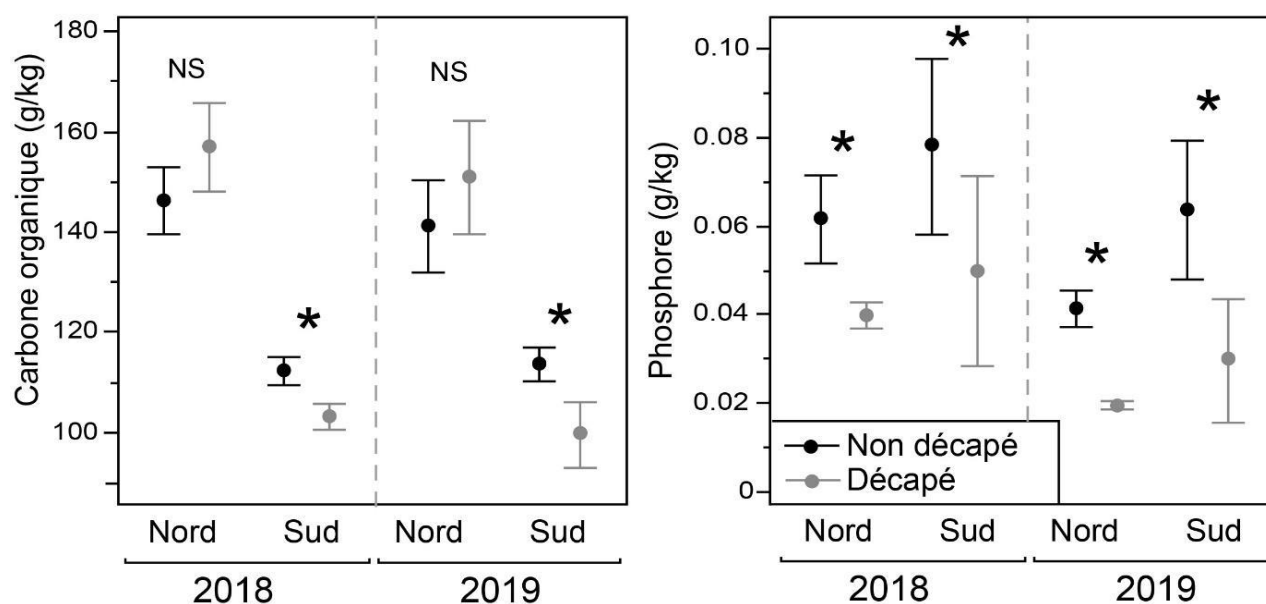


Figure 16. Concentrations en carbone organique (g /kg Dry Weight) et en phosphore disponible (g /kg Dry Weight) quantifiées dans les sols rhizosphériques décapés (points gris) et non décapés (points noirs) des exclos nord et sud en juin 2018 et en juin 2019. Moyenne \pm Ecart-type avec $n=4$ * indique une différence statistique $P < 0.05$ - Test.

pH - Le pH des sols rhizosphériques est sensible au décapage (**figure 17**). En 2018, il diminue sur les sols décapés des exclos nord (respectivement de 7,4 et 7,6) mais pas ceux du sud. En 2019, cette tendance s'inverse car le pH augmente sur les sols décapés par rapport aux non décapés aussi bien dans l'exclos nord (respectivement 7,6 et 7,5) que dans l'exclos sud (respectivement 7,8 et 7,6). Entre 2018 et 2019 la diminution puis l'augmentation du pH dans l'exclos nord est constatée.

Calcaire total - Le calcaire total des sols montre une différence majeure de concentrations entre les exclos nord et sud (**figure 17**). La moyenne des sols non décapés en juin 2018 et juin 2019 est de 12 g kg^{-1} dans l'exclos nord alors qu'elle est de $63,5 \text{ g kg}^{-1}$ dans l'exclos sud. De plus, il y a un effet général du décapage sur ce paramètre. Les sols décapés des exclos sud montrent une augmentation ($\times 1,2$) du calcaire comparativement aux sols non décapés en 2018 et en 2019. Il n'y a pas d'effet temporel observé entre 2018 et 2019 dans les exclos nord et sud.

Taux d'humidité - Le taux d'humidité est sensible au décapage des sols pour les deux exclos nord et sud (**figure 17**). Une augmentation du taux d'humidité des sols décapés par rapport aux sols non décapés est constatée dans les exclos nord et sud en 2018 (de 71,4 % à 48,8 % dans l'exclos nord et de 42,9 % à 34,9 % dans l'exclos sud) et en 2019 (de 100 % à 73,6 % dans l'exclos nord et de 73,2 % à 66,2 % dans l'exclos sud). Entre 2018 et 2019, une augmentation du taux d'humidité des sols est également constatée aussi bien pour les sols décapés que non décapés et ce, dans les deux exclos ($\times 1,5$ dans l'exclos nord et $\times 1,8$ dans l'exclos sud).

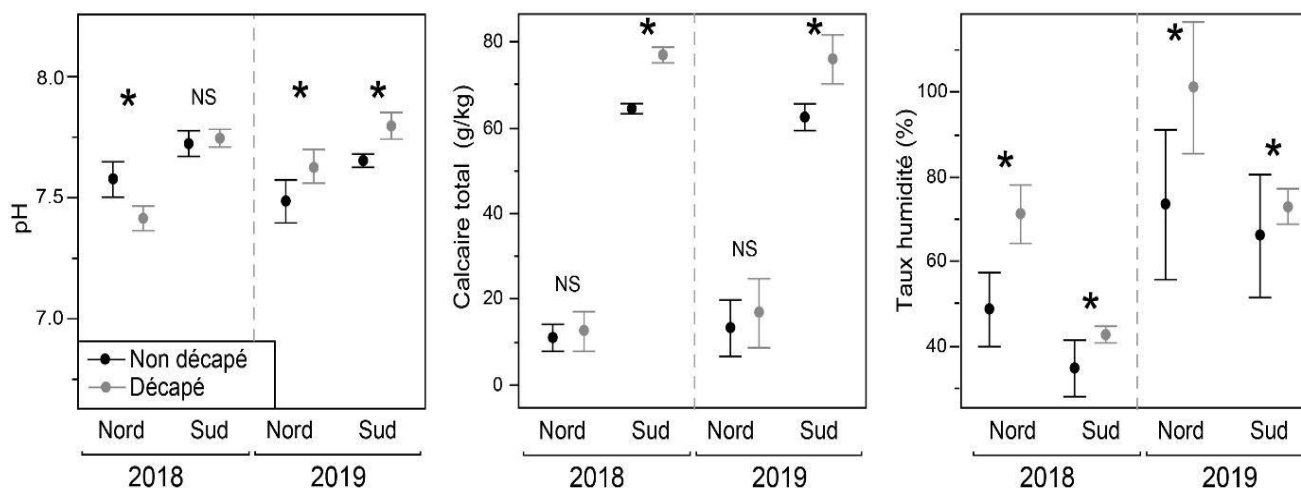


Figure 17. pH, Calcaire total (g/kg Dry Weight) et Taux d'humidité (%) des sols rhizosphériques décapés (points gris) et non décapés (points noirs) des exclos nord et sud en Juin 2018 et en juin 2019. Moyenne \pm Ecart-type avec $n=4$ * indique une différence statistique $P < 0.05$ - Comparaison multiple de Tukey.

Bilan : L'effet du décapage est différencié spatialement entre l'exclos nord et sud pour le carbone organique (diminution des concentrations uniquement dans l'exclos sud) et le calcaire total (augmentation des concentrations uniquement dans l'exclos sud). Le pH (augmentation en 2019), le taux d'humidité (augmentation), le phosphore disponible (diminution) et le C organique sont les paramètres les plus sensibles au décapage dans les deux exclos.

4.1.5. Effet du décapage : intégration des différents paramètres mesurés

L'analyse globale de l'ACP montre un effet spatio-temporel important sur nos paramètres mesurés (**figure 18**). Les échantillons prélevés en juin 2018 sont discriminés sur le plan factoriel de ceux prélevés en juin 2019. On observe également une forte discrimination entre les échantillons prélevés dans les exclos sud et ceux prélevés dans les exclos nord pour chacune des dates d'échantillonnage. Un effet du décapage sur les paramètres chimiques et biologiques est observé mais celui-ci est atténué par la forte variation des paramètres entre la localisation des exclos et la date d'échantillonnage.

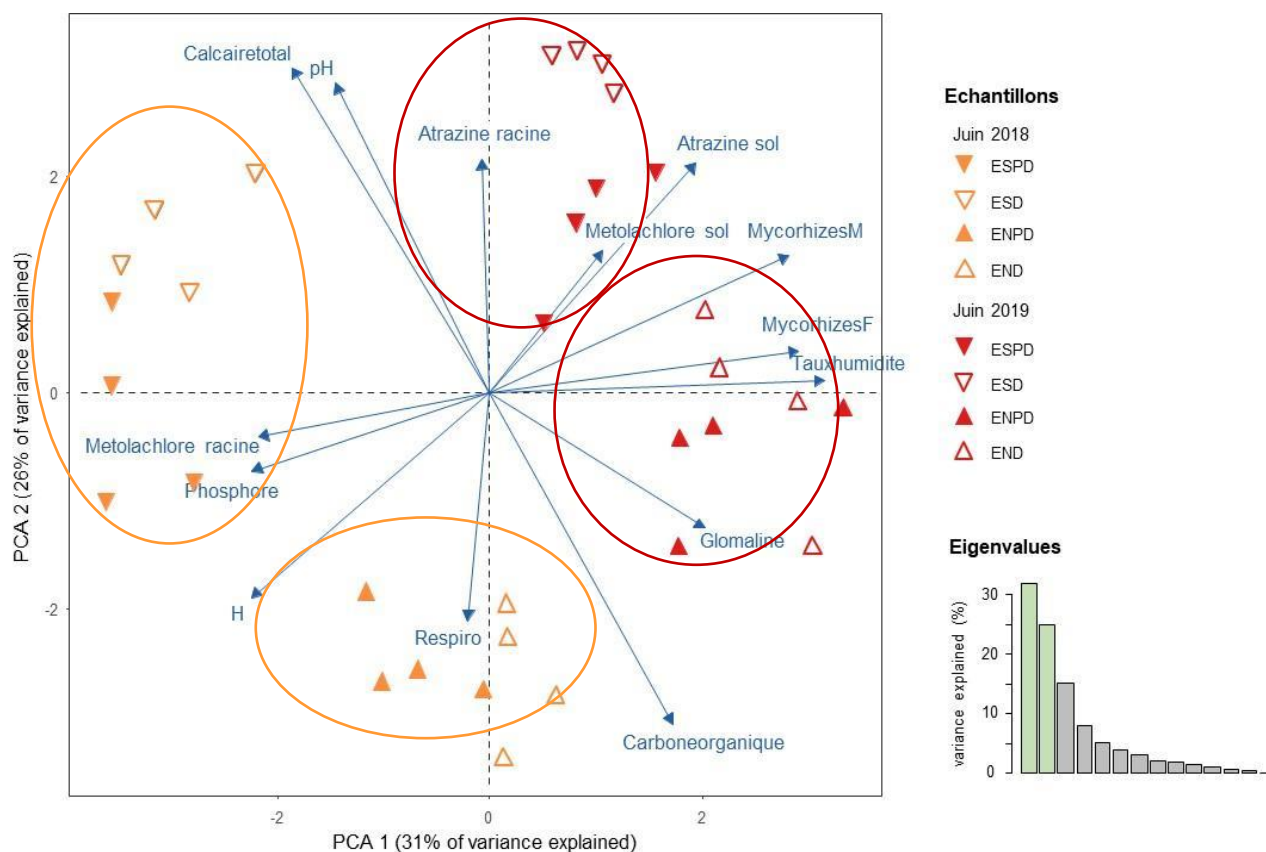


Figure 18. Analyse en composante principale (PCA 1 x PCA 2) de l’effet du décapage sur le fonctionnement de la rhizosphère à partir des paramètres physico-chimiques et biologiques mesurés. Les traitements correspondent aux échantillons-exclos ESPD (Exclos Sud Pas Décapé), ESD (Exclos Sud Décapé), ENPD (Exclos Nord Pas Décapé), END (Exclos Nord Décapé) pour la campagne de juin 2018 (en jaune) et juin 2019 (en rouge).

Pour mieux appréhender l’effet du décapage sur nos paramètres et ne pas prendre en compte la variation spatiale dans notre analyse, des ACP ont été réalisées pour chaque localisation (**figure 19**).

Pour chaque exclos, les résultats montrent (i) une discrimination des échantillons selon la date d’échantillonnage (2018 ≠ 2019) et (ii) une discrimination des échantillons selon le traitement appliqué (sols décapés ≠ sols non décapés).

Pour l’exclos nord (**figure 19 a**), l’ACP montre que les sols décapés sont caractérisés par une diminution de la concentration en atrazine et métolachlore dans le sol ainsi que par une diminution de la concentration en métolachlore dans les racines des plantes. A l’inverse, pour l’exclos sud (**figure 19 b**), les sols sont caractérisés par une concentration en atrazine et en métolachlore plus importante dans les sols et par une faible concentration en atrazine et métolachlore dans les racines des plantes. On observe également un effet du décapage sur le taux de mycorhizes dans les sols des exclos sud.

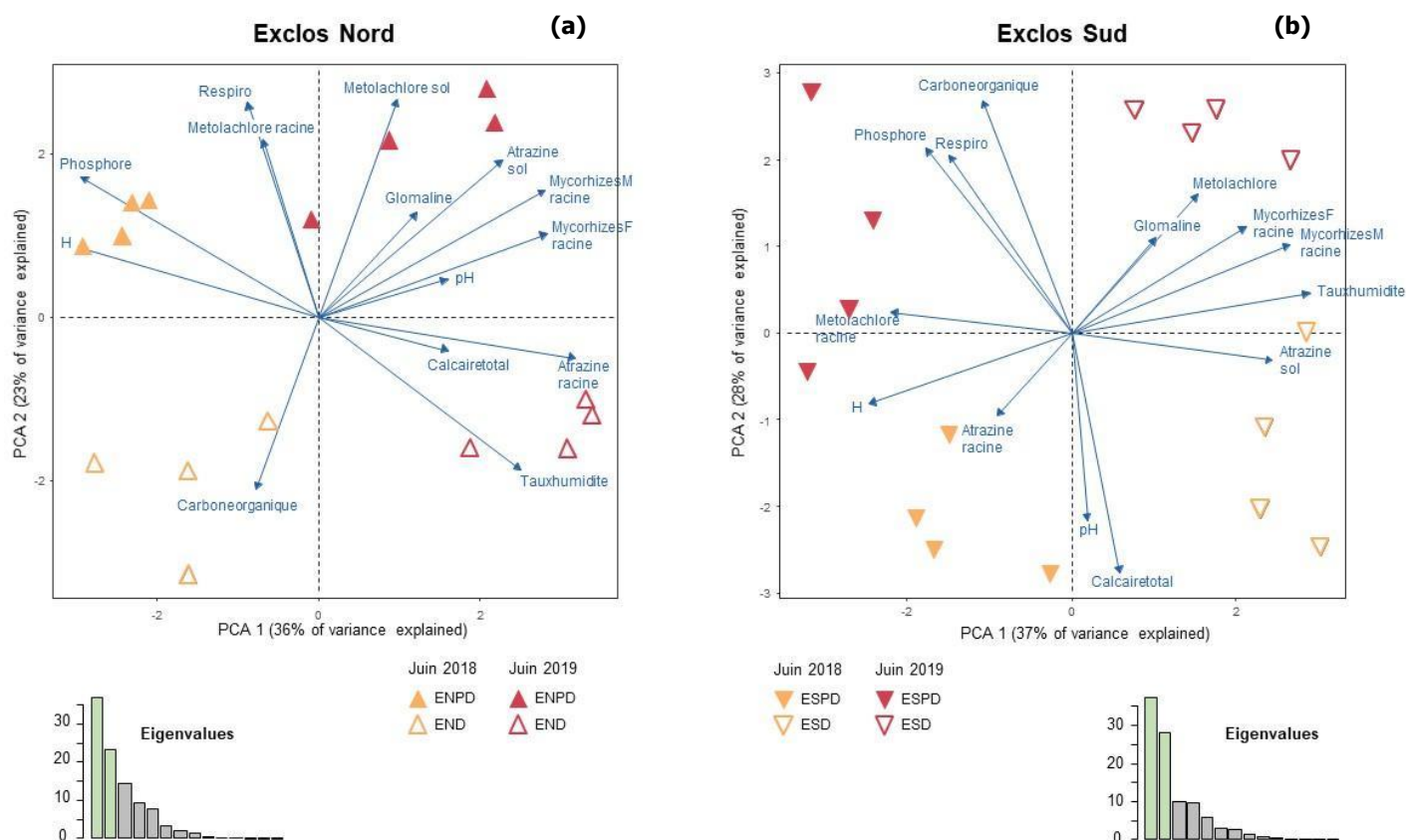


Figure 19. Analyses en composante principale (PCA 1 x PCA 2) de l'effet du décapage sur le fonctionnement de la rhizosphère à partir des paramètres physico-chimiques et biologiques mesurés pour les échantillons de l'exclos nord **(a)** et sud **(b)**. Les traitements correspondent aux échantillons-exclos ESPD (Exclos Sud Pas Décapé), ESD (Exclos Sud Décapé), ENPD (Exclos Nord Pas Décapé), END (Exclos Nord Décapé) pour la campagne de juin 2018 (en jaune) et juin 2019 (en rouge).

Bilan : les analyses en composante principale (ACP) confirment les variabilités spatiales et temporelles de l'effet du décapage sur le fonctionnement de la rhizosphère. Ces tendances claires montrent également toute la complexité des indicateurs à prendre en compte. Après un an de suivi, les pesticides, même à faibles concentrations subissent des variations. Pour un suivi de gestion, l'effet du décapage est différencié spatialement entre l'exclos nord et sud pour le carbone organique (diminution des concentrations uniquement dans l'exclos sud) et le calcaire total (augmentation des concentrations uniquement dans l'exclos sud).

4.1.6. Discussion-Conclusion

L'étude montre que les effets du décapage sont spatialement (exclos nord, exclos sud) et temporellement (saison, année) différents mais que malgré la complexité des interactions entre les variables, certains effets du décapage des sols sont clairs.

4.1.6.1. Effet du décapage sur les concentrations de polluants (Métolachlore, Atrazine)

Les concentrations des pesticides retrouvées dans les sols et les plantes sont **faibles** et les pesticides peuvent être considérés comme des **contaminants**. Quelque soit les conditions testées (spatialement et temporellement) avec ou sans décapage du sol, le métolachlore est le pesticide dominant dans les sols alors que c'est l'atrazine qui est majoritaire dans les parties souterraines des plantes.

L'effet du décapage du sol montre un **comportement différent** entre l'atrazine et le métolachlore qui provient de leur différence de structure chimique et de propriétés physico-chimiques (cf feuille de calcul excel mise à disposition : FC-Dynamot-Prévision partition Environnement.xlsx). Le métolachlore disparaît rapidement des sols après 1 mois de décapage (forte solubilisation en lien avec un fort potentiel de lixiviation, faible volatilisation) tandis que l'atrazine reste stable (solubilisation aqueuse 16 fois plus faible que pour le métolachlore, faible volatilisation). L'atrazine est transféré dans les parties souterraines des plantes via l'eau de la solution du sol (lipophilie moyenne, $\log K_{ow} = 2,6$) tandis que le métolachlore qui possède une lipophilie légèrement supérieure à celle de l'atrazine ($\log K_{ow} = 2,9$) se montre finalement moins bioaccumulable, indiquant l'influence d'autres paramètres sur le phénomène (cinétique de lixiviation supérieure à la cinétique d'absorption). **Aucun métabolite** de l'atrazine (OHDEA) ni du métolachlore (ESA, OXA) n'a été quantifié dans les sols ou dans les parties souterraines des plantes. Par ailleurs, dans les sols, il n'y a pas de résidus liés à la matière organique de ces pesticides ni de résidus liés dans les parois cellulaires des plantes (analyses réalisées après attaque acide des sols et des plantes).

Le **suivi temporel** des polluants est donc un paramètre de suivi important à prendre en compte. La mise en évidence de l'augmentation des deux pesticides entre 2018 et 2019 est surprenante (potentiellement due à la crue du Rhône intervenue entre 2018 et 2019) et un suivi temporel à plus long terme serait intéressant pour confirmer ou pas cette tendance

4.1.6.2. Effet du décapage sur le fonctionnement de la rhizosphère : indicateurs physico-chimiques et biologiques

Les résultats de cette étude permettent de proposer des indicateurs physico-chimiques et biologiques de l'effet du décapage du sol sur le fonctionnement d'une zone humide. Ainsi, **le taux d'humidité, le phosphore disponible et le C_{org}** , sont les paramètres physico-chimiques sensibles à l'effet du décapage en prenant en compte la variabilité spatio-temporelle. Ces trois paramètres sont donc des paramètres clés pour comprendre à la fois le devenir des contaminants (mobilité) et le fonctionnement biologique de la rhizosphère. L'utilisation du pH comme indicateur de l'effet du décapage sur le fonctionnement de la rhizosphère n'a pas été retenu par rapport aux autres paramètres car l'amplitude de ces variations (0.2) n'est pas surprenante pour un sol sous l'influence d'amendement calcaire où elles peuvent naturellement dépasser 0,5 unité pH. et donc sans doute pas suffisante pour perturber significativement son fonctionnement (Baize, 2018). Des différents paramètres biologiques étudiés, la **respirométrie** des sols est le plus pertinent à utiliser comme indicateur biologique. Ceci confirme les très nombreuses études publiées dans la littérature mentionnant que la respirométrie est un indicateur sensible à de nombreuses perturbations telles que les pratiques agricoles (e.g. le labour, le tassement des sols, , .) ou l'anoxie, les pollutions chimiques organiques et métalliques le mode d'occupation des sols (Alef, 1995). Dans la majorité des cas, des valeurs élevées de respiration sont indicatrices d'un sol qui

biologiquement fonctionne bien. Ce paramètre est également le plus souvent lié avec la richesse en matière organique, essentielle au maintien de la qualité agronomique des sols. Les paramètres mycorhiziens n'ont pas montré de variation avec le décapage, mais une réponse dans le temps du fonctionnement global de la rhizosphère, qui tend vers une amélioration dans notre étude.

4.1.6.3. Conclusion- Perspectives

Le sol rhizosphérique est un compartiment complexe mais qui est central dans toute compréhension sur les effets d'un décapage du sol lors d'une restauration d'une zone humide. Les mesures du **taux d'humidité, du phosphore disponible, du C organique** et de la **respirométrie** sont les paramètres clés que nous proposons de suivre annuellement.

Cette étude, avant restauration de la parcelle (décapage du sol et augmentation du niveau de la nappe), pourrait se prolonger pour tester ces indicateurs-clés après la restauration. L'effet d'une augmentation du niveau d'eau sur la remobilisation de pesticides, notamment en lien avec le C_{org} et le fonctionnement de la rhizosphère permettrait d'avoir des réponses intéressantes sur le devenir et les effets de ces contaminants. De plus, ces indicateurs pourraient être testés dans d'autres zones tourbeuses alcalines comme par exemple celle du marais de Lavours en Chautagne, qui présente également des problématiques de décapage et maïsiculture.

L'augmentation des deux pesticides entre 2018 et 2019 montre qu'un suivi temporel à plus long terme serait intéressant et d'autant plus important du fait du risque de relargage des pesticides par les phénomènes de résidus liés (Barriuso et al 1992) qui n'ont pas été mis en évidence dans cette étude.

4.2. Effet du décapage sur le devenir des pesticides dans les sols et les plantes en fonction des saisons

Ce chapitre a pour objectif de déterminer quel est l'effet du décapage sur les pesticides (atrazine, métolachlore) quantifiés dans les sols et dans les plantes et sur des paramètres physiques chimiques du sol (carbone organique, phosphore disponible, pH, calcaire total, taux d'humidité). Cet effet du décapage sera donc évalué en temporellement (2 saisons et 2 années) et spatialement (exclos nord et sud).

Traitement des données

Les statistiques réalisées sur ces données ont consisté à i) tester l'effet du décapage de chaque paramètre en fonction de la date et de l'exclos puis ii) à réaliser des ACP intégrant l'ensemble des paramètres.

i) L'effet du décapage sur les différents paramètres (concentrations dans les sols rhizosphériques, dans les plantes, indicateurs physico-chimiques du sol) ont été analysés avec des modèles linéaires mixtes. Les modèles mixtes permettent de prendre en compte dans la même analyse à la fois les effets fixes associés aux facteurs à tester et un effet aléatoire lié aux réplicats dans les exclos sur lesquels des mesures répétées dans le temps sont réalisées (données non-indépendantes). Pour chaque variable dépendante, des modèles linéaires mixtes, utilisant une estimation par maximum de

vraisemblance restreint (REML), ont été réalisés avec le traitement (décapé, non-décapé), la date (Juin 2018, Septembre 2018, Juin 2019, Septembre 2019) et la localisation de l'exclos (Nord, Sud) comme effets fixes et le réplicats au sein de chaque exclos comme effet aléatoire. Pour tous les paramètres étudiés, toutes les interactions entre les 3 variables explicatives étaient initialement introduites dans le modèle (plan factoriel complet), puis, les termes d'interaction non-significatifs ont été enlevés successivement, à partir des interactions de l'ordre le plus élevé. Pour tous les paramètres, des modèles homoscédastiques et hétéroscédastiques ont été testés pour prendre en compte les différences de variance des valeurs des paramètres testés entre traitements, dates et exclos. Suites aux modèles linéaires mixtes, les différences de valeurs des paramètres testés entre traitements, dates et exclos ont été testées avec des contrastes de Tukey (comparaison multiple) réalisés sur les estimateurs par moindres carrés des moyennes marginales.

ii) L'effet du décapage sur le devenir des contaminants dans le sol et les plantes a également été visualisé par une analyse en composante principale (ACP). Cette méthode permet une ordination des échantillons et des variables sur un plan factoriel en deux dimensions. Au total, 9 paramètres ont été analysés sur les échantillons prélevés en 2018 et 2019 et 3 ACP ont été réalisées en fonction de la localisation de l'exclos (exclos nord et sud, exclos nord, exclos sud). Les ACP ont été centrées, réduites et représentées graphiquement sur la base des scores des deux premières composantes. Les ACP ont été réalisées avec le logiciel FactoMineR sous l'environnement R version 4.0.3.

4.2.1. Effet du décapage sur les concentrations d'Atrazine et de Métolachlore dans les sols

Atrazine - En 2018 il n'y a pas d'effet du décapage sur les concentrations d'atrazine que ce soit en juin ou septembre dans tous les sols (**figure 20**). Globalement le décapage induit une diminution des concentrations d'atrazine en juin 2019 ($\div 2$) et en septembre 2019 ($\div 2,3$) dans les sols de l'exclos nord. Entre 2018 et 2019, dans les sols non décapés et décapés des exclos nord, les concentrations d'atrazine augmentent toutes que ce soit en juin (x5,6 sols décapés et x7,8 sols non décapés) ou en septembre (x 12,5 sols décapés et x 26 sols non décapés). Dans l'exclos sud, seule une augmentation des concentrations d'atrazine est observée en septembre 2019 en comparaison à septembre 2018, que ce soit sur sols décapés (x 8,5) ou non décapés (x 26).

Métolachlore - Les concentrations de métolachlore diminuent en juin 2018 dans les sols décapés par rapport aux sols non décapés aussi bien dans l'exclos Nord ($\div 2,9$) que Sud ($\div 2,2$). Cet effet du décapage n'est plus observé en septembre 2018 dans les deux exclos (**figure 20**). En juin et septembre 2019, une diminution ($\div 2$) des concentrations de métolachlore entre sols décapés et non décapés est quantifiée uniquement dans l'exclos nord. Entre 2018 et 2019, on observe dans l'exclos nord, une augmentation des concentrations dans les sols non décapés en juin (x4) et septembre (x70) et seulement en septembre sur les sols décapés (x15). Entre 2018 et 2019, dans l'exclos sud, une augmentation des

concentrations dans les sol décapés (x38) et pas décapés (x10) est uniquement montrée pour le mois septembre.

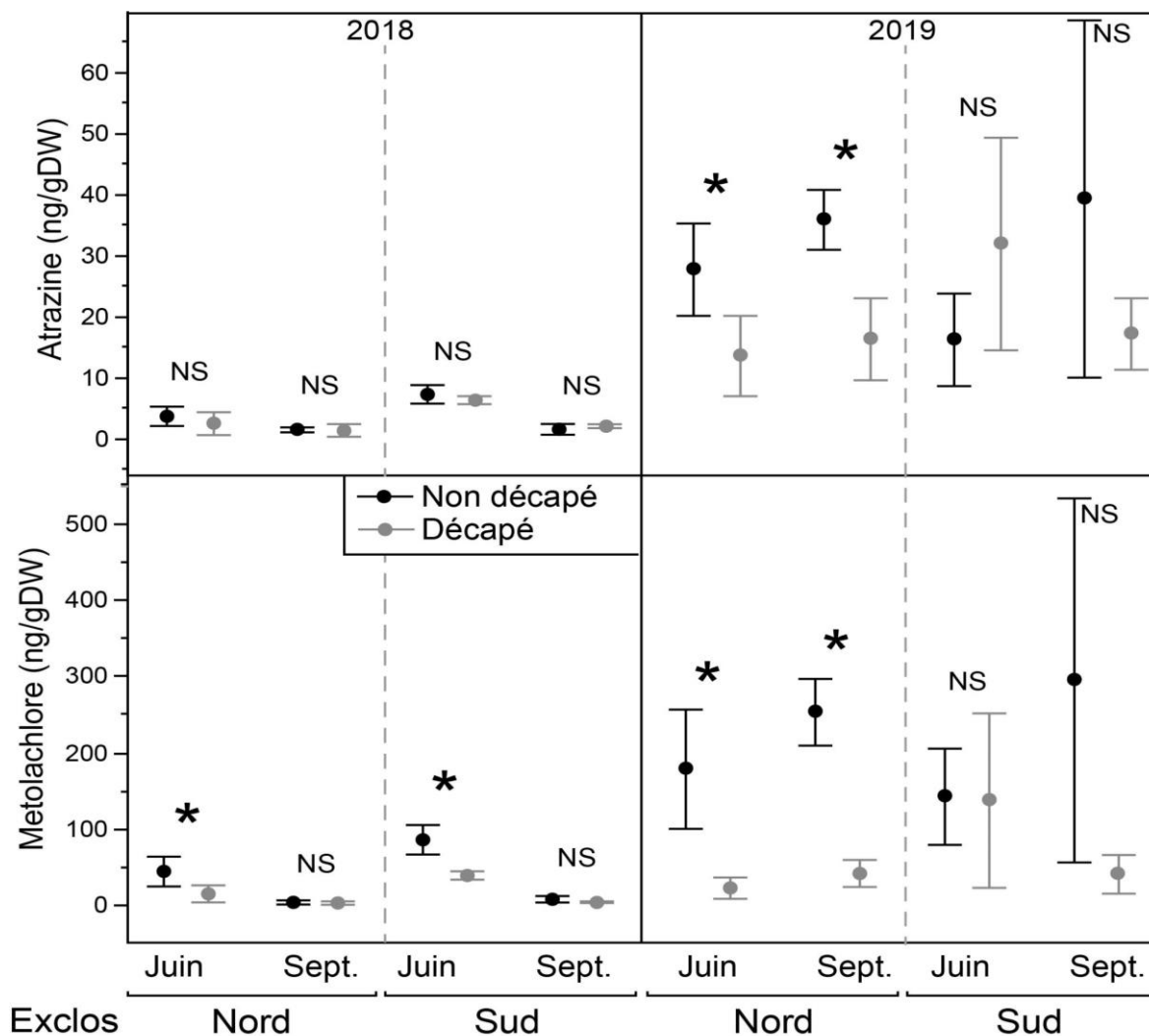


Figure 20. Concentrations en Atrazine (ng /g Dry Weight) et en métolachlore (ng /g Dry Weight) des sols rhizosphériques décapés (points gris) et pas décapés (points noirs) des exclos nord et sud en Juin et Septembre 2018 et en Juin et Septembre 2019. Moyenne \pm Ecart-type avec n=4 * indique une différence statistique P < 0.05 – Comparaison multiple de Tukey.

Bilan

Les concentrations moyennes d'atrazine et de métolachlore quantifiées dans les sols rhizosphériques des exclos nord et sud en juin 2018 et juin 2019 (moyenne des deux ans), puis en septembre 2018 et septembre 2019 (moyenne des deux ans) sont les suivantes :

En juin 2018 et 2019 :

- atrazine : $17,3 \pm 13$ ng g⁻¹ DW sols décapés et $13,5 \pm 5$ ng g⁻¹ DW sols non décapés.
- métolachlore : $53,4 \pm 3$ ng g⁻¹ DW sols décapés, et $110,6 \pm 47$ ng g⁻¹ DW sols non décapés.

En septembre 2018 et 219 :

- atrazine : $9,2 \pm 3$ ng g⁻¹ DW sols décapés et $19,5 \pm 9$ ng g⁻¹ DW sols non décapés.

- métolachlore : $22,3 \pm 11$ ng g⁻¹ DW sols décapés et 140 ± 72 ng g⁻¹ DW sols non décapés.

Le décapage n'a pas eu d'effet sur les concentrations d'atrazine retrouvées dans les sols de juin et septembre 2018 des exclos nord et sud alors qu'il diminue les concentrations de métolachlore aux mêmes mois. En juin et septembre 2019, le décapage des sols a conduit à une diminution de concentrations d'atrazine ($\div 2$) et de métolachlore ($\div 8$ et $\div 14$) dans l'exclos nord.

Entre 2018 et 2019, les concentrations d'atrazine augmentent en juin et en septembre dans les sols décapés et non décapés de l'exclos nord et uniquement en septembre dans l'exclos sud. Cette augmentation est également observée avec les concentrations de métolachlore, en juin et septembre dans les sols non décapés de l'exclos nord, et en septembre dans ceux de l'exclos sud. Dans les sols décapés, l'augmentation de métolachlore se fait entre septembre 18 et septembre 19 pour les deux exclos.

Globalement l'effet du décapage provoque une diminution des contaminants par rapport aux sols non décapés à une échelle temporelle différente : rapide pour le métolachlore (1 mois après décapage) et plus lente pour l'atrazine (13 mois après décapage).

4.2.2. Effet du décapage sur les concentrations d'atrazine et de métolachlore dans les parties souterraines (racines et rhizomes) des plantes

Aucun pesticide n'a été quantifié ni dans les tiges ni dans les feuilles des plantes prélevées. Un possible transfert des parties souterraines des plantes vers les parties aériennes n'a donc pas été montré. L'analyse des résultats concernera donc uniquement les parties souterraines (racines et rhizomes) des plantes. Les concentrations retrouvées sont globalement faibles pour les deux pesticides.

Atrazine - Dans l'exclos nord, seules les concentrations d'atrazine dans les parties souterraines des plantes des sols décapés diminuent comparées à celles des sols non décapés en septembre 2018 (**figure 21**). Dans l'exclos sud, seule une augmentation des concentrations d'atrazine est constatée pour les parties souterraines des plantes des sols décapés, comparées à celles des non décapés en septembre 2019. Entre 2018 et 2019, l'évolution des concentrations d'atrazine montre une augmentation en juin des parties souterraines des plantes des sols décapés de l'exclos nord, et en septembre pour les plantes des sols décapés de l'exclos sud.

Métolachlore - Dans les exclos nord et sud, les concentrations de métolachlore dans les parties souterraines des plantes des sols décapés diminuent en comparaison aux plantes des sols non décapés en septembre 2018 (**figure 21**). En 2019, seule une diminution des concentrations est observée en juin dans l'exclos nord. Entre 2018 et 2019, dans l'exclos nord, l'évolution des concentrations de métolachlore montre une diminution des concentrations retrouvées dans les plantes des sols non décapés uniquement en septembre. Dans l'exclos sud, une diminution est également quantifiée en juin dans les plantes des sols décapés et pas décapés, et en septembre uniquement dans les plantes des sols non décapés.

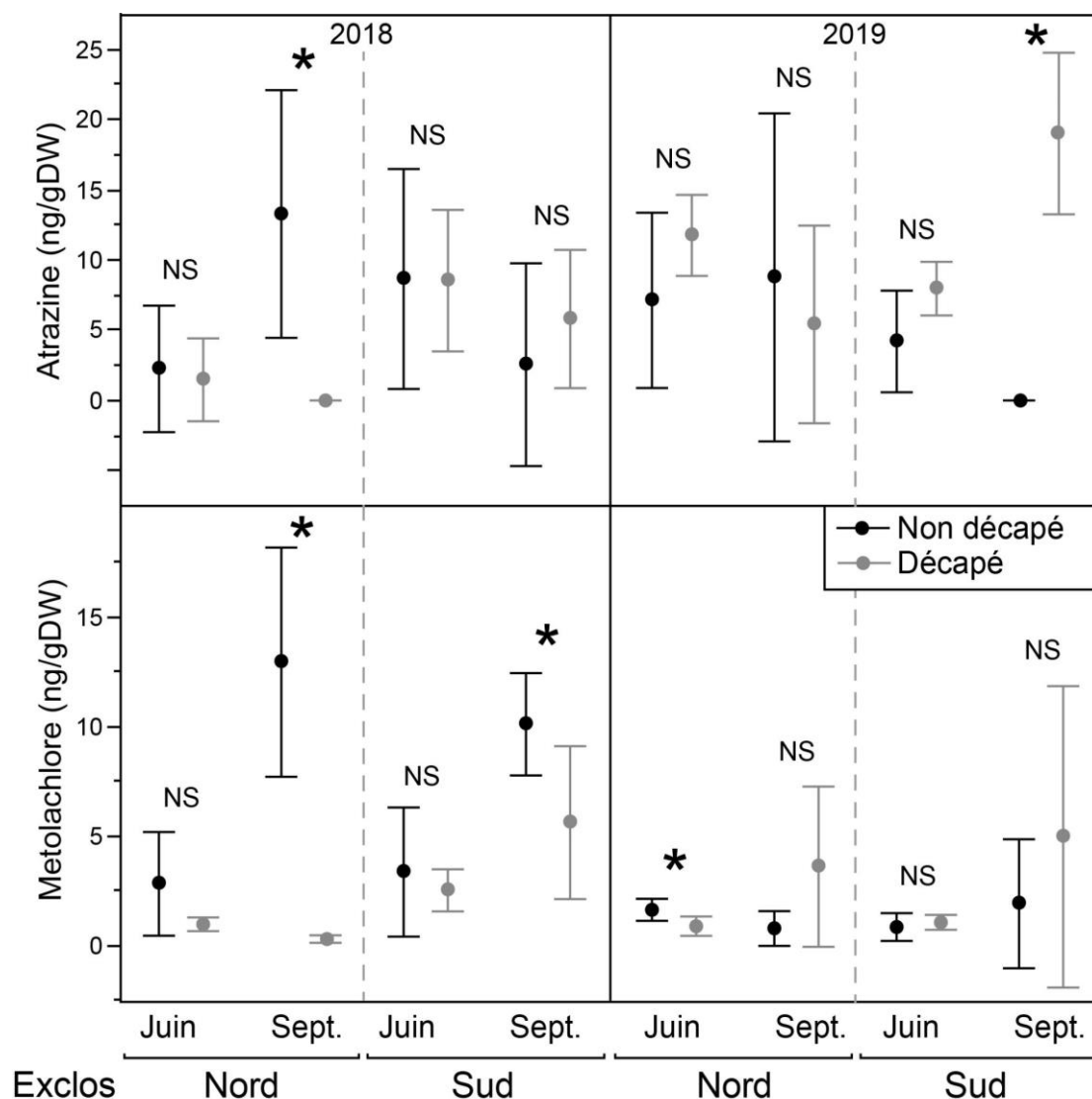


Figure 21. Concentrations en Atrazine (ng /g Dry Weight) et en métolachlore (ng /g Dry Weight) des parties souterraines (racines, rhizomes) des plantes prélevées dans des sols décapés (points gris) et non décapés (points noirs) des exclos nord et sud en Juin et Septembre 2018 et en Juin et Septembre 2019. Moyenne \pm Ecart-type avec $n=4$ * indique une différence statistique $P < 0.05$ - Comparaison multiple de Tukey.

Bilan

Les concentrations d'atrazine et de métolachlore quantifiées dans les parties souterraines des plantes des sols décapés et non décapés sont faibles en juin 2018 - juin 2019 (moyenne des deux ans) et en septembre 2018 - septembre 2019 (moyenne des deux ans). Elles sont les suivantes :

En juin 2018 et 2019 :

- atrazine : $7,4 \pm 3$ ng g^{-1} DW sols décapés et $5,6 \pm 5$ ng g^{-1} DW sols non décapés.
- métolachlore : $1,3 \pm 0,5$ ng g^{-1} DW sols décapés et $2,1 \pm 1,6$ ng g^{-1} DW sols non décapés.

En septembre 2018 et 2019 :

- atrazine : $7,4 \pm 4$ ng g^{-1} DW sols décapés et $5,1 \pm 5$ ng g^{-1} DW sols non décapés

○ métolachlore : $3,4 \pm 3 \text{ ng g}^{-1}$ DW sols décapés et $6,4 \pm 3 \text{ ng g}^{-1}$ DW sols non décapés. Le décapage des sols a conduit à une diminution des concentrations en atrazine dans les parties souterraines des plantes dans l'exclos nord en septembre 2018 et à une augmentation dans l'exclos sud en septembre 2019. Les plantes des sols décapés ont globalement des concentrations en métolachlore moins élevées que celles des sols non décapés quelque soit l'exclos en septembre 2018. Cette diminution est confirmée seulement en juin 2019 pour l'exclos nord.

Entre juin 2018 et 2019, les concentrations d'atrazine dans les parties souterraines des plantes des sols décapés augmentent dans l'exclos nord. Entre septembre 2018 et 2019 elles augmentent dans les plantes de l'exclos sud. On remarque que dans les plantes des sols non décapés des deux exclos, les concentrations du métolachlore diminuent entre septembre 2018 et septembre 2019.

4.2.3. Facteur de Bioconcentration (BCF)

Le facteur de bioconcentration (BCF) permet de calculer la capacité de l'atrazine et du métolachlore à être transféré et à s'accumuler dans les plantes. Comme aucun pesticide n'a été retrouvé dans les parties aériennes des plantes (feuilles et tiges), le calcul du BCF n'a concerné que la concentration des pesticides dans les parties souterraines (rhizomes et racines) des plantes par rapport à celles du sol. Un BCF > 1 montre la capacité des plantes à concentrer des contaminants, et seuls ces résultats seront donc analysés.

Atrazine - Les résultats montrent que les BCF de l'atrazine supérieurs à 1 ont été retrouvés uniquement en 2018 (BCF nuls en 2019) et principalement dans les exclos où les sols n'ont pas été décapés (**tableau 8**). L'accumulation de l'atrazine ne concerne que les parties souterraines des plantes (racines et rhizomes) car ce pesticide n'a pas été retrouvé dans les parties aériennes des plantes (feuilles et tiges). L'atrazine a pu être stocké dans les cellules racinaires mais également autour des racines mais n'a donc pas été transféré via le xylème dans les parties aériennes. Le décapage a donc réduit le risque de transfert de ce pesticide dans les plantes. Seules les plantes de l'exclos sud décapé en juin 2018 et septembre 2018 montrent un BCF > 1 dans leurs racines. Tous les BCF sont nuls en 2019 quel que soit la localisation, le traitement ou le mois.

Métolachlore - Les résultats montrent que les BCF du métolachlore supérieurs à 1 ont été retrouvés uniquement en septembre 2018 (les exclos nord et sud non décapés) 1 (**tableau 8**). Le métolachlore n'a pas été transféré dans les parties aériennes. Tous les BCF sont nuls en 2019 quel que soit la localisation, le traitement ou le mois..

	Juin 2018		Septembre 2018	
	BCF Atrazine	BCF Métolachlore	BCF Atrazine	BCF Métolachlore
Exclos Nord non décapé	Rhizome : 1,0 ±1,2 Racine : 2,2 ±0,0	/	Rhizome : 17,9 ±6,5 Racine : 10,1 ±2,2	Rhizome : 8,0 ±4,2 Racine : 4,8 ±2,2
Exclos Sud non décapé	Rhizome : 1,1 ±1,3 Racine : 0,9 ±0,3	/	/	Rhizome : 1,2 ±1,1 Racine : 1,6 ±0,5
Exclos sud décapé	Racine : 1,3 ±0,6	/	Racine : 2,0 ±1,9	Racine : 0,9 ±0,2

Tableau 8. BCF (facteur de bioconcentration) de l'atrazine selon la formule $[\text{Atrazine}_{\text{racines}}] \text{ ou } [\text{Atrazine}_{\text{rhizomes}}] / [\text{Atrazine}_{\text{sol}}]$ et BCF du métolachlore selon la formule $[\text{Métolachlore}_{\text{racines}}] \text{ ou } [\text{Métolachlore}_{\text{rhizomes}}] / [\text{Métolachlore}_{\text{sol}}]$. Les résultats présentés dans le tableau montrent uniquement les BCF dont les résultats étant environ égaux ou supérieurs à 1 en 2018 (en 2019 pas de BCF >1). Moyenne ± Ecart-type avec n=4.

Bilan

Les BCF de l'atrazine et du métolachlore montrent 1) que la bioconcentration n'a lieu que dans les parties souterraines des plantes (racines et rhizomes) des sols non décapés et 2) que le comportement des pesticides est différent, avec l'atrazine qui se retrouve rapidement dans les parties souterraines (juin 2018) comparé au métolachlore (septembre 2018), ce qui est conforme aux connaissances scientifiques. En 2019, aucune bioconcentration des pesticides n'a été retrouvée dans les plantes.

Le décapage des sols a donc évité un transfert des pesticides sol-plantes la première année (2018) dans l'exclos nord. Ce résultat est plus mitigé pour l'exclos sud. En 2019, aucun transfert n'est observé.

4.2.4. Effet du décapage sur des caractéristiques physico-chimiques des sols rhizosphériques

Carbone organique - Globalement, l'effet du décapage sur les concentrations en C_{org} des sols est opposé entre les exclos nord et sud : dans l'exclos nord le décapage augmente les teneurs en C_{org} des sols en juin et septembre, en 2018 et 2019, tandis qu'il les diminue dans l'exclos Sud (**figure 22**). Aucune évolution des teneurs en C organique n'est constatée entre 2018 et 2019 pour les sols décapés ou non décapés des exclos nord et sud.

Phosphore disponible - Le décapage diminue les concentrations de phosphore quantifiées dans les sols décapés par rapport au sols non décapés, que ce soit dans les exclos nord ou sud et ce, quelque soit la saison et l'année (**figure 22**). L'évolution générale entre 2018 et 2019 montre également une diminution des teneurs en phosphore pour les deux exclos et les sols (décapés/non décapés).

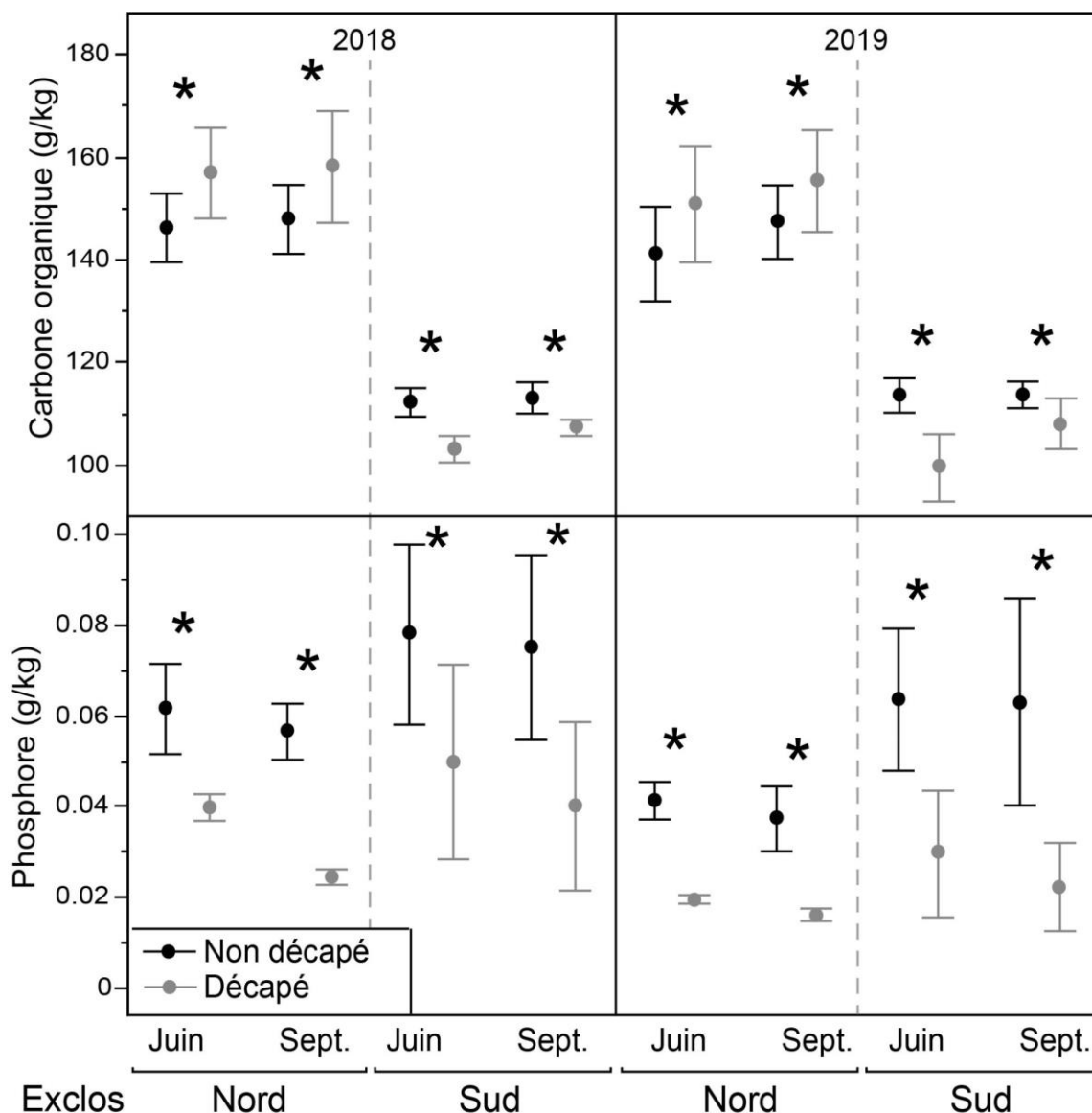


Figure 22. Concentrations en carbone organique (g/kg DW) et en phosphore disponible (g/kg DW) quantifiées dans les sols rhizosphériques décapés (points gris) et pas décapés (points noirs) des exclos nord et sud en juin et septembre 2018 et en Juin et Septembre 2019. Moyenne \pm Ecart-type avec $n=4$ * indique une différence statistique $P < 0.05$ - Comparaison multiple de Tukey.

pH - Le décapage des sols provoque une diminution du pH des sols décapés de l'exclos nord en juin et septembre 2018, mais n'a pas d'effet dans l'exclos sud. En juin et septembre 2019, une augmentation de pH est constatée entre les sols décapés/pas décapés dans l'exclos sud, alors qu'il n'y a pas d'effet dans l'exclos nord (**figure 23**). L'évolution des pH entre 2018 et 2019 montre que le pH des sols décapés des exclos nord et sud augmente en juin et septembre et qu'il diminue uniquement dans les sols non décapés de l'exclos sud en juin.

Calcaire total - Il est à noter que les teneurs en calcaire total sont 6 fois plus importante dans l'exclos sud que l'exclos nord (**figure 23**). Les teneurs en calcaire total augmentent dans les sols décapés par rapport au non décapés en septembre 2018 dans l'exclos nord et en juin et

septembre 2018 dans l'exclos sud. Cette tendance se retrouvera en 2019 uniquement en juin dans l'exclos sud. Aucune évolution inter-année des teneurs en calcaire total n'est observée.

Taux d'humidité - Le décapage des sols augmente le taux d'humidité des sols décapés dès juin 2018 dans l'exclos nord et sud puis en septembre 2018 uniquement dans l'exclos nord (**figure 23**). En 2019 cette même tendance est constatée pour tous les sols sauf pour juin 2019 dans l'exclos sud (forte variabilité). L'évolution des taux d'humidité entre 2018 et 2019 montre une augmentation de ces taux entre juin 2018 et juin 2019 pour les sols décapés et non décapés des exclos nord et sud. Cette évolution n'est pas confirmée pour septembre.

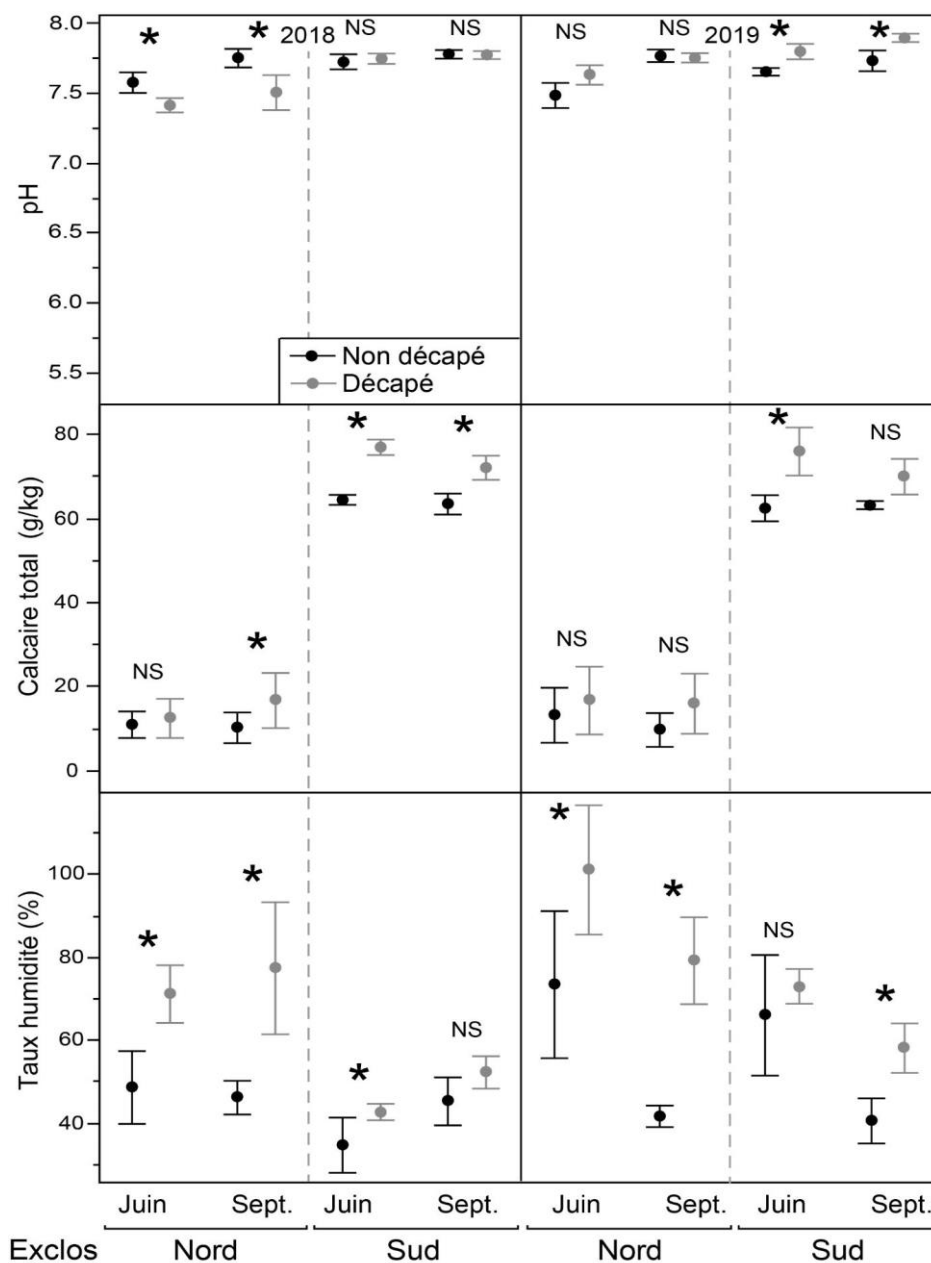


Figure 23. pH, Calcaire total (g/kg Dry Weight) et Taux d'humidité (%) quantifiés dans les sols rhizosphériques décapés (points gris) et pas décapés (points noir) des exclos nord et sud en Juin et Septembre 2018 et en Juin et Septembre 2019. Moyenne ± Ecart-type avec n=4 * indique une différence statistique $P < 0.05$ - Comparaison multiple de Tukey.

Bilan

Le décapage augmente les teneurs en C organique des sols de l'exclos nord et les diminue dans l'exclos Sud. Il augmente principalement les teneurs en calcaire total des sols de l'exclos sud. Il diminue le pH des sols de l'exclos nord en 2018 (non confirmée en 2019) alors qu'il l'augmente en 2019 pour l'exclos sud. Le C organique, le calcaire total et le pH peuvent être alors considérés comme des indicateurs « locaux » inter-exclos, sud et nord.

Globalement, le décapage diminue les concentrations de phosphore disponible quelque soit les conditions (exclos, saison, année) et augmente le taux d'humidité. Le phosphore disponible et le taux d'humidité constituent donc de bons indicateurs de l'effet du décapage.

4.2.5. Effet du décapage : intégration des différents paramètres mesurés

L'analyse globale de l'ACP (**figure 24**) montre un effet important de la localisation des exclos (nord ≠ sud) et de la date d'échantillonnage (effet saisonnier) sur les paramètres mesurés. Pour s'affranchir de la variabilité spatiale des paramètres entre les exclos et évaluer l'effet du décapage sur le devenir des contaminants, une ACP a été réalisée pour chaque exclos (**figure 25 a et 25 b**)

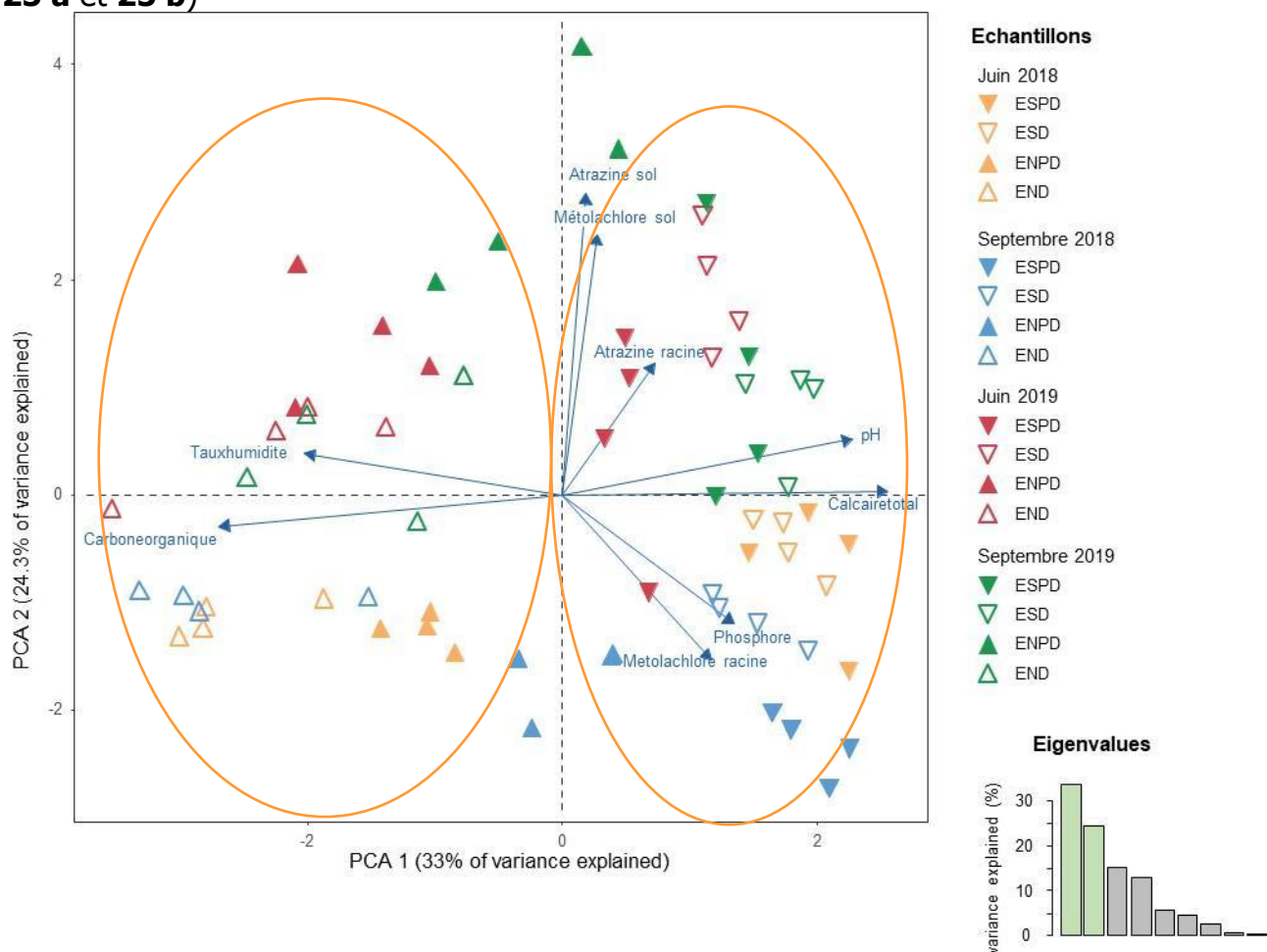


Figure 24. Analyse en composante principale (PCA 1 x PCA 2) de l'effet du décapage sur le devenir des contaminants à partir des paramètres physico-chimiques mesurés dans le sol et la plante. Les traitements correspondent aux échantillons-exclos ESPD (Exclos Sud Pas Décapé), ESD (Exclos Sud Décapé), ENPD (Exclos Nord Pas Décapé), END (Exclos Nord Décapé) pour les campagnes de juin 2018 (en jaune), juin 2019 (en rouge), septembre 2018 (en bleu) et septembre 2019 (en vert).

Les analyses ACP montrent, pour chaque exclos, une discrimination nette des échantillons selon le traitement appliqué (sols décapés ≠ sols non décapés).

Pour l'exclos nord (**figure 25 a**), l'ACP montre que les sols décapés sont caractérisés par une diminution de la concentration en atrazine et métolachlore dans le sol et dans les racines des plantes.

Pour l'exclos sud, la concentration en polluant dans le sol et les racines des plantes est différente selon la date d'échantillonnage (Figure 25 b). Par exemple, les échantillons des sols décapés prélevés en juin 2019 sont caractérisés par une plus forte concentration en atrazine et métolachlore dans le sol que les sols décapés en juin 2018 et septembre 2018-2019. On observe également des différences de concentration en polluant dans les sols non décapés en fonction de l'année de prélèvement. Les échantillons de sols non décapés en 2019 sont caractérisés par une plus forte concentration en métolachlore dans le sol alors que les sols non décapés en 2018 sont caractérisés par une plus grande concentration en métolachlore dans les racines.

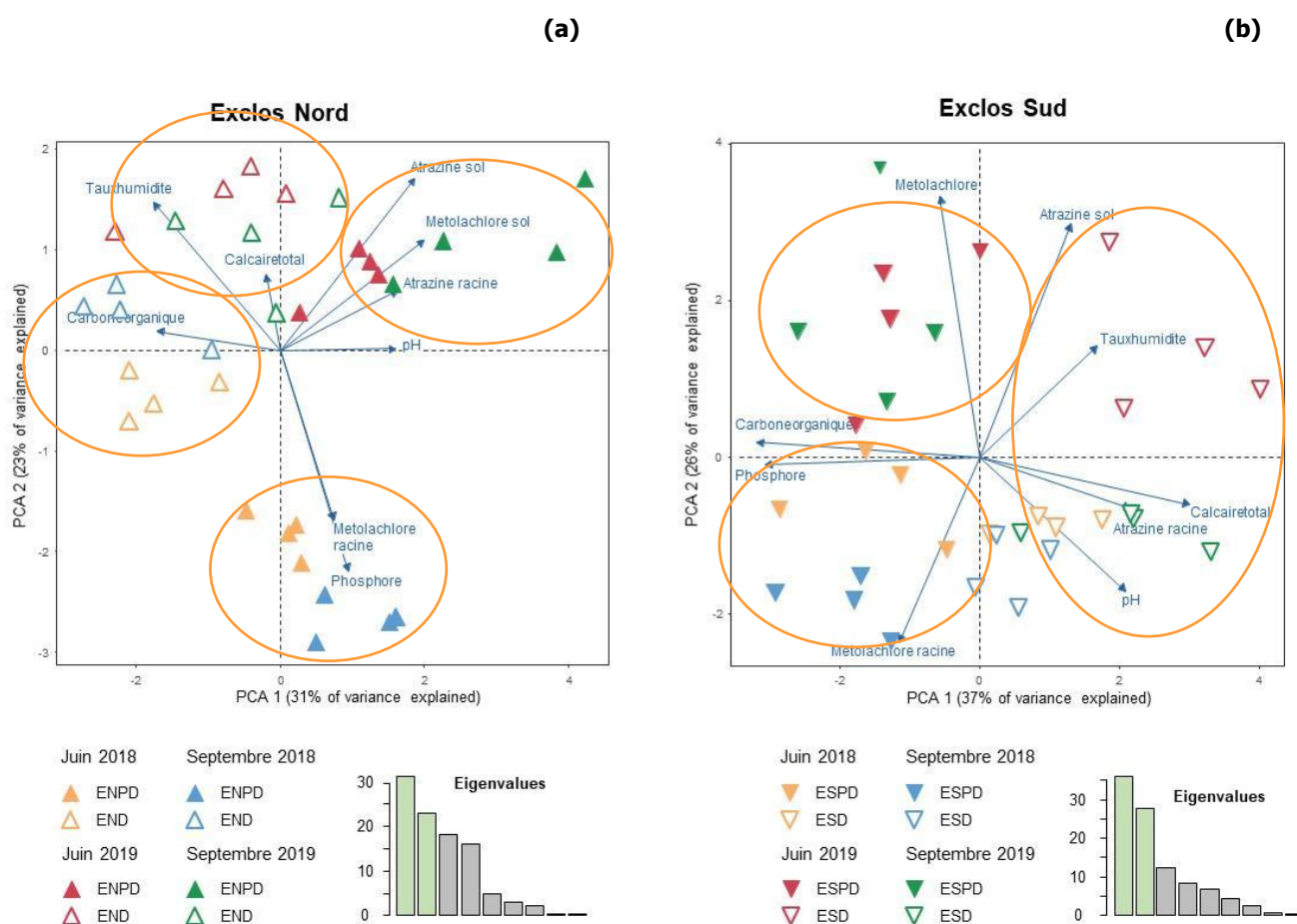


Figure 25. Analyses en composante principale (PCA 1 x PCA 2) de l'effet du décapage sur le devenir des contaminants à partir des paramètres physico-chimiques mesurés dans le sol et la plante pour les échantillons de l'exclos nord **(a)** et sud **(b)**. Les traitements correspondent aux échantillons-exclos ESPD (Exclos Sud Pas Décapé), ESD (Exclos Sud Décapé), ENPD (Exclos Nord Pas Décapé), END (Exclos Nord Décapé) pour les campagnes de juin 2018 (en jaune), juin 2019 (en rouge), septembre 2018 (en bleu) et septembre 2019 (en vert).

Bilan : les analyses en composante principale (ACP) montrent un effet du décapage sur le devenir des polluants dans le sol et les racines des plantes. Cet effet se traduit par une faible concentration en atrazine et métolachlore dans le sol et les plantes.

4.2.6. Discussion-Conclusion

Les principaux effets du décapage sont donc la diminution des concentrations en contaminants dans le sol, par rapport aux sols non décapés, selon un processus rapide pour le métolachlore (1 mois après décapage) et plus lent pour l'atrazine (13 mois après décapage). L'atrazine se bioaccumule dans les parties souterraines comparé au métolachlore, en particulier lorsque le sol n'a pas été décapé.

Les paramètres physico-chimiques du sol les mieux adaptés à décrire l'effet du décapage sont la concentration en phosphore disponible (diminution avec le décapage) et le taux d'humidité (augmentation avec le décapage). Ils constituent de bons indicateurs de l'effet du décapage.

Le décapage des sols qui a modifié la dynamique de transfert des deux pesticides, se traduisant également par une diminution des facteurs de bioconcentration des pesticides dans les plantes. La bioconcentration concerne uniquement les parties souterraines des plantes et non aériennes, ce qui autorise une valorisation agronomique des parties aériennes des plantes (e.g.foin) de la végétation avec un risque quasi nul de transfert des contaminants dans la chaîne alimentaire.

Les résultats de l'études sont relativement complexes à analyser. La principale explication serait la survenue de la crue du Rhône entre les deux campagnes de 2018 et 2019 qui aurait modifié les états d'équilibre qui s'étaient instaurés sur 2018. La perspective d'un suivi sur le long terme (années) des contaminants apparait donc essentiel pour comprendre les modifications du fonctionnement du milieu (remobilisation dans les sols 13 mois après les premières mesures notamment dans les sols non décapés).

4.3 Effet du décapage du sol sur les traits physiologiques d'une espèce exotique envahissante, le solidage (*Solidago gigantea*)

Ce chapitre a pour objectif de déterminer l'effet du décapage et du transfert potentiel de résidus de pesticides sur des traits physiologiques du solidage. Les analyses de pesticides (atrazine, métolachlore), de traits physiologiques (protéines totales, flavonoïdes, phénols totaux, mycorhizes) ont été quantifiés dans les plantes en juin 2019 soit un an après le décapage du sol (mai 2018). La dynamique végétale du site depuis le décapage du sol montre que le solidage domine peu à peu dans les exclus sud et nord en zone décapée et non décapée pour devenir majoritaire en zone non décapée en 2019. Compte tenu du fait que les contaminants sont majoritairement présents dans les zones non décapées et en quantités un peu plus élevées dans l'exclus nord, l'effet de la saison juin 2019- septembre 2019 sera étudié uniquement dans l'exclus nord.

Après l'analyse des résultats, l'intérêt de ces mesures en termes de gestion sera discuté.

Traitement des données

L'effet du décapage sur les traits physiologiques du solidage a été réalisé par une analyse en composante principale (ACP). Cette méthode permet une ordination des échantillons et des variables sur un plan factoriel en deux dimensions. Au total, 17 paramètres ont été analysés sur les échantillons prélevés en 2019 et 2 ACP ont été réalisées en fonction de la localisation de l'exclos (exclos nord et sud, exclos nord). Les ACP ont été centrées, réduites et représentées graphiquement sur la base des scores des deux premières composantes. Les ACP ont été réalisées avec le logiciel FactoMineR sous l'environnement R version 4.0.3.

4.3.1. Effet du décapage en juin 2019 dans l'exclos sud et l'exclos nord

Pesticides - Globalement, les concentrations retrouvées dans le sol rhizosphérique des solidages sont faibles (**tableau 9**). Les sols non décapés ont des concentrations plus élevées que les sols préalablement décapés. Le décapage diminue donc les concentrations en atrazine. Les sols sont majoritairement contaminés en métolachlore comparativement à l'atrazine.

Inversement, l'atrazine est préférentiellement retrouvé dans les parties souterraines en comparaison au métolachlore. Dans les parties souterraines, les pesticides se retrouvent en quantité quasi égale entre les rhizomes et les racines. L'atrazine augmente également dans les racines. Il n'y a pas de transfert des contaminants du sol vers les feuilles (contaminants non retrouvés).

Traits physiologiques et mycorhizes - Dans les sols décapés des exclos nord et sud, on constate une augmentation des concentrations de protéines et de phénols dans les racines et de phénols et de flavonoïdes dans les rhizomes comparativement aux sols non décapés (**tableau 9**). Il n'y a pas de différence pour les feuilles. Il n'y a pas de variations significatives pour les mycorhizes.

Exclos nord et sud - Une différence spatiale entre l'exclos nord et sud est observée : les concentrations en métolachlore sont plus importantes dans les racines de l'exclos nord, celles de l'atrazine sont plus importantes dans les rhizomes de l'exclos nord (**tableau 9**). Les taux de mycorhization des racines (M) sont plus importants dans l'exclos nord.

Juin 2019	Exclos nord		Exclos sud	
	Sol non décapé	Sol décapé	Sol non décapé	Sol décapé
Atrazine ng g⁻¹ DW	Sol = 27.7 ±7 Rhizome= 9.3 ±6.7 Racine= 4.9 ±5.7	Sol = 13.5 ±22.4 Rhizome= 11.1 ±3 Racine= 12.4 ±3	Sol = 15.6 ±8.7 Rhizome= 0 Racine= 6.1 ±0.3	Sol = 46.8 ±42 Rhizome= 6.9 ±1.9 Racine= 9 ±1.4
Métolachlore ng g⁻¹ DW	Sol = 178.5 ±78 Rhizome= 1.4 ±0.4 Racine= 1.9 ±0.5	Sol 22.4 ±14 Rhizome= 0.6 ±0.4 Racine= 1.1 ±0.4	Sol = 133.8 ±69 Rhizome= 1.2 ±0.6 Racine= 0.4 ±0.3	Sol = 137.3±114 Rhizome= 1 ±0.4 Racine= 1.1 ±0.3
Protéines totales mg g⁻¹ DW	Rhizome=12.6 ±3.1 Racine = 14.5 ±2 Feuilles =62.2 ±7.8	Rhizome =15.6 ±3 Racine = 18.1 ±0.6 Feuilles =54.2 ±12.3	Rhizome =12.6 ±1.1 Racine = 15.1 ±2.6 Feuilles = 53.3 ±13	Rhizome=14.6 ±6.4 Racine = 23.2 ±10 Feuilles =29.5 ±18

Z A B R

Zone Atelier Bassin du Rhône

Phénols totaux mg g-1 DW	Rhizome=12.5 ±3.8 Racine = 11 ±3.9 Feuilles= 57.9 ±2.5	Rhizome = 15.2±0.4 Racine = 13 ±0.9 Feuilles = 65.1 ±5.6	Rhizome = 13.1 ±1.7 Racine = 8.2 ±1 Feuilles 63 ±4.9	Rhizome= 17.9±4.1 Racine = 13.3 ±3.5 Feuilles = 71.7 ±4.7
Flavonoïdes totaux mg g-1 DW	Rhizome =5.6 ±2 Racine = 8.7 ±3.5 Feuilles = 65.6 ±5.7	Rhizome =11.3 ±0.7 Racine = 6.6 ±0.6 Feuilles 74.1 ±2.5	Rhizome = 10.8 ±1 Racine = 4.6 ±0.4 Feuilles = 61.9 ±4.8	Rhizome=13.6 ±2.6 Racine = 8.8 ±3.7 Feuilles= 71.3±12.3
Mycorhizes (%)	F = 96 ±4 M = 62 ±18	F =98 ±3 M =59±12	F = 99 ±1 M = 52 ±3	F = 95 ±3 M = 50 ±16

Tableau 9. Données relatives à la partie souterraine des plantes : concentrations en pesticides, traits physiologiques (molécules de défense) et intensité de mycorhization sur la campagne de juin 2019 sur les exclos décapés et non décapés nord et sud. Moyenne ± Ecart-type avec n=4.

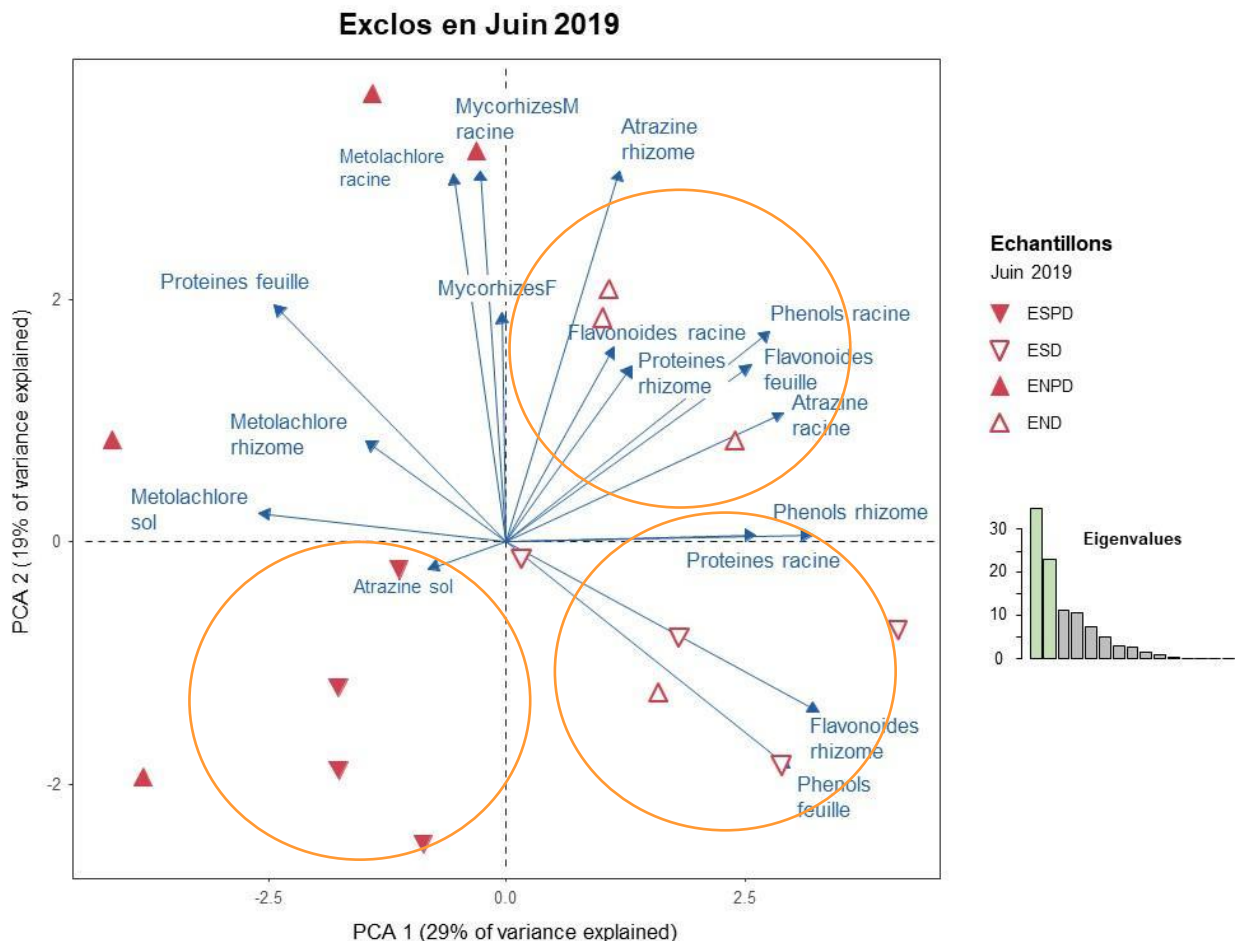


Figure 26. Analyse en composante principale (PCA 1 x PCA 2) de l'effet du décapage sur les traits physiologiques du solidage à partir des paramètres physico-chimiques mesurés dans la plante. Les traitements correspondent aux échantillons-exclos ESPD (Exclos Sud Pas Décapé), ESD (Exclos Sud Décapé), ENPD (Exclos Nord Pas Décapé), END (Exclos Nord Décapé) pour la campagne de juin 2019.

Bilan :

L'analyse en composante principale montre un effet du décapage sur les concentrations en flavonoïdes, phénols et protéines dans les différents compartiments analysés des plantes (**figure 26**). Cet effet sur les plantes se traduit différemment selon la localisation des exclos. Pour l'exclos sud, les plantes sont caractérisées par une concentration en flavonoïdes dans les rhizomes et une concentration en phénols dans les feuilles plus importantes. Pour l'exclos nord, la concentration en flavonoïdes et phénols est plus importante dans les racines des plantes. On observe également une concentration en atrazine plus importante dans les racines et les rhizomes des plantes de l'exclos nord.

4.3.2. Effet du décapage en juin 2019 et septembre 2019 dans l'exclos nord

Lorsque l'on se focalise sur l'exclos nord et l'effet du décapage sur les traits physiologiques du solidage en lien avec les variations saisonnières (juin et septembre 2019, **tableau 10**), les résultats confirment les résultats de juin 2019. On n'observe pas d'effet saisonnier sur 2019.

	Exclos Nord - Juin 2019		Exclos Nord - Septembre 2019	
	Sol non décapé	Sol décapé	Sol non décapé	Sol décapé
Atrazine ng g⁻¹ DW	Sol = 27.7 ±7 Rhizome= 9.3 ±6.7 Racine= 4.9 ±5.7	Sol = 13.5 ±22.4 Rhizome=11.1 ±3 Racine= 12.4 ±3	Sol = 35.9 ±5 Rhizome= 3.5 ±7 Racine= 14 ±14	Sol = 16.3 ±6.7 Rhizome= 0 ±0 Racine= 9.5 ±7
Métolachlore ng g⁻¹ DW	Sol = 178.5 ±78 Rhizome= 1.4 ±04 Racine= 1.9 ±0.5	Sol 22.4 ±14 Rhizome=0.6 ±0.4 Racine= 1.1 ±0.4	Sol = 253. ±43.8 Rhizome=0.1 ±0.2 Racine= 1.2 ±07	Sol = 41.7 ±17.7 Rhizome= 3 ±3.5 Racine= 4 ±4
Protéines totales mg g-1 DW	Rhizome=12.6 ±3.1 Racine = 14.5 ±2 Feuilles =62.2 ±7.8	Rhizome =15.6 ±3 Racine = 18.1 ±0.6 Feuilles=54.2 ±12.3	Rhizome=14.6 ±1.3 Racine = 15.2 ±0.9 Feuilles = 47.3 ±8	Rhizome=18.7 ±4.8 Racine = 17.2 ±2.3 Feuilles=47.2 ±11.5
Phénols totaux mg g-1 DW	Rhizome=12.5 ±3.8 Racine = 11 ±3.9 Feuilles= 57.9 ±2.5	Rhizome= 15.2±0.4 Racine = 13 ±0.9 Feuilles = 65.1 ±5.6	Rhizome =8.5 ±0.5 Racine = 10.3 ±1.2 Feuilles 66.1 ±5.2	Rhizome= 16.1±3.1 Racine = 14.4 ±3.6 Feuilles = 47.3 ±4.1
Flavonoïdes totaux mg g-1 DW	Rhizome =5.6 ±2 Racine = 8.7 ±3.5 Feuilles = 65.6 ±5.7	Rhizome=11.3 ±0.7 Racine = 6.6 ±0.6 Feuilles 74.1 ±2.5	Rhizome = 5.3 ±0.7 Racine = 3.1±0.4 Feuilles = 57.3 ±4.4	Rhizome=9.1 ±1.5 Racine = 8.0 ±2.7 Feuilles = 36.2±11.2
Mycorhizes (%)	F = 96 ±4 M = 62 ±18	F =98 ±3 M =59±12	F =98 ±3 M = 45 ±7	F = 99 ±2 M = 45 ±8

Tableau 10. Données relatives à la partie souterraine des plantes : concentrations en pesticides, traits physiologiques (molécules de défense) et intensité de mycorhization sur la campagne de juin 2019 et de septembre 2019, sur les exclos décapés et non décapés nord et sud. Moyenne ± Ecart-type avec n=4.

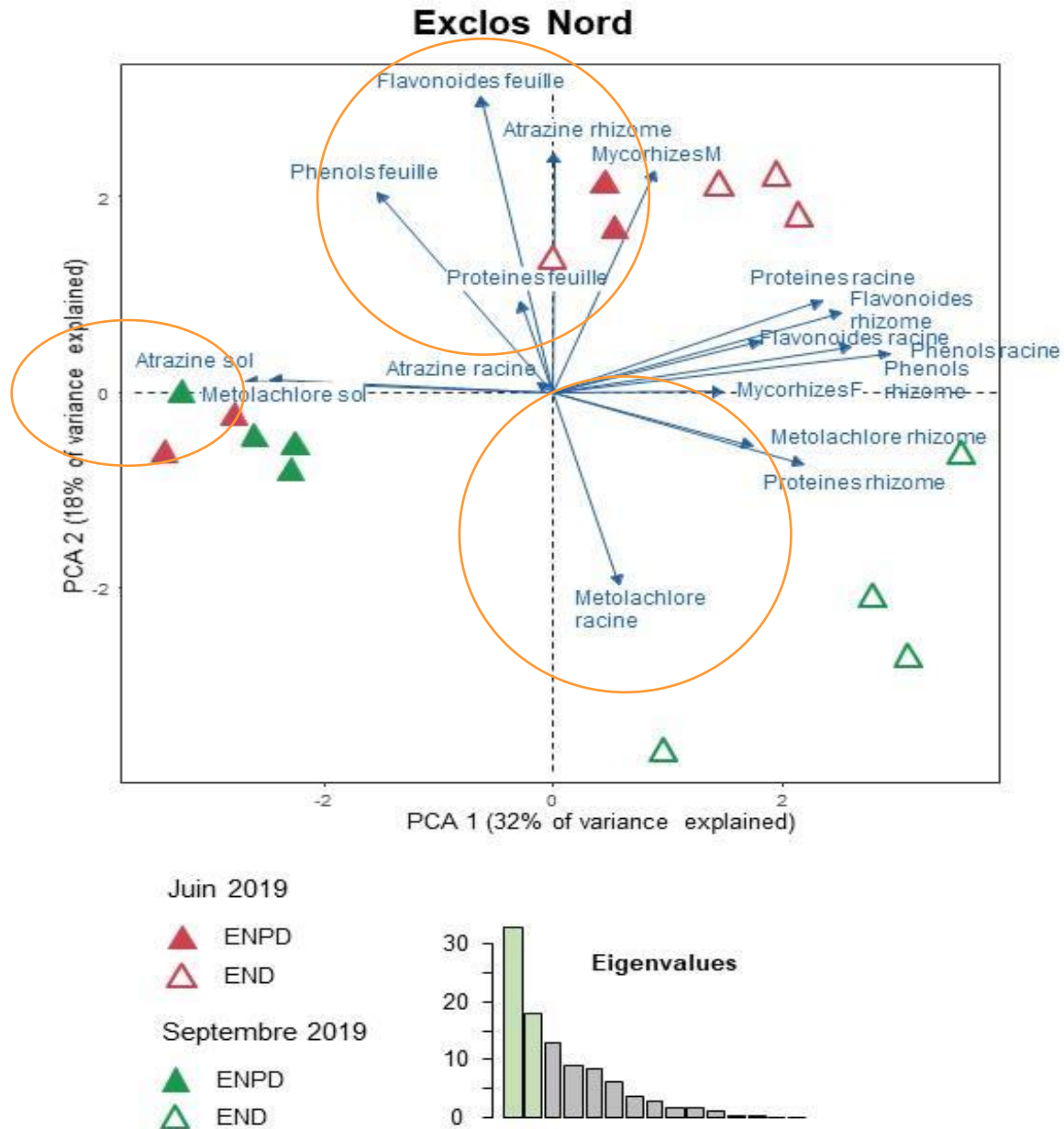


Figure 27. Analyse en composante principale (PCA 1 x PCA 2) de l'effet du décapage sur les traits physiologiques du solidage à partir des paramètres physico-chimiques mesurés dans la plante. Les traitements correspondent aux échantillons-exclos ENPD (Exclos Nord Pas Décapé), END (Exclos Nord Décapé) pour les campagnes de juin (en rouge) et septembre (en vert) 2019.

L'analyse ACP sur les paramètres mesurés dans l'exclos nord en 2019 (figure 27) montre un effet du décapage sur les traits physiologiques des plantes. Cet effet se traduit par (i) une augmentation des concentrations en protéines, flavonoïdes et phénols dans les racines et rhizomes des plantes et (ii) une augmentation de la concentration en métolachlore dans les rhizomes des plantes. Nos résultats montrent également une diminution de la concentration en métolachlore et atrazine dans le sol lorsque les sols sont décapés.

4.3.3 Discussion- Conclusion

Le solidage ne concentre pas d'atrazine ni de métolachlore dans ses parties souterraines (racines et rhizomes). Les effets des polluants sur les traits physiologiques semblent donc très faibles. L'effet du décapage sur les teneurs en flavonoïdes et les composés phénoliques montre que les concentrations augmentent dans les parties souterraines (rhizomes et racines) dans des sols décapés, et ce indépendamment de la saison. Ces résultats confirment l'hypothèse selon laquelle le solidage lorsqu'il est en compétition avec d'autres espèces développe des stratégies allélopathiques pour construire sa niche écologique et ce qui favoriserait ainsi sa dominance et sa compétitivité. Il produit des flavonoïdes, qui par exsudation racinaires, empêcheraient l'établissement d'autres communautés (notamment les AMF). Ces composés ont des actions directes sur les autres plantes, et indirectes via la perturbation du microbiome du sol (bactéries, champignons mycorhiziens des autres plantes). Dans les zones non décapées, le solidage est dominant et produirait donc moins de flavonoïdes. Lorsque l'on regarde la fréquence et le taux de mycorhization du solidage, ceux-ci montrent que le solidage est très bien colonisé, avec une très bonne intensité. L'augmentation de mycorhization entre 2018 et 2019 est à relier aux concentrations de phosphore qui diminuent dans le sol entre 2018 et 2019. Les composés phénoliques du solidage seraient exsudés et n'affecteraient pas sa mycorhization mais vont plutôt altérer les autres communautés. Nos expérimentations ne permettent pas de déterminer quelles sont ces espèces cibles car ce n'était pas l'objectif initial.

Ces résultats montrent tout l'intérêt d'étudier la rhizosphère du solidage lors d'un décapage. c'est donc bien un compartiment à privilégier,. En termes de gestion, le décapage avec l'élimination de sa banque de graines, favorise donc une autre dynamique de colonisation végétale, notamment celle du solidage qui adapterait son métabolisme de défense en présence ou pas d'espèces compétitrices. Un indicateur physiologique de cet'état de défense » du solidage serait donc **les flavonoïdes ou les phénols totaux**. L'allocation carbonée de cette plante pourrait donc aller davantage vers ses métabolites que des métabolites structurants sa croissance. Pour cet objectif, il ne serait donc pas nécessaire de déterminer en termes de qualité et de quantité les molécules spécifiquement impliquées. Un suivi sur un plus long terme de cet indicateur physiologique du solidage permettrait de mieux connaître sa stratégie de colonisation et d'interactions avec les autres plantes et le microbiome .

5 Impact du décapage du sol sur la dynamique de transfert des pesticides dans le milieu

5.1 Processus de transfert des phytosanitaires

5.1.1 Transfert sol - atmosphère :

Plusieurs processus de transfert de pesticides du sol vers l'atmosphère ont été étudiés lors des campagnes de 2018 et 2019.

- (i) Emission en phase gazeuse : pour des composés volatils et/ou semi-volatils,
- (ii) Emission en phase particulaire : pour des composés adsorbés sur des particules de sol mises en suspension dans l'atmosphère par voie éolienne,
- (iii) Emission par évaporation et transpiration (évapotranspiration) : pour des composés solubles dans l'eau.

5.1.1.1. Emissions en phase gazeuse

a) Bilan global des émissions saisonnières

L'évolution des flux gazeux d'atrazine et de métolachlore émis dans l'atmosphère à partir de la surface du sol au cours des deux années de campagne et pour les deux saisons étudiées (été, automne 2018 et 2019) apparaît sur la **figure 30**. Les données reportées représentent une moyenne des émissions gazeuses recueillies sur l'ensemble des exclos Nord et Sud, des zones décapées ou non. Les flux surfaciques journaliers sont exprimés en quantité de pesticides émis par m² et par jour, soit en ng/m²/j.

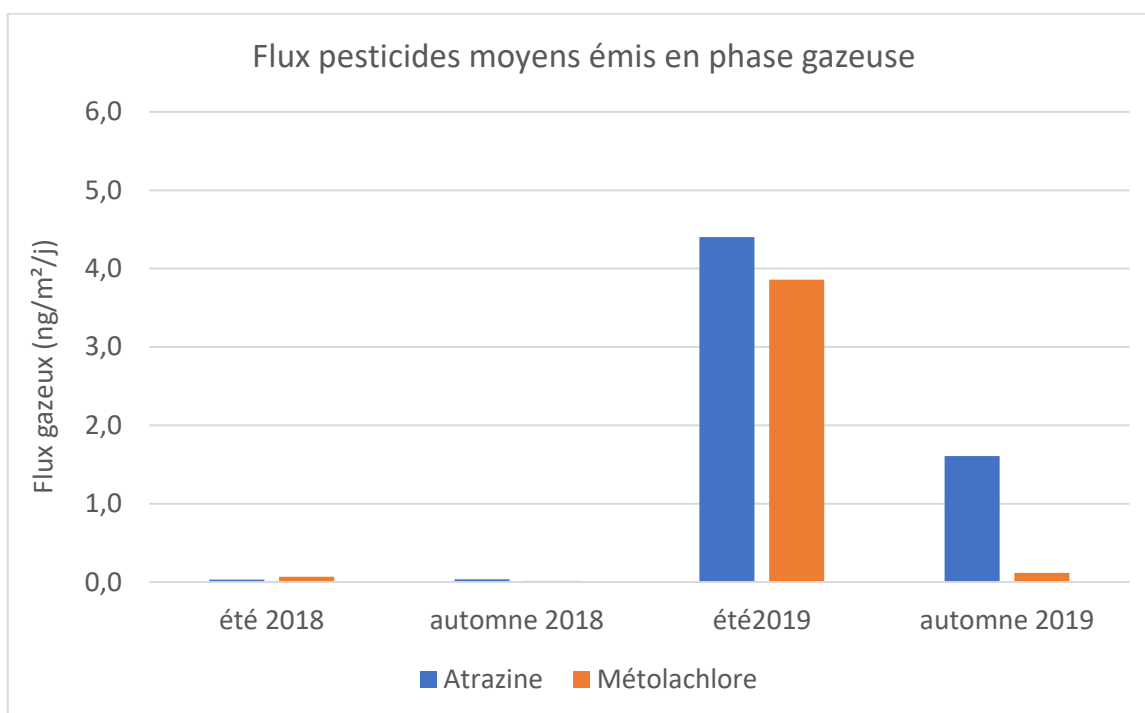


Figure 28. Flux surfacique journalier d'atrazine et de métolachlore émis en phase gazeuse à partir du sol lors des saisons estivales et automnales de 2018 et 2019.

Les émissions de pesticides à l'état gazeux à partir du sol sont de l'ordre de quelques ng/m²/j au maximum en été. Au regard de la littérature (**Tableau 11**), les flux gazeux émis d'atrazine et de métolachlore apparaissent très faibles puisque les valeurs listées sont comprises entre 14 et 2 400 µg/m²/j pour l'atrazine et de 150 à 130 000 µg/m²/j pour le métolachlore. Il s'agit cependant de mesures de flux de pesticides émis par volatilisation après épandage allant de quelques heures à une dizaine d'années (Prueger et al. **2000**), à partir de différents types de sols, pour différentes conditions de température, humidité et quantité épandue au sol et/ou végétation. Malgré ces fortes disparités, les flux gazeux émis à partir du sol de Chautagne sont au minimum 3 000 fois plus faibles que ceux de la littérature (**annexe 6**).

Pesticides	Flux à l'évaporation (mg/m ² /j)	Référence
Atrazine	0,2	Glotfelty et al. 1989
	0,03 – 0,15	Schneider et al. 1992
	0,024 – 0,410	Gish et al. 1992
	2	Woodrow et al. 1997
	0,014	Prueger et al. 2000
	2,4	Bedos et al. 2002
	0,17 – 1,0	Bedos et al. 2009
Métolachlore	48	Rice et al. 2002
	6 - 130	Prueger et al. 2005
	0,15 – 0,33	Couvidat et al. 2022
	6,6 – 19,3	Bedos et al. 2017

Tableau 11. Valeurs de flux de pesticides évaporés à partir du sol, après épandage.

Les faibles émissions gazeuses mesurées sont en accord avec les faibles pressions de vapeur (P_v) des deux pesticides (P_v (20°C) = $3,99 \cdot 10^{-5}$ Pa et $4,26 \cdot 10^{-3}$ Pa, pour l'atrazine le métolachlore respectivement). Le BRGM et l'INERIS indiquent comme condition de volatilité des composés, de posséder une pression de vapeur $P_v > 133$ Pa (BRGM, **2008**). Selon les valeurs de P_v précédentes, les émissions gazeuses pour les deux pesticides sont donc attendues être très faibles et équivalentes, ce qui est globalement bien observé (**figure 28**). En fonction des saisons, les émissions gazeuses les plus faibles sont enregistrées en automne et les plus fortes en été. Cette dernière saison correspond à des conditions météorologiques favorables avec de forte température extérieure et une faible humidité du sol de surface. La

figure 28 met par ailleurs en évidence une augmentation significative des émissions entre été 2018 et été 2019, avec des flux d'atrazine multipliés par 145 en été 2019, et par 60 pour le métolachlore. Une augmentation des émissions apparaît également en automne 2019 par rapport à 2018. Comme mentionné dans l'étude de l'évolution des concentrations en pesticides en phase aqueuse (§ 5.2.3.), ce phénomène est probablement lié à la submersion du site qui a eu lieu entre la campagne de mesure de 2018 et de 2019. Un apport supplémentaire en pesticides à la surface du sol s'est produit), conduisant à une volatilisation supérieure de ces composés fraîchement déposés au sol et/ou plantes et disponibles. Afin d'appréhender les différents paramètres favorisant ou non les émissions gazeuses sur une même année, l'influence de la température extérieure, du décapage du sol et de l'humidité du sol sont examinées.

b) Influence de la température extérieure sur les émissions

L'ensemble des données de flux de pesticides émis ont été reportés en fonction de la température extérieure, représentée par la moyenne hebdomadaire entre la température maximum de jour et la température minimum de nuit (**figure 29**).

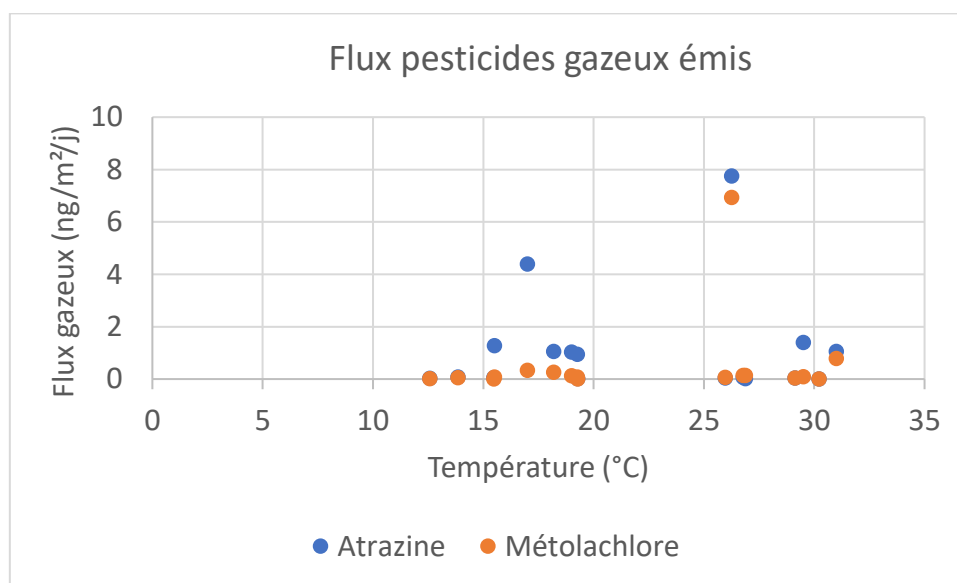


Figure 29. Flux d'atrazine et de métolachlore gazeux émis en fonction de la température de l'air extérieur sur les deux années de campagne 2018 et 2019, en zones décapées et non décapées.

Au regard du jeu de données, il n'apparaît pas d'influence significative de la température sur les émissions gazeuses d'atrazine et de métolachlore.

c) Influence du décapage sur les émissions

Les émissions globales précédentes (**figure 28**) ne reflètent pas l'hétérogénéité existant entre les zones décapée et non décapée selon les saisons (**figure 30**).

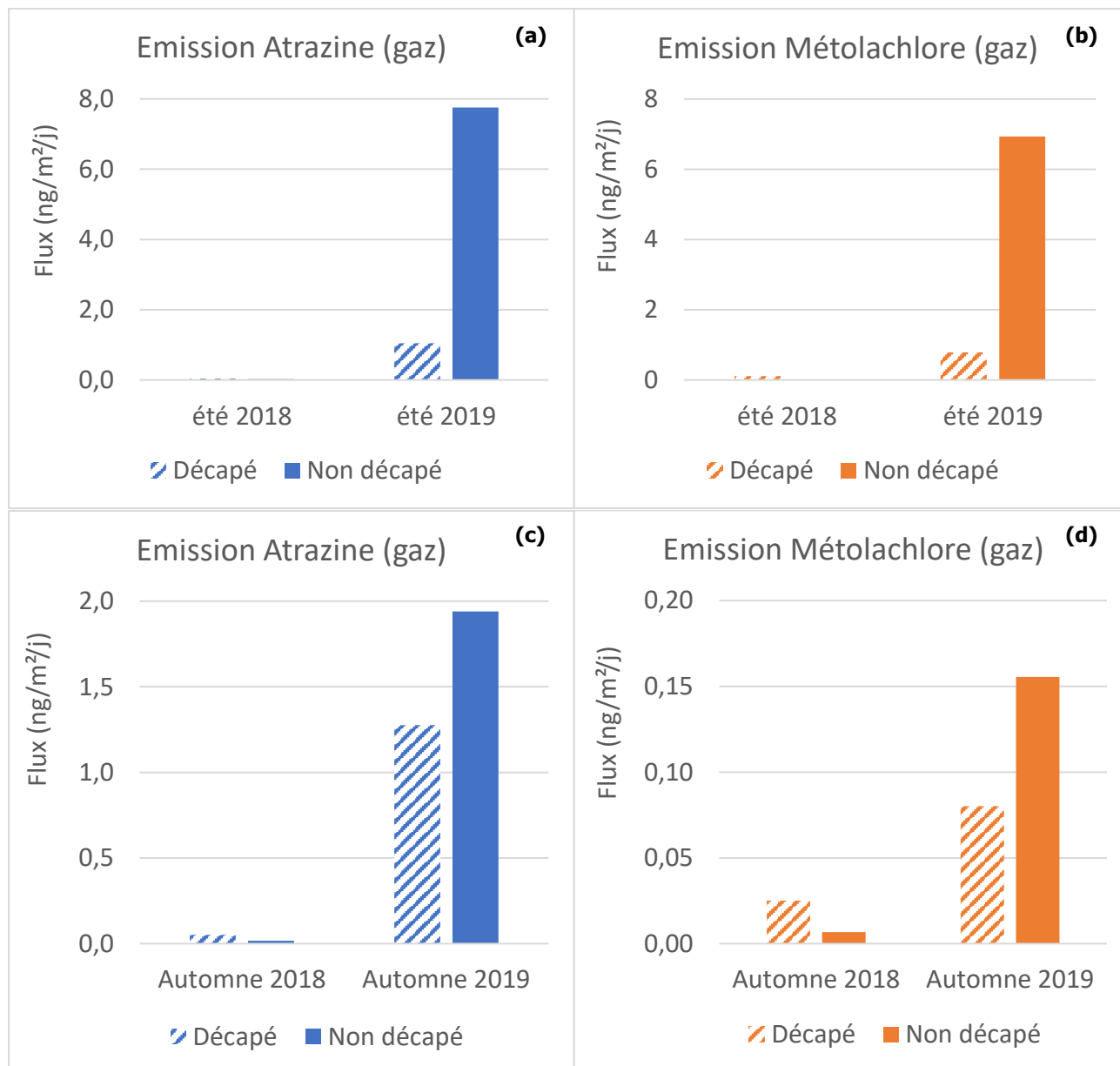


Figure 30. Influence du décapage sur les flux gazeux surfaciques journaliers d'atrazine (**a, c**) et de métolachlore (**b, d**) émis, lors des étés et automnes 2018 et 2019.

Lors de la première campagne de l'été 2018, les émissions d'atrazine et de métolachlore les plus importantes ont été mesurées en zone décapée (encarts **figure 30 a et b**). Le décapage du sol ayant eu lieu à l'entrée de l'été 2018, l'opération a donc eu pour conséquence de favoriser les émissions gazeuses par rapport au sol non décapé. Cet effet a perdurer jusqu'en automne 2018. A partir de l'été 2019, la tendance s'inverse, avec des émissions gazeuses

significativement plus importantes à partir du sol non décapé. Les flux émis sont similaires pour les deux pesticides à 7,4 ng/m²/j en moyenne. En zone décapée, le flux moyen est de 0,9 ng/m²/j (été 2019). Cette dernière valeur est cependant bien supérieure au flux moyen en atrazine et métolachlore de 2018, de 0,08 ng/m²/j.

En automne, les émissions sont également beaucoup plus fortes en 2019 qu'en 2018 (**figure 30 c et d**), avec un décapage qui favorise les émissions en 2018 et qui les défavorise en 2019. Si l'effet du décapage initial semble indéniable sur l'augmentation des émissions de pesticides, cet effet est remis en question au bout d'une année, suggérant que la régulation des émissions ne dépend pas uniquement du décapage du sol. Si la submersion survenue fin 2018 provoque un nouvel apport en pesticides au niveau des sols et favorise les émissions, elle n'explique pas pourquoi les émissions sont favorisées en zone non décapée.

d) Influence du stock de pesticides présent dans les sols, sur les émissions

Le lien entre la concentration en contaminant dans le sol et les émissions dans l'air est bien établi dans la littérature, et cela pour de nombreuses familles de composés telles que les pesticides (Meijer et al. **2003**, He et al. **2009**), les HAP (Cousins et al. **1999**, Bozlaker et al. **2008**, Wang et al. **2008**) et les PCB (Cousins et al. **1997**).

D'après les résultats obtenus précédemment, les concentrations en atrazine (à une exception près) et en métolachlore retrouvées dans les sols sont plus importantes à la surface du sol d'origine en zone non décapée qu'en zone décapée (**tableau 7**). Or c'est en zone décapée que les émissions sont maximales en 2018, et en zone non décapée en 2019. Il est donc important d'examiner les variations de flux de pesticides émis entre les deux types de zone étudiée en 2018 et 2019, en fonction du stock de pesticides disponibles dans le sol rhizosphérique pour chaque saison et chaque année (**figure 31**).

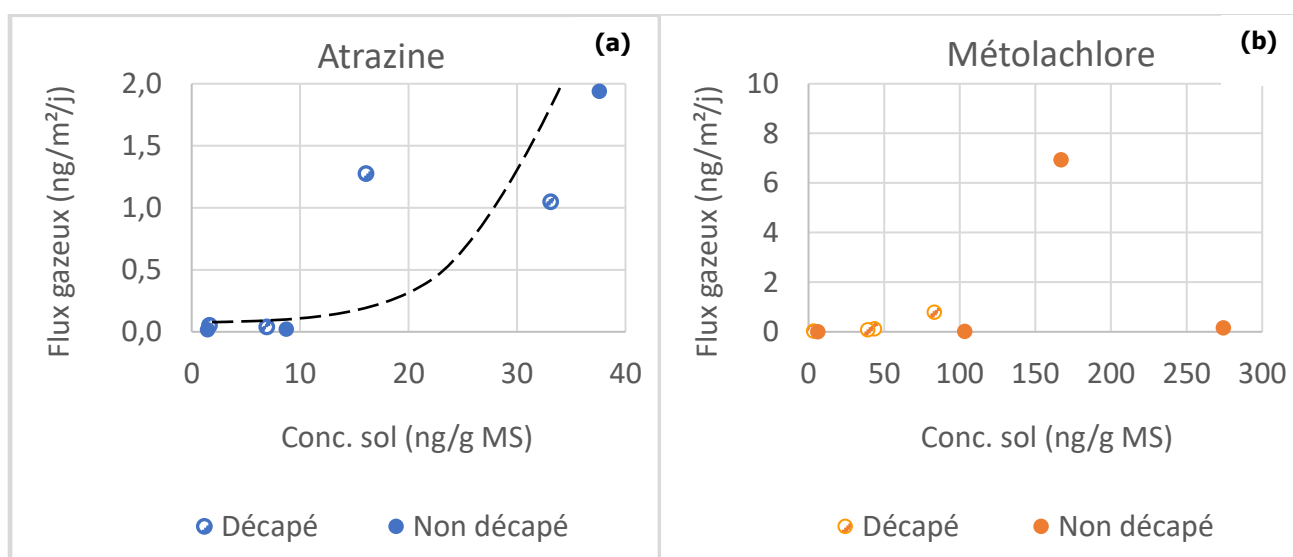


Figure 31. Flux d'atrazine **(a)** et de métolachlore **(b)** émis en phase gazeuse en fonction de leur concentration respective dans les sols. MS : matière sèche.

La **figure 31 a** montre une tendance pour les flux gazeux d'atrazine émis à augmenter lorsque la concentration en atrazine dans le sol augmente, indépendamment du fait que sol soit décapé ou non. L'extrapolation de la courbe tracée indique qu'une concentration seuil en atrazine à environ 20 ng/g de sol, serait nécessaire à l'obtention d'une émission gazeuse significative ($> 1,0 \text{ ng/m}^2/\text{j}$). Cette tendance n'est pas observée pour le métolachlore, avec des émissions stables à une exception près, quel que soit la concentration dans le sol (**figure 31 b**).

e) Influence de l'humidité du sol sur les émissions

Puisque les flux gazeux émis de pesticides sont maximaux en été (**figure 30**) et que la température de l'air extérieur n'est pas un facteur prépondérant (**figure 29**), il est important d'examiner l'influence du taux d'humidité du sol sur les émissions. Il est attendu qu'un sol sec favorisera les émissions gazeuses et particulaires contrairement à un sol humide.

Dans un premier temps, des profils d'humidité (% en volume, sonde TDR 100) ont été réalisées en proximité immédiate des chambres à flux au niveau de l'horizon de surface 0-2 cm et des horizons plus profonds à 7 cm, 12 et 20 cm. Les mesures d'humidité effectuées périodiquement entre les sites Nord et Sud pour une même profondeur, ont permis d'affirmer que l'humidité du sol de Chautagne est homogène quelque soit la zone étudiée. La **figure 32** montre que quelle que soit la saison, l'humidité du sol croît avec la profondeur. Au-delà de 20 cm de profondeur, l'humidité du sol est à son maximum, bien que la nappe soit située à environ 70 cm et 55 cm de profondeur en été et automne respectivement (**annexe 2, Météo CEN**). La forte porosité du sol constatée entre 20 et 80 cm (Porteret, 2018), permet à la nappe d'exercer une forte influence sur l'humidité relative du sol de surface, qui demeure donc élevée en été comme en automne.

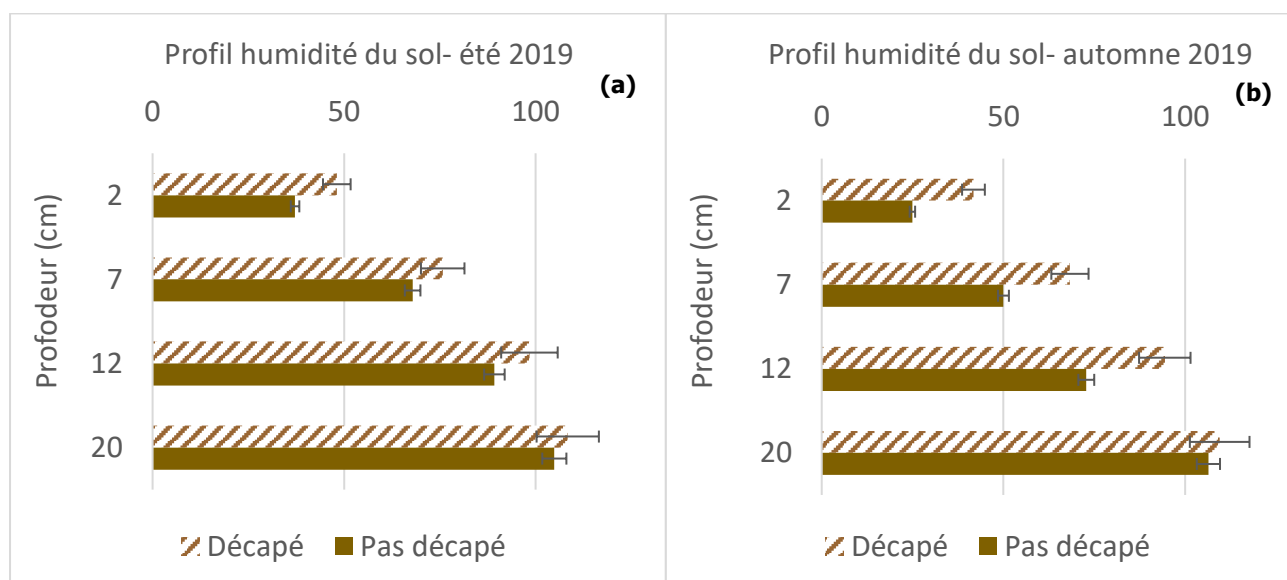


Figure 32. Evolution de l'humidité relative du sol en fonction de la saison (a) en été et (b) en automne, de la profondeur et du décapage en 2019.

En période estivale et automnale, l'humidité moyenne de l'horizon de surface (0-2 cm) est plus élevée en zone décapée que non décapée. L'influence du décapage sur l'humidité relative se fait ressentir jusqu'à une profondeur de 12 cm. A partir de 20 cm, il n'existe plus de différence significative d'humidité induite par le décapage.

Dans un deuxième temps, l'évolution des flux de pesticides émis en phase gazeuse en fonction de l'humidité du sol (0-2 cm), a été examinée en fonction de la nature décapée ou non de la zone (**figure 33**).

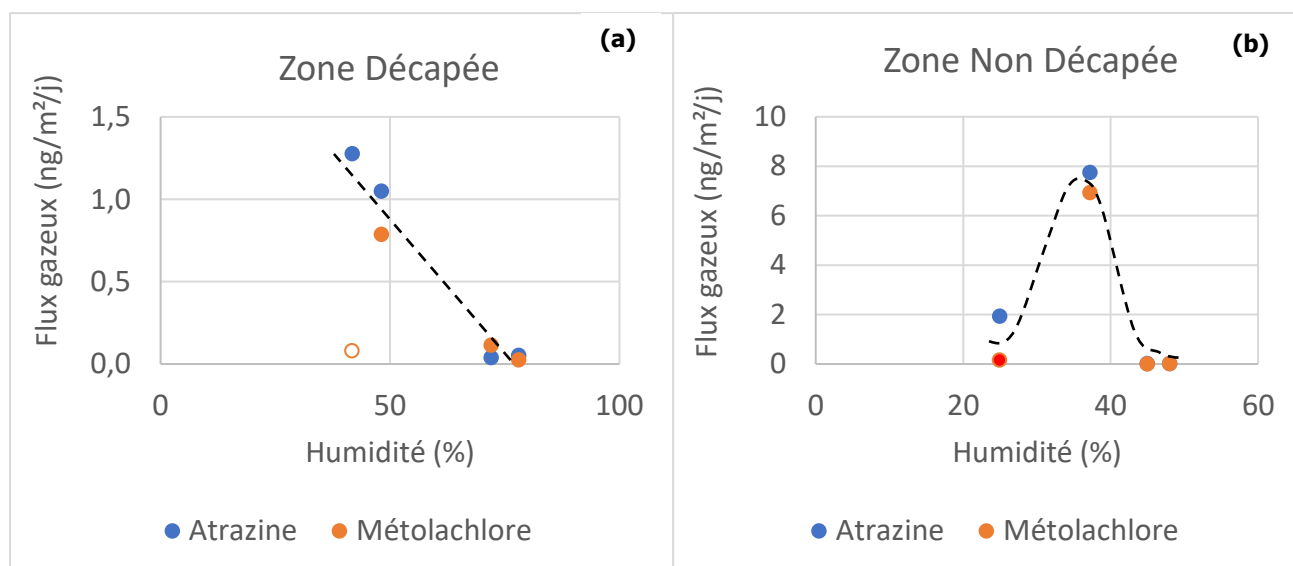


Figure 33. Influence de l'humidité du sol de surface (0-2 cm) sur les flux de pesticides émis dans l'atmosphère à partir de **(a)** la zone décapée et **(b)** non décapée.

En zone décapée, les flux d'atrazine et de métolachlore émis dans l'atmosphère sont à une exception près, inversement corrélés à l'humidité du sol (**figure 33 a**). En zone non décapée, une humidité optimum du sol apparaît à 35%, qui semble favoriser les émissions gazeuses des deux pesticides (**figure 33 b**).

Les résultats montrent que :

- L'influence du décapage du sol sur les émissions gazeuses est avérée en 2018 en été et automne. Le décapage initial du sol en 2018 augmente les émissions gazeuses d'un facteur 2,4 par rapport au sol non décapé pour l'atrazine et d'un facteur 5,1 en moyenne pour le métolachlore.
- Les flux des deux pesticides émis sont relativement faibles en 2018, variant de 0,03 et 0,11 ng/m²/j pour.
- Un an après l'opération de décapage, les émissions deviennent significativement plus importantes en zone non décapée qu'en zone décapée : maximum à 7,8 et 6,9 ng/m²/j

en été 2019 pour l'atrazine et le métolachlore respectivement, contre 1,9 et 0,2 ng/m²/j en automne 2019.

Ce phénomène est attribuable à un évènement extérieur survenu entre les deux campagnes de 2018 et 2019, la submersion du site suite à une crue du Rhône.

- Les émissions de pesticides à l'état gazeux sont plus fortes en été qu'en automne, mais ne dépendent pas directement de la température.
 - o Les flux d'atrazine volatilisés tendent à augmenter avec la concentration en atrazine dans le sol. L'influence du décapage sur les émissions traduirait alors un effet de concentration en atrazine dans le sol.
 - o Le métolachlore se comporte différemment de l'atrazine avec des émissions gazeuses indépendantes de sa concentration dans le sol.
- En zone décapée les émissions gazeuses d'atrazine et métolachlore augmentent lorsque l'humidité du sol de surface (0-2 cm) devient inférieure à 50%. En zone non décapée, les émissions semblent dépendre d'un optimum d'humidité du sol à 35%.

f) Influence de la végétation sur les émissions

Terminologie :

- **Volatilisation ou évaporation** : phénomène physique, assurant le passage de l'eau de l'état liquide à l'état gazeux sans ébullition. Peut se produire après désorption d'une phase solide.
- **Transpiration** : processus par lequel les plantes évacuent l'eau absorbée par le système racinaire, sous forme de vapeur d'eau via les stomates des feuilles, les tiges et les fleurs. Ce phénomène assure la montée de la sève au sein de la plante.
- **Evapotranspiration** : émission de vapeur d'eau provenant des processus d'évaporation du sol et de transpiration des plantes. Elle inclue la perte en eau due aux conditions climatiques, et celles provenant de l'évaporation de l'eau du sol.
- **Translocation** : transport de composés absorbés au niveau racinaire, jusqu'aux parties aériennes de la plante.

La littérature fait état depuis les années 1970 et 1990, de nombreuses études sur les processus de remobilisation des pesticides en direction de l'atmosphère par volatilisation à partir des plantes (Spencer et al. **1973** ; Harper et al. **1983** ; Grass et al. **1984** ; Van den Berg et al. **1999**). Ce phénomène s'avère plus important que la volatilisation directe à partir du sol (Bedos et al. **2002**). Pour la plupart, il s'agit essentiellement de travaux effectués après épandage et dans les périodes qui suivent. Le phénomène est favorisé par une surface d'échange des parties aériennes des plantes, supérieure à celle du sol, et lorsque les pesticides possèdent une faible capacité à s'adsorber sur les feuilles (Boehncke et al. **1990**, Rudel et al. **1997**). A ces processus, s'ajoute le phénomène de translocation des composés absorbés au niveau racinaire, qui sont transportés jusqu'aux parties aériennes via le processus général de transpiration des plantes. Sicbaldi et al. (**1997**) montrent que le rendement de la translocation peut être évalué au moyen d'un facteur de concentration du

flux de transpiration qui dépend lui-même de $\log(K_{ow})$, où K_{ow} est la constante de partition octanol-eau du composé étudié (cf **FC-Dynamot-Prévision partition Environnement.xlsx**). Les auteurs démontrent que le rendement est d'autant plus important que $\log K_{ow} > 3$, et que les composés se bioconcentrent dans les tissus organiques riches en lipides. L'atrazine a une valeur de $\log(K_{ow}) = 2,6$ et sera donc faiblement et moyennement absorbé par la partie racinaire des plantes, tandis que le métolachlore avec une valeur de $\log(K_{ow}) = 2,9$ le sera davantage et potentiellement soumis au processus de translocation.

Le suivi des concentrations en pesticides dans les plantes a montré que s'ils étaient présents au niveau racinaire : racine et rhizome, ils sont absents des parties aériennes : tige et feuille (**figure 12**). En conséquence la translocation des pesticides via la transpiration par la partie aérienne des plantes ne s'effectue pas.

Par ailleurs, puisque le tissu racinaire des plantes sélectionnées se développe jusqu'à une profondeur du sol d'environ 15 cm, et que les émissions de composés organiques mettent en jeu une épaisseur de sol de quelques centimètres par diffusion (Cotel et al., **2015**), la biodisponibilité des pesticides au niveau du sol rhizosphérique affecte-t-elle le processus de volatilisation ? Les flux de pesticides émis en phase gazeuse ont donc été examinés au regard des concentrations moyennes en pesticides stockés dans la partie racinaire des plantes (**figure 34 a et 34 b**).

En zone décapée, les émissions d'atrazine et de métolachlore apparaissent indépendantes des concentrations dans la partie racinaire. En zone non décapée, les plus fortes émissions gazeuses correspondent aux concentrations les plus faibles dans les parties racinaires.

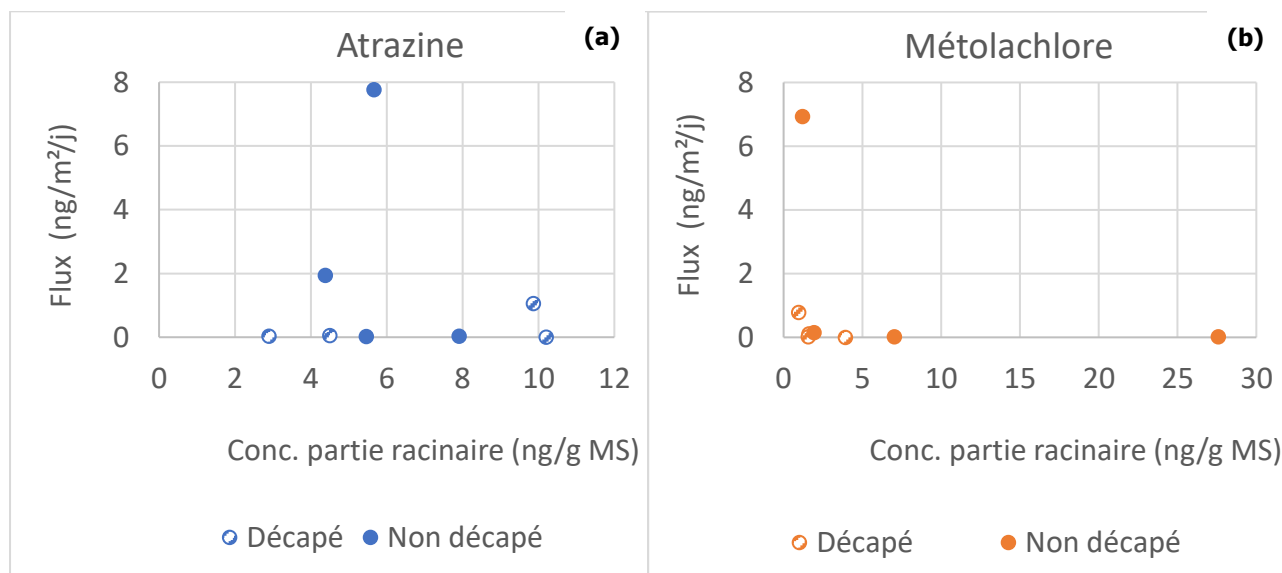


Figure 34. Emissions gazeuses d'atrazine **(a)** et de métolachlore **(b)** en fonction de la concentration en pesticides dans les parties racinaires.

Afin de confirmer qu'une meilleure volatilisation des pesticides s'accompagne d'une meilleure disponibilité des pesticides au niveau du sol et donc d'une plus faible absorption dans le compartiment racinaire, il serait nécessaire de mener des investigations complémentaires.

g) Influence du fonctionnement biologique du sol sur les émissions

L'étude statistique préalable ayant démontré que la glomaline n'était pas un indicateur de choix de l'évolution du milieu dans les conditions de l'étude au niveau de la végétation, l'utilisation de la respirométrie des micro-organismes comme indicateur de fonctionnement du sol a été étudié. La volatilisation des pesticides émis à l'état gazeux est reportée en fonction de la respirométrie associée (**figure 35**).

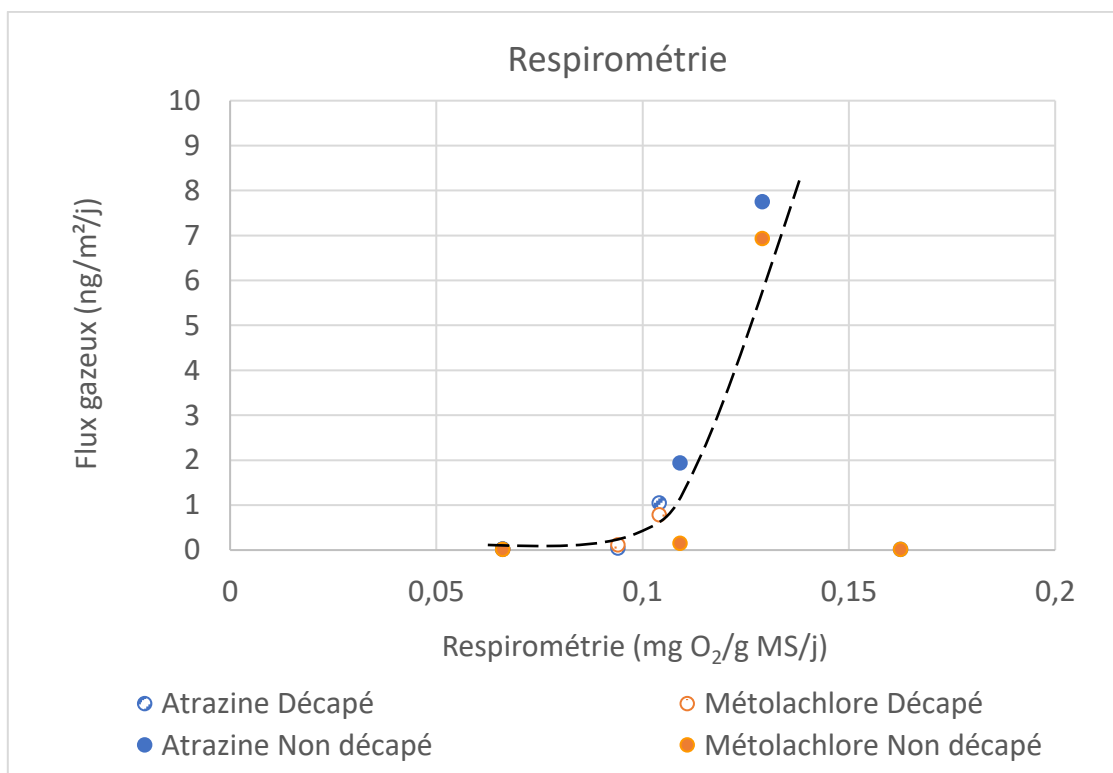


Figure 35. Emissions d'atrazine et de métolachlore gazeux en fonction de la respiration, en zone décapée et non décapée.

Sur la seule base de ces résultats, il est difficile de conclure sur un effet de la respirométrie puisque seuls deux données corroborent significativement le fait que les émissions les plus fortes correspondent à une respirométrie plus importante (**figure 35**). Néanmoins l'emploi de la respirométrie comme potentiel bioindicateur d'une bonne volatilisation des pesticides paraît délicat car la variation de concentration en O₂ se fait dans une gamme de concentration très restreinte.

Bilan :

- **Il n'y a pas de volatilisation de pesticides par la partie aérienne des plantes possible car il n'y pas de processus de translocation.**

- **L'utilisation de la respirométrie comme bioindicateur d'une bonne volatilisation des pesticides n'est pas strictement démontré. Les tendances qui se dégagent sont à prendre avec précaution.**

h) Analyse des sous-produits de dégradation à l'état gazeux

Aucun sous-produit de dégradation n'est observé en phase gazeuse. Ceci peut s'expliquer par le fait que les processus biotique ou abiotique conduisent en milieu oxygéné à des sous-produits primaires hydroxylés, des dérivés sulfonés, des produits secondaires carbonylés puis carboxyliques, qui pour la plupart seront plus solubles en phase aqueuse et donc moins volatils que les molécules parentes.

5.1.1.2. Emissions en phase particulaire

Les pesticides ne sont pas retrouvés dans la phase particulaire émise par le sol en zone décapée ou non décapée. Les niveaux de concentrations sont inférieurs aux limites de quantification. Le processus de transfert par voie particulaire est donc à négliger par rapport à la phase gazeuse. Le fort taux d'humidité en surface du sol (0-2 cm) entre 25 et 48% ne favorise pas l'envol de particules de sol par érosion éolienne.

5.1.1.3. Bilan sur les émissions en phases gazeuse et particulaire :

- Il est démontré que l'atrazine et le métolachlore se volatilisent en phase gazeuse à partir du sol de l'ancienne parcelle agricole de Chautagne.
- La volatilisation des pesticides en phase particulaire, érosion éolienne du sol, n'intervient pas.
- Les flux gazeux moyens de pesticides émis en phase gaz sont très faibles au regard de la littérature, même si une forte augmentation est enregistrée de 2018 à 2019 : moyenne de 0,04 ng/m²/j en 2018 contre 2,50 ng/m²/j en 2019.
- Les flux de pesticides émis sont maximaux en été, à 7,4 ng/m²/j en zone non décapée et 0,9 ng/m²/j en zone décapée. Il n'existe à l'heure actuelle aucune valeur réglementaire française ou européenne relative à ces contaminants dans l'atmosphère (ANSES, 2013).
- Les flux de pesticides émis dans l'atmosphère sont plus importants en été qu'en automne :
 - o La température n'influence pas directement les émissions gazeuses.
 - o Le taux d'humidité du sol de surface (0-2 cm) est prépondérant dans le processus d'émission gazeuse.
 - o En zone décapée, les émissions sont maxima lorsque l'humidité du sol est inférieure à 50%.

- En zone non décapée, il existe une humidité optimum du sol à 35% favorisant les émissions.
- Influence du décapage sur les émissions gazeuses :
 - Le décapage du sol n'est pas le facteur déterminant des émissions gazeuses d'atrazine et de métolachlore.
 - Les émissions d'atrazine dépendent du niveau de concentration en pesticide dans le sol (atrazine), avec une valeur seuil de 20 ng/g de sol, au-delà de laquelle les émissions augmentent.
 - Les émissions de métolachlore sont indépendantes de la concentration en pesticide dans le sol.
- Le processus de translocation des pesticides par la partie aérienne des plantes n'entre pas en jeu, pour les plantes (Angiospermes mono et dicotylédones).
- Utilisation de la respirométrie comme bioindicateur vis-à-vis des émissions gazeuses du sol : une tendance qui nécessitera d'être confirmée. Une plus forte respirométrie semble favoriser de plus fortes émissions de pesticides. La faible gamme d'évolution de concentration en O₂ mesurée rendra difficile l'utilisation de cet indicateur.

5.1.1.4. Emissions par volatilisation à partir du sol

Le phénomène d'évapotranspiration concerne l'eau transférée par le sol et les plantes vers l'atmosphère. C'est un processus complexe, influencé par de nombreux paramètres dont principalement la température, le vent, le rayonnement solaire, et l'humidité du sol et de l'air. Comme vu précédemment, la translocation des pesticides au niveau des mono- et dicotylédones ne se fait pas sur le site de Chautagne. L'évapotranspiration relative aux pesticides se réduit donc au seul processus de volatilisation (ou évaporation) à partir du sol.

a) Flux d'eau évaporée

Afin de rendre compte de l'importance du phénomène d'évaporation de l'eau dans le fonctionnement de la zone humide de Chautagne, les flux moyens d'eaux évaporées par jour ont été mesurés lors des saisons étudiées en 2018 et 2019. Les données reportées sur la **figure 36** représentent une moyenne des cumuls d'évaporation hebdomadaires issus de l'ensemble des exclos Nord, Sud et Témoin, exprimés en flux surfacique journalier (mL d'eau/m²/j). Les températures hebdomadaires moyennes jour/nuit (max. /min.) sous abri et à l'intérieur de la chambre à flux sont également reportées sur la même **figure 36**. Ces dernières sont environ 5 °C plus élevées que les températures prises sous abri (tente).

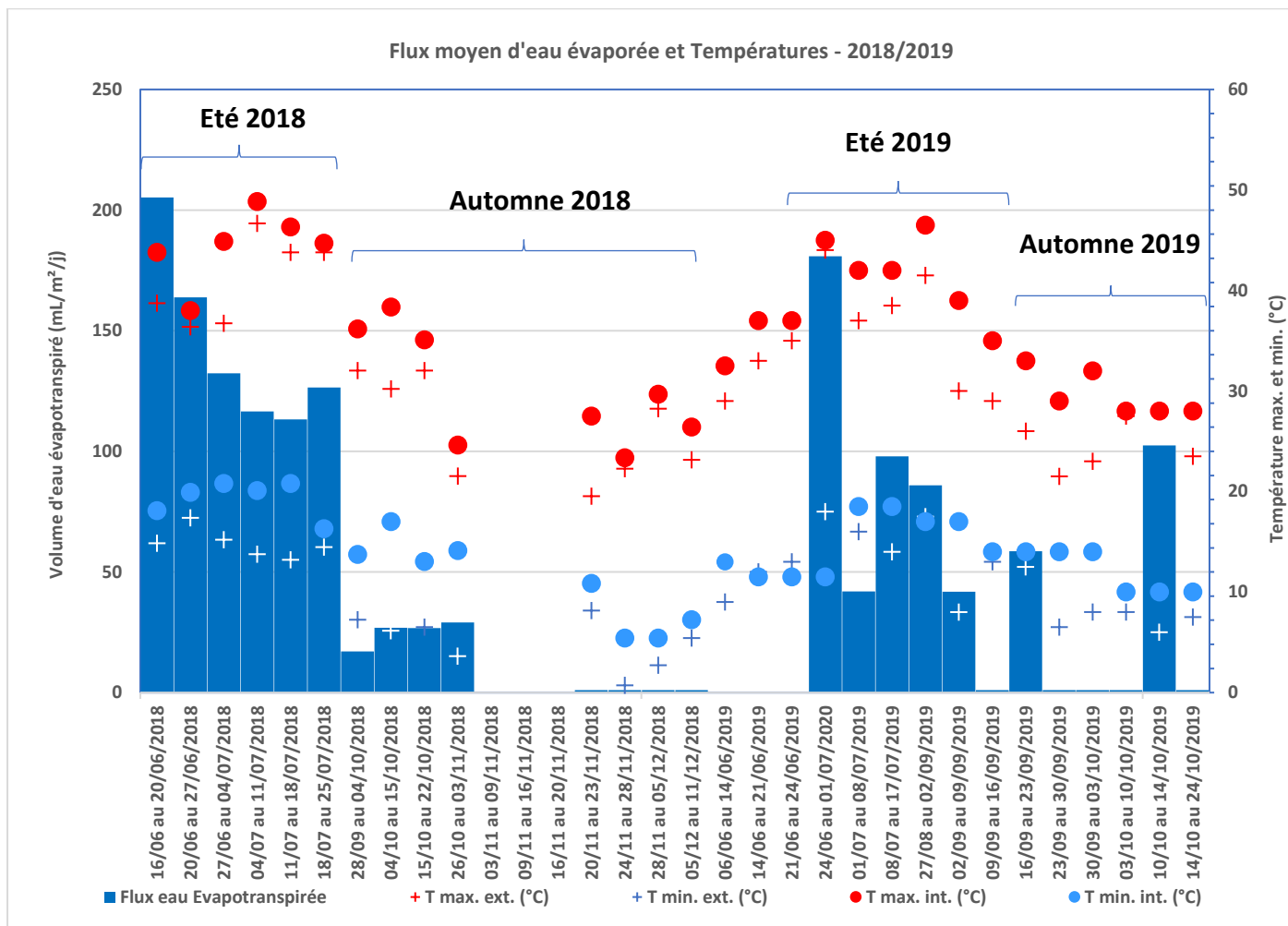


Figure 36. Flux hebdomadaire moyen des évaporations collectées en 2018 et 2019. Températures extérieures (ext.) maximum et minimum (jour/nuit) enregistrées sous abri (tente), et, températures prises à l'intérieur (int.) de la chambre à flux.

Les flux d'eaux évaporées apparaissent d'autant plus élevés que les températures sont élevées. Cependant, bien que l'été 2019 ait été aussi chaud que l'été 2018, le flux d'eau évaporée moyen est moindre en 2019 (90 mL/m²/j) qu'en 2018 (143 mL/m²/j). En plus des relevés de température, les cumuls de précipitations sur site ont été enregistrés, avec 515 mm d'eau en juillet 2019, pour 650 mm d'eau en juillet 2018 (**Annexe 1**). Par ailleurs, puisque l'été est la saison où la nappe est au plus bas (83 cm en juillet 2018 et 76 cm en juillet 2019), son influence sur l'humidité relative du sol de surface est la plus faible. L'évaporation ne nécessite pas que la nappe soit proche de la surface du sol, c'est bien la conjugaison de fortes températures avec des précipitations avec qui gouvernent le processus d'évaporation. L'écart de hauteur de nappe entre automne et été, représente pour certains auteurs le stock d'eau contenu dans le sol, potentiellement évaporable (Aussenac et Bouangeat, **1980**).

En automne, une baisse significative de l'évaporation est enregistrée faisant suite à une baisse des températures et une augmentation des précipitations (855 mm d'eau à la mi-

octobre 2018 et 2019). Un arrêt du processus apparaît en fin d'automne après la mi-octobre en 2018 et 2019 (**figure 36**).

Les flux d'eaux moyens évaporées recueillies en automne 2019 sont quasi équivalents à ceux de l'automne 2018 (**figure 37**). Cela est en accord avec des températures et un cumul de précipitation équivalents à la mi-octobre de 855 mm en 2018 et 2019.

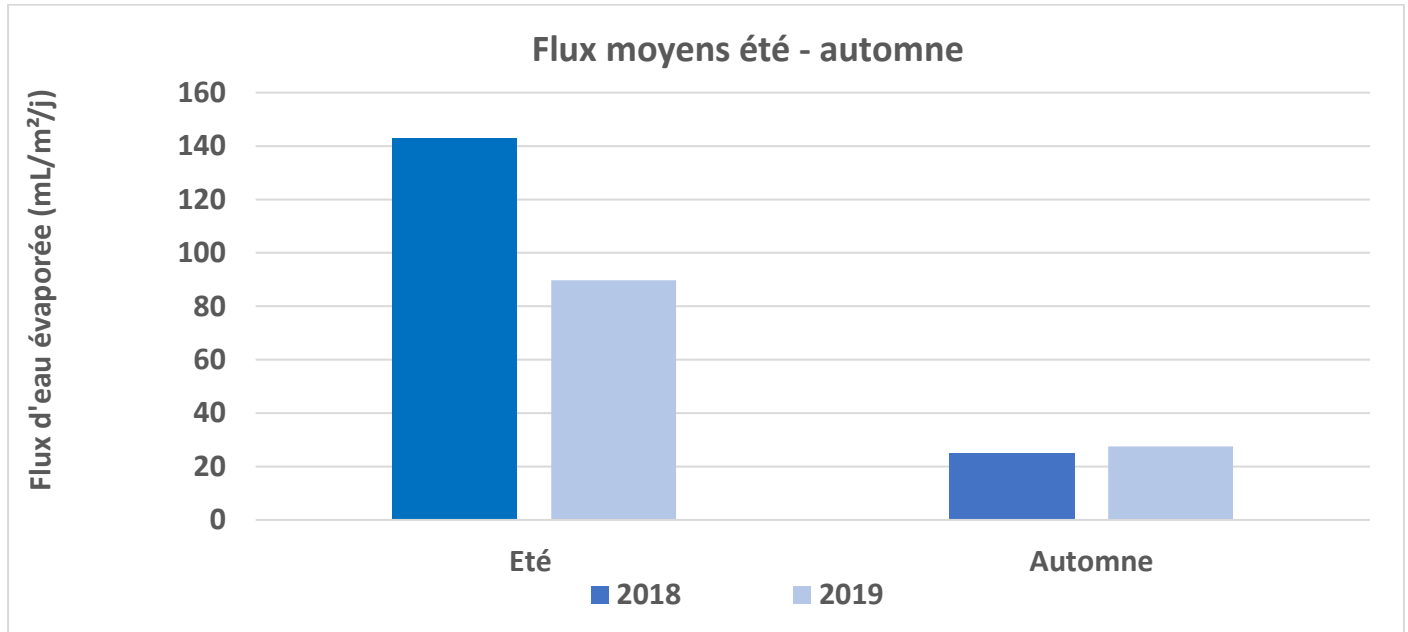


Figure 37. Comparaison de l'évaporation entre la période estivale et automnale, sur 2018 et 2019.

La **figure 38** permet de visualiser les conditions optimales d'évaporation sur le site de Chautagne, c'est-à-dire pour de fortes températures et de fortes précipitations.

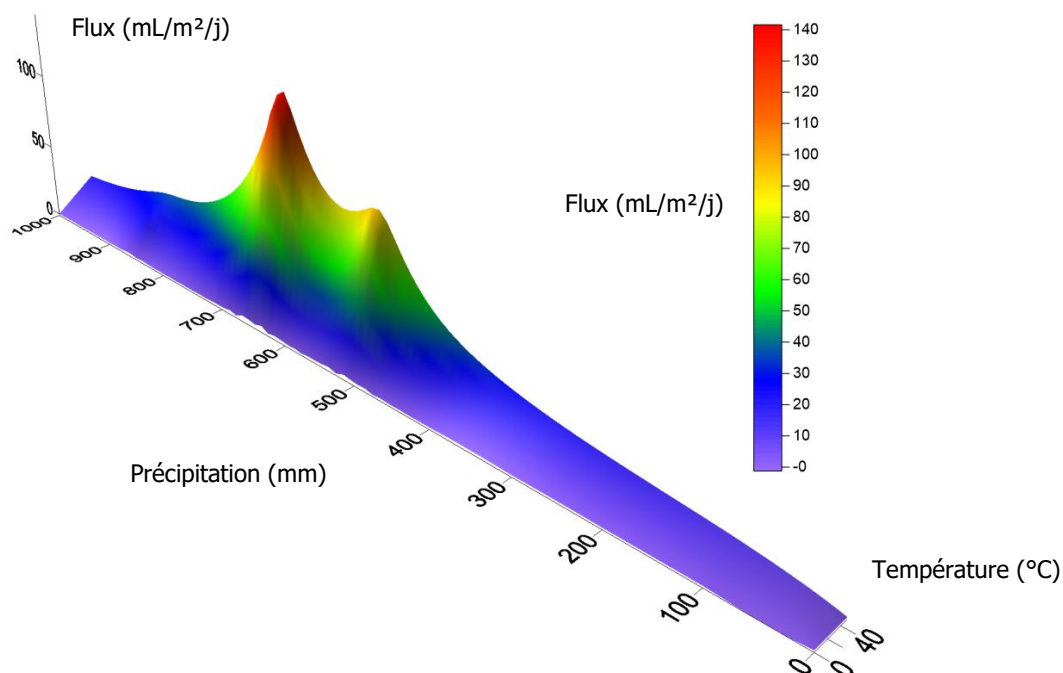


Figure 38. Flux d'évaporation en lien avec les niveaux de précipitation et de températures sur site, périodes estivale et automnale de 2018 et 2019 (interpolation par krigeage sur Surfer®).

L'influence du décapage du sol sur les flux d'eaux évaporées, en particulier pour la période estivale, montre que ces derniers sont plus importants en zone décapée qu'en zone non décapée (**figure 39**). L'écart de flux s'accroît en faveur de la zone décapée de 2018 (22%) à 2019 (62%).

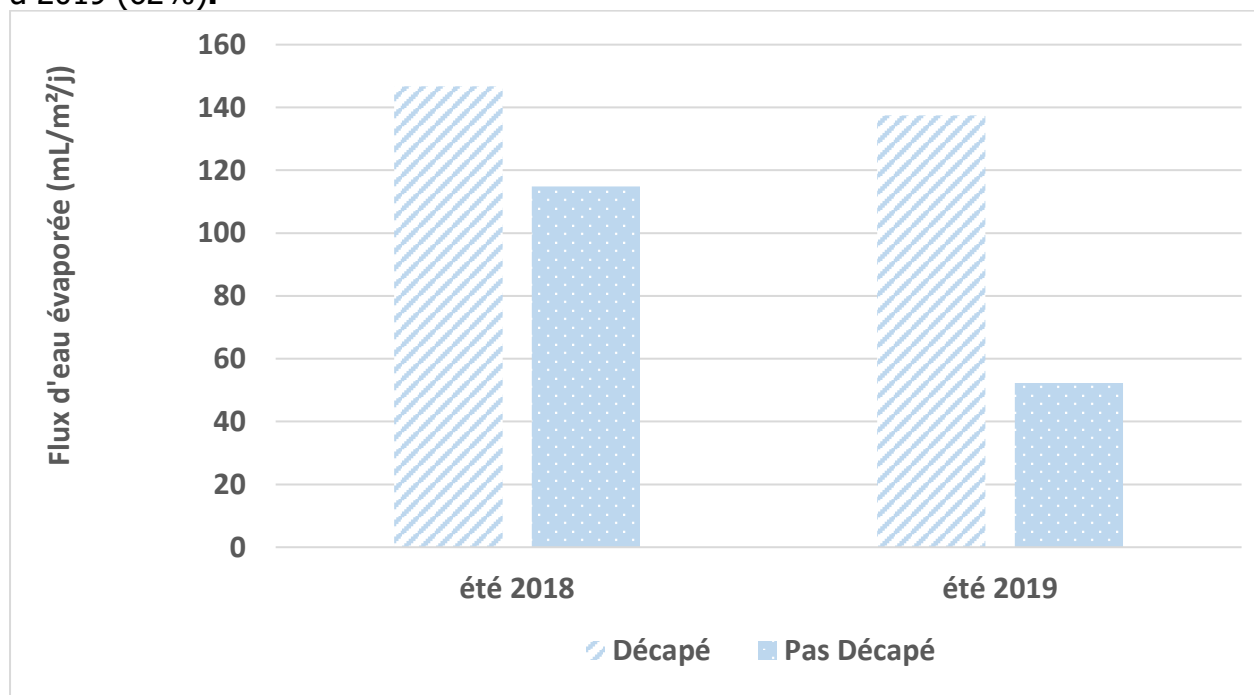


Figure 39. Effet du décapage sur les flux d'eaux évaporées depuis les sols en été 2018 et 2019.

Il est à noter que les flux d'évaporation mesurés en zone décapée lors de la première campagne d'été 2018, ont été établis à partir d'un sol nu. Pour l'ensemble des campagnes suivantes, les sols en zone décapée et *a fortiori* en zone non décapée, étaient tous revégétalisés. Entre 2018 et 2019, la revégétalisation de la zone décapée n'entraîne cependant pas de modification significative de l'évaporation. Sur la zone non décapée, la forte diminution d'évaporation entre 2018 et 2019, est liée aux plus faibles précipitations reçues au sol. La végétation ne semble pas le principal régulateur du processus d'évaporation.

Conclusions :

- **L'évaporation de l'eau est un processus majeur en période estivale sur le site de Chautagne, lorsqu'il s'accompagne d'un haut niveau de précipitation et de haute température.**
- **Les eaux de précipitations impactant l'horizon de surface du sol constituent le premier réservoir d'eau susceptible de s'évaporer.**
- **Le décapage du sol participe à augmenter de manière significative l'évaporation de l'eau, de 22% en 2018, à 62% en 2019.**
- **La couverture végétale des zones ne semble pas impacter l'évaporation.**

b) Flux de pesticides volatilisés

L'analyse de la composition des eaux d'évaporation confirme l'importance du processus se déroulant à l'interface sol/atmosphère. La campagne de 2018 avait démontré la présence dans les eaux évaporées d'atrazine, de métolachlore et d'autres composés : l'alachlore, la simazine et dans une moindre mesure de métribuzine (**figure 40**). Les mêmes composés sont retrouvés lors de la campagne de 2019, avec la détection et la quantification supplémentaire d'un des sous-produits de dégradation du métolachlore, l'ESA (acide métolachlore éthane sulfonique). L'ESA et l'alachlore sont quantifiés avec des valeurs de flux à l'émission dépassant ponctuellement ceux du métolachlore et de l'atrazine, les deux pesticides ciblés dans l'étude. Aucun sous-produit de dégradation de l'atrazine n'est présent dans les eaux d'évaporation.

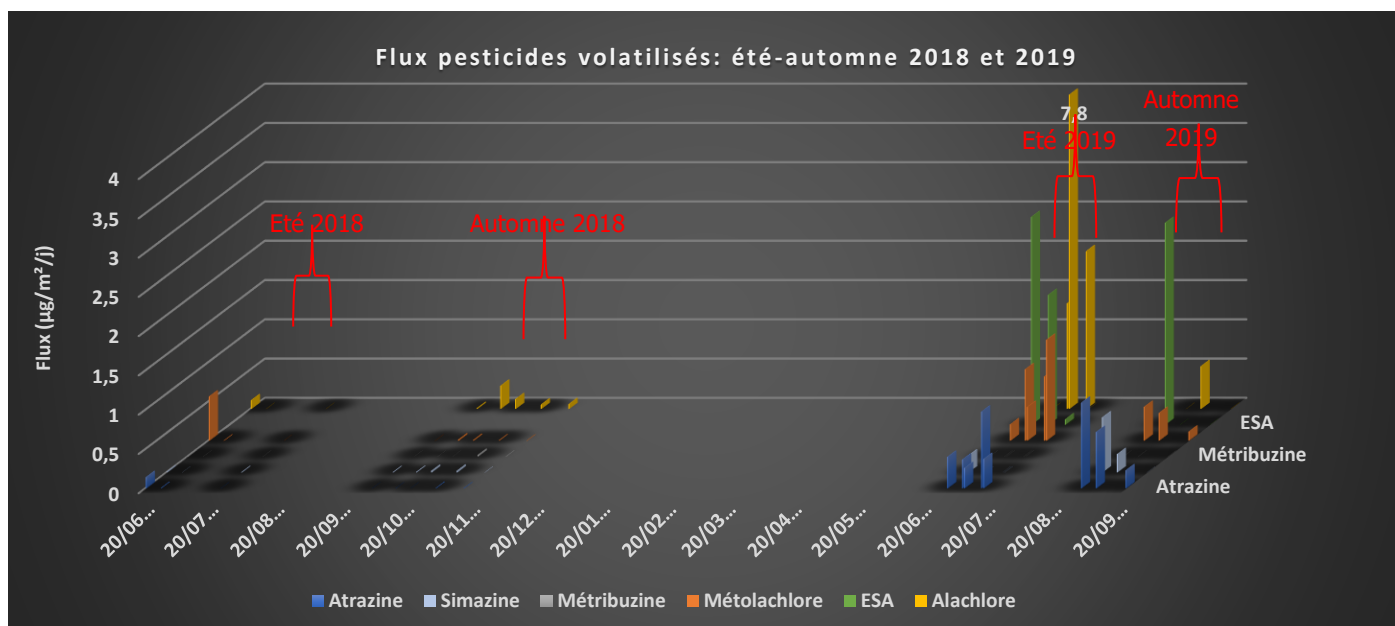


Figure 40. Panorama saisonnier 2018-2019 des pesticides émis dans l'atmosphère par évaporation, zones décapée et non décapée confondues.

Une augmentation significative de la volatilisation des pesticides apparaît en 2019. Les niveaux de flux sont de l'ordre du $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ alors qu'ils étaient exprimés en $\text{ng}/\text{m}^2/\text{j}$ pour les émissions s'effectuant par voie gazeuse.

Les concentrations en pesticides émis dans les eaux évaporées augmentent de 2018 à 2019, d'autant plus que les flux d'eau évaporées sont plus faibles lors de l'été 2019 comparé à 2018, et, équivalents en automne en 2018 et 2019 (**figure 39**). Cette augmentation coïncide avec une forte augmentation des niveaux de concentrations en pesticides dans les eaux des drains et de la nappe entre 2018 et 2019 (**cf § 5.2.3.**). Seule une modification du fonctionnement du site à grande échelle, telle que la submersion des terres à la fin de l'automne 2018, pourrait expliquer ces variations de concentrations entre la première campagne de 2018 et celle de 2019. L'inondation suivie du retrait des eaux aurait contribué à de nouveaux apports en pesticides à la fois à la surface du sol, dans l'eau des drains, la nappe et par conséquent les eaux évaporées.

d) Influence du décapage sur les flux de pesticides volatilisés

La **figure 42** montre l'évolution des flux d'atrazine et de métolachlore volatilisés en zone décapée et non décapée sur 2018 et 2019.

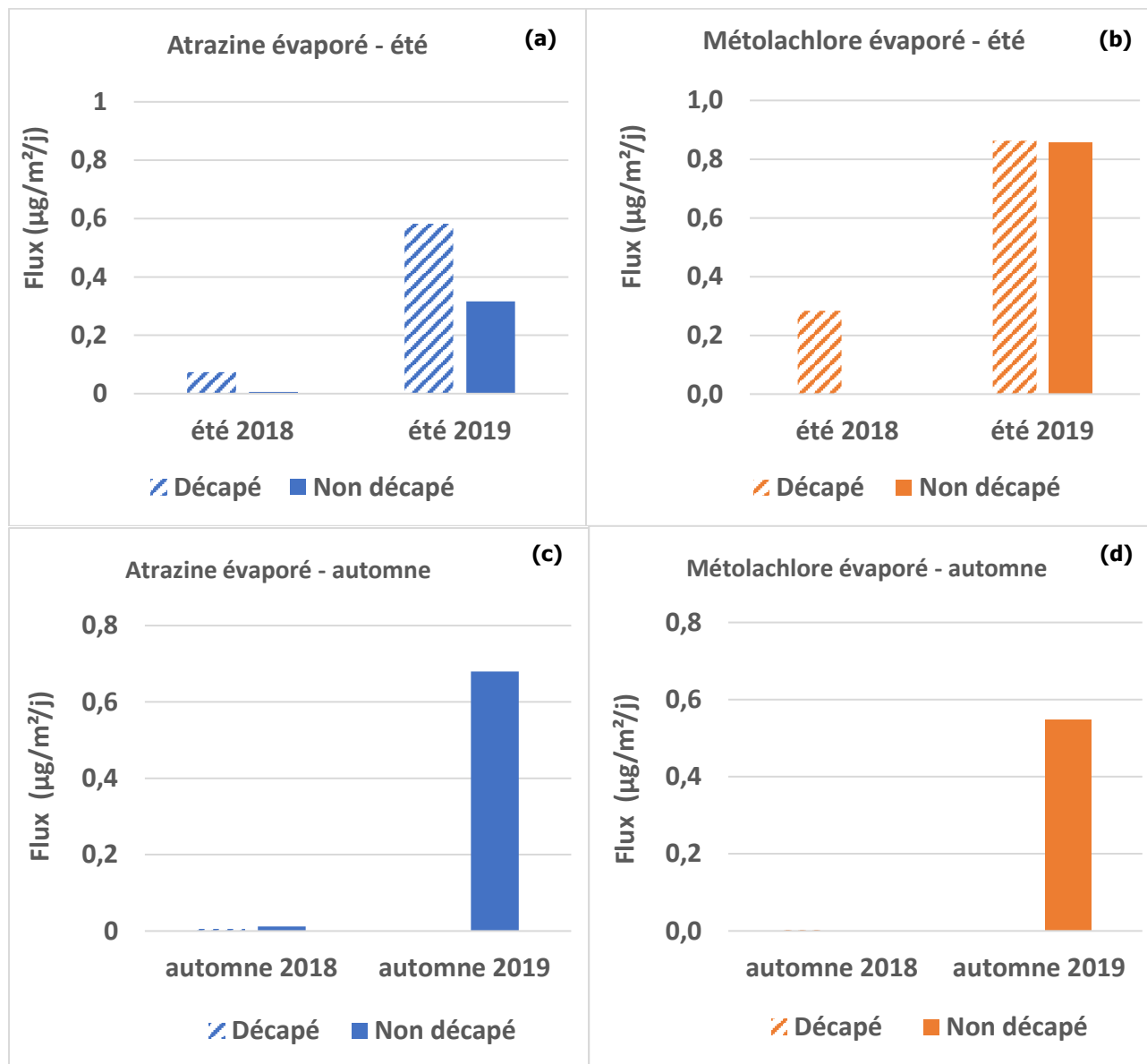


Figure 42. Emissions **(a)** d'atrazine et **(b)** de métolachlore en été 2018 et 2019 ; **(c-d)** en automne 2018 et 2019 respectivement, pour les zones décapées et non décapées.

Lors de l'été 2018, juste après l'opération de décapage, les émissions des deux pesticides sont significativement plus importantes en zone décapée qu'en zone non décapée. C'est encore le cas en 2019 uniquement pour l'atrazine en été, tandis que les émissions de métolachlore deviennent équivalentes entre zone décapée et non décapée en été (**figure 42 a, b**). L'apport en pesticides sur le site via la submersion de fin 2018, permet d'expliquer la hausse globale des émissions en 2019. La remobilisation des pesticides vers l'atmosphère est d'autant plus favorisée que les composés sont nouvellement déposés au sol et/ou présents

dans la solution du sol. Cette disponibilité est d'autant plus importante que les quantités d'eau évaporées sont plus faibles en 2019 qu'en 2018. L'interaction pesticides - matière organique du sol semble encore faible ou réversible 6 mois après la submersion.

En automne 2018, les flux d'atrazine et de métolachlore volatilisés sont faibles. Ils varient de 3 à 12 ng/m²/j (**figure 42 c, d**), du même ordre de grandeur que les flux émis en phase gazeuse (**figure 30**). Si le décapage ne favorise pas en automne les émissions d'atrazine contrairement à l'été, il favorise celles du métolachlore. Cependant les niveaux de concentrations sont trop faibles pour être significatifs. En automne 2019, les flux augmentent fortement en zone non décapée, comme observé pour les émissions gazeuses, et ne sont pas quantifiables en zone décapée. Cette absence d'émission en zone décapée est difficilement interprétable, les résultats expérimentaux semblent correspondre à des épisodes climatiques plus ou moins favorables en termes de température et humidité lors de la période de mesure, plutôt qu'à un phénomène établi.

L'effet du décapage sur la volatilisation des pesticides apparait complexe et semble dépendre d'autres paramètres, comme observé précédemment avec les émissions gazeuses.

e) Influence du stock de pesticides dans les sols sur la volatilisation

Les concentrations d'atrazine et de métolachlore retrouvées dans les sols sont l'essentiel, plus importantes en zone non décapée que décapée (**tableau 7**), là où les émissions de pesticides par évaporation sont les moins fortes en été et les plus fortes en automne 2019. Afin de différencier l'effet du décapage d'un effet de concentration au niveau du sol, les flux de pesticides évaporés en 2018 et 2019 sont reportés en fonction du stock de pesticides disponibles dans les sols rhizosphériques correspondants (**figure 43**).

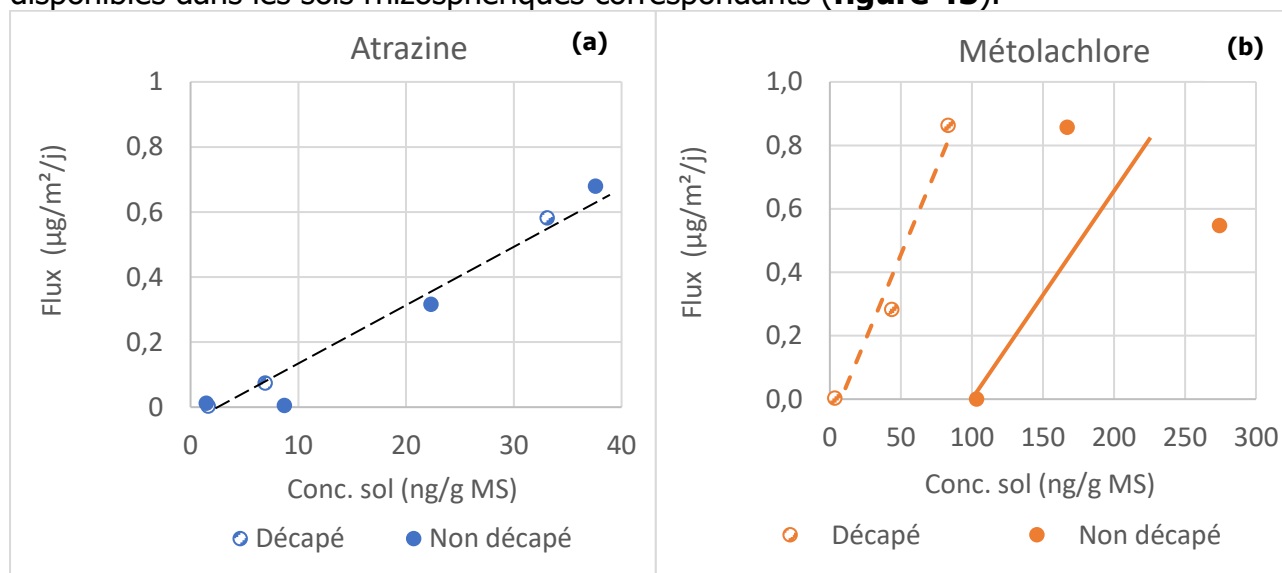


Figure 43. Emissions **(a)** d'atrazine et **(b)** de métolachlore en 2018 et 2019 pour les zones décapées et non décapées, en fonction de la concentration en pesticides dans les sols.

L'évolution des émissions d'atrazine (**figure 43 a**), toutes saisons et années confondues, en zone décapée ou non, sont liées au stock d'atrazine présent dans le sol ($R^2 = 0,9683$). Pour

le métolachlore, les émissions tendent également à augmenter en fonction du stock dans le sol, de façon différenciée selon la zone décapée ou non décapée (**figure 43 b**).

f) Influence de l'humidité du sol sur la volatilisation des pesticides

L'évolution des flux d'atrazine évaporés en fonction de l'humidité du sol confirme, à une exception près, un fonctionnement similaire que la zone soit décapée ou non (**figure 44 a**). Au-delà d'une valeur seuil d'environ 60% d'humidité du sol, les émissions deviennent significatives.

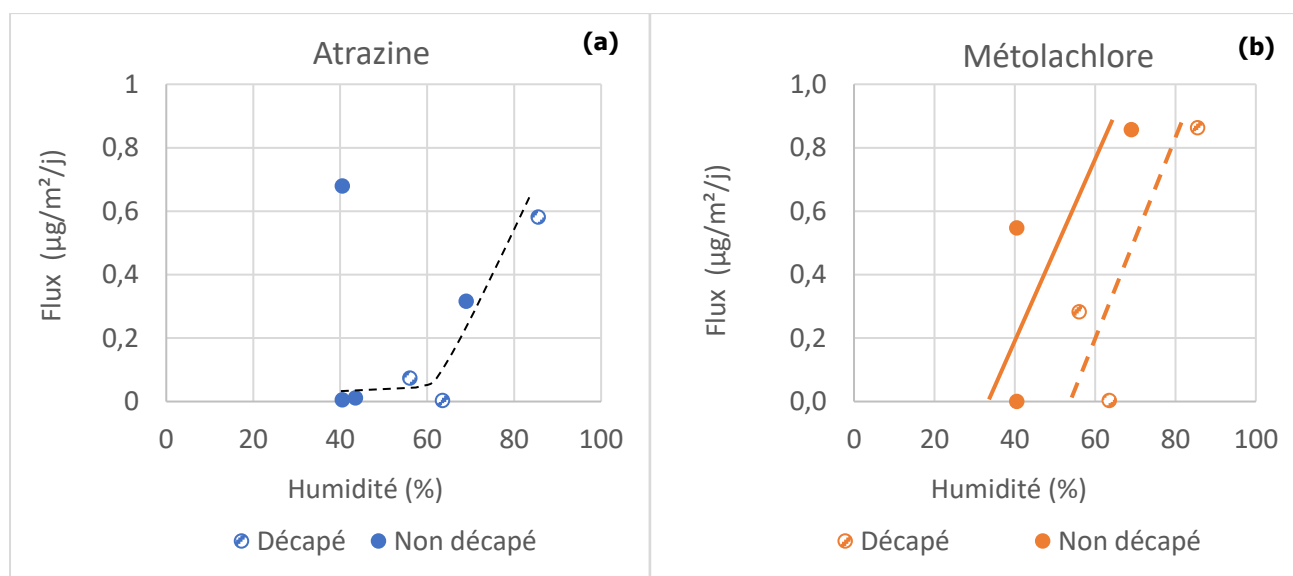


Figure 44. Influence de l'humidité du sol (0-2 cm) sur les flux de pesticides évaporés dans l'atmosphère, (a) d'atrazine et (b) de métolachlore.

De manière similaire, l'évaporation du métolachlore augmente pour une humidité seuil entre 30 et 50% environ, pour un sol non décapé ou décapé respectivement (**figure 44 b**).

Bilan :

La volatilisation de l'atrazine et du métolachlore ne dépend pas du décapage de surface du sol, mais du stock de pesticides disponible au niveau de la rhizosphère et de l'humidité de l'horizon de surface.

- **Au niveau du stock de pesticides dans le sol :**
 - **Atrazine :** il existe une forte corrélation entre émission et concentration dans le sol, indépendamment de la nature décapée ou non du sol.
 - **Métolachlore :** l'évaporation semble corrélée à la concentration en métolachlore dans le sol en zone décapée et non décapée.

En zone non décapée, les émissions démarrent au-delà d'une concentration seuil dans le sol de 100 ng/g MS.

- **L'humidité influence également fortement l'évaporation. Des valeurs seuils permettent d'expliquer le déclenchement ou non du processus :**
 - **Atrazine : un seuil d'humidité de 60% nécessaire pour initier l'évaporation.**
 - **Métolachlore : seuil d'humidité nécessaire de 30% à 50% selon que le sol n'est pas ou est décapé respectivement.**

g) Influence de la végétation sur l'évaporation des pesticides

Comme indiqué précédemment, l'émission de pesticides par translocation au niveau de la partie aérienne des plantes ne peut pas être envisagée puisqu'aucune trace de pesticides n'est retrouvée aussi bien dans les tiges que dans les feuilles. Lors de l'étude des émissions gazeuses, la tendance observée était que les émissions sont maximales lorsque l'absorption des pesticides par les parties souterraines (rhizomes et racines) des plantes est minimum. Cette tendance est elle aussi observée pour les émissions par évaporation de l'eau présente à la surface du sol ?

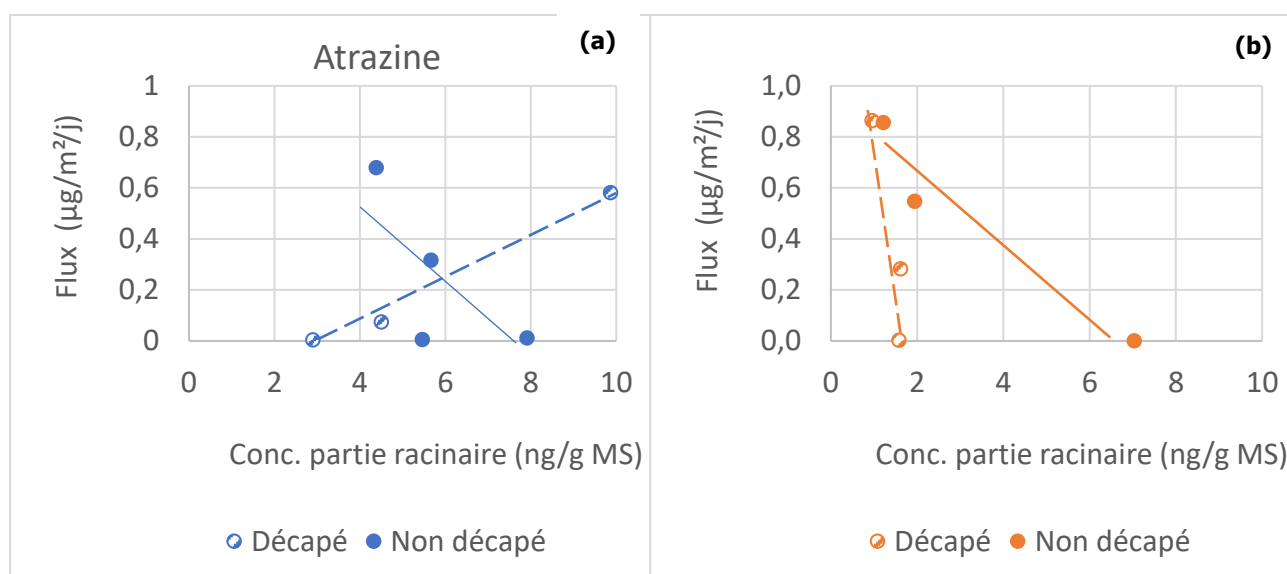


Figure 45. Flux d'atrazine **(a)** et de métolachlore **(b)** émis par évaporation en fonction des concentrations moyennes en pesticides retrouvées dans les parties souterraines des plantes.

A une exception près, les émissions augmentent lorsque les pesticides sont peu absorbés par les racines/rhizomes (**figure 45**). Cette observation est valable pour l'atrazine en zone non décapée uniquement (**figure 45 a**), et pour le métolachlore en zone décapée ou non (**figure 45 b**). En zone décapée, l'évaporation de l'atrazine est plus importante lorsque la concentration dans la partie racinaire augmente. Ce phénomène reste difficile à interpréter.

Ces résultats suggèrent que les émissions de pesticides par volatilisation sont maximales lorsque les composés restent mobilisables à partir de la solution du sol. Ce processus est en cohérence avec la tendance enregistrée pour les émissions gazeuses.

h) Influence du fonctionnement biologique du sol sur l'évaporation des pesticides

l'évolution des émissions de pesticides par évaporation en fonction de la respirométrie a été étudiée. (**figure 46**).

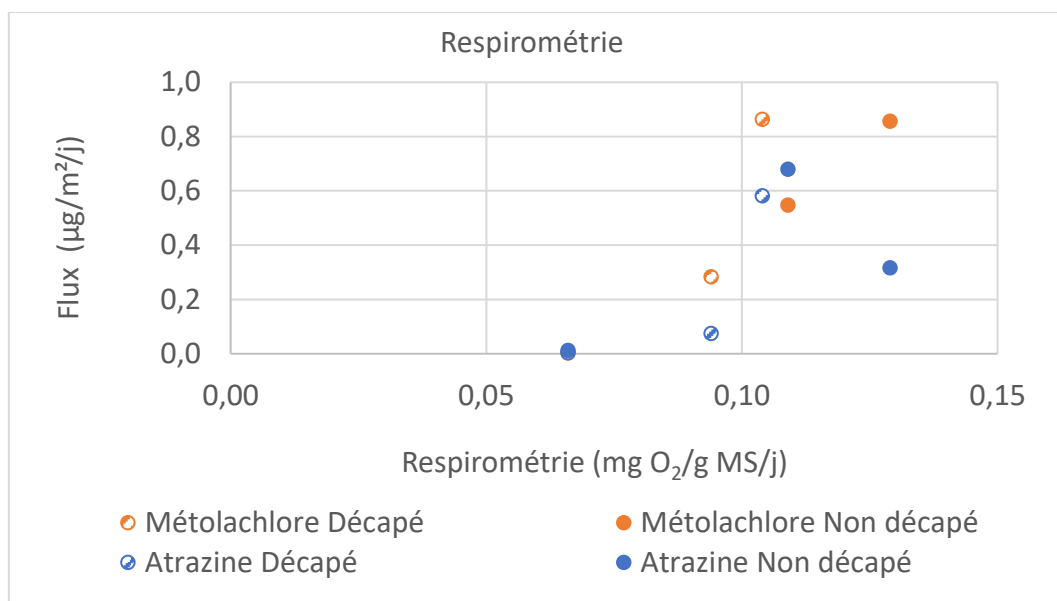


Figure 46. Evaporation de l'atrazine et du métolachlore en fonction de l'activité respiratoire des microorganismes du sol.

Pour les deux pesticides, les flux d'atrazine et de métolachlore évaporés augmentent lorsque l'activité respiratoire des microorganismes du sol augmente. Il n'apparaît pas de différence de comportement entre zone décapée et non décapée. La tendance observée est ici plus marquée qu'avec les émissions en phase gazeuse, pour des émissions environ 1000 fois plus importantes.

Bilan :

- **La partie aérienne de la végétation n'est pas impliquée dans le processus d'évaporation des pesticides.**
- **Les émissions par évaporation sont maximales pour une faible absorption des pesticides dans les parties souterraines (rhizomes et racines) des plantes en zone non décapée. La tendance est inversée en zone décapée pour l'atrazine mais pas pour le métolachlore.**

L'activité microbienne semble favoriser les émissions de pesticides par évaporation. L'utilisation de ce paramètre comme indicateur demeure cependant délicate du fait d'une étendue des gammes de concentrations restreintes en O₂

i) Sous-produits de dégradation :

Atrazine :

Aucun sous-produit de dégradation de l'atrazine n'a été détecté dans les eaux d'évaporation. Ceci peut s'expliquer soit par un temps de séjour de l'atrazine dans ce compartiment non suffisant pour engendrer un processus de dégradation biotique ou abiotique, soit par une transformation rapide des produits primaires en produits secondaires de dégradation, voire en produits de minéralisation complète de l'atrazine (Barriuso et Houot, **1996**).

La présence d'atrazine desethyl 2-hydroxy (OHDEA) a été détectée ponctuellement dans la nappe mais pas dans les eaux des drains (**cf § 5.2.3.**). L'eau évaporée pourrait donc potentiellement avoir la même origine que celle des drains ou des eaux de ruissellement en direction des drains. L'horizon de surface étant de type limoneux-argileux, le ruissellement en direction des drains sera favorisé (**annexe 3**).

Métolachlore :

Parmi les deux sous-produits de biodégradation du métolachlore analysés, l'ESA (Acide métolachlore éthane sulfonique) a été identifié et quantifié sur l'année 2019 (**figure 47**).

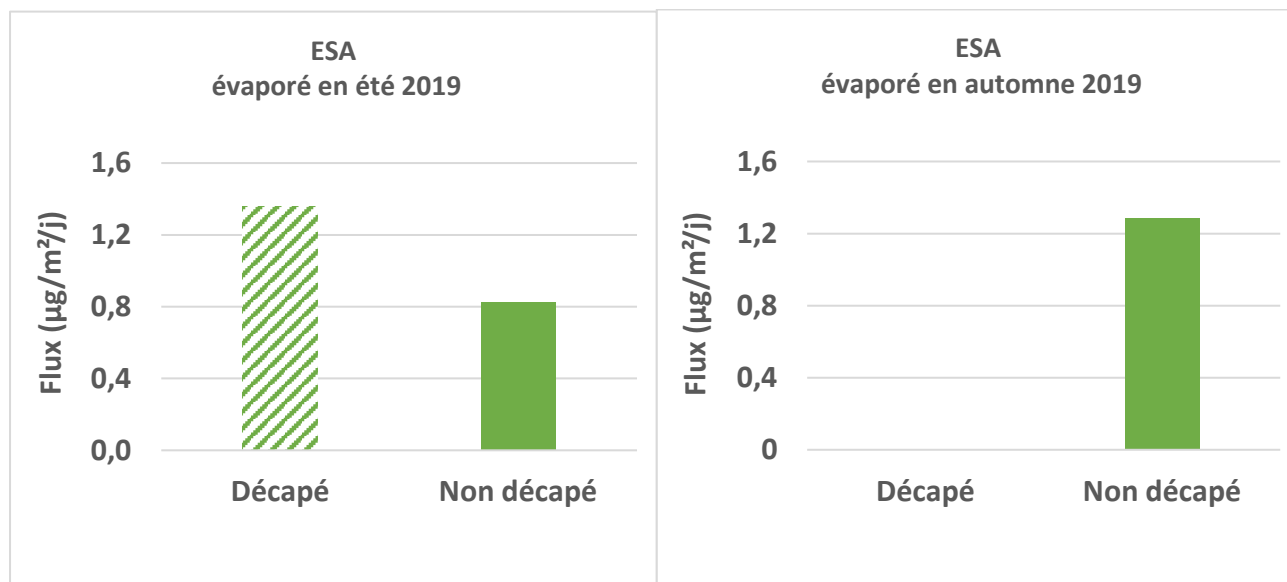


Figure 47. Flux d'acide métolachlore éthane sulfonique (ESA) évaporé en fonction de la saison et de la nature de la zone décapée ou non du sol de surface.

La présence de l'ESA dans les eaux évaporées est concomitante avec sa présence dans les eaux de drainage, de nappe et de précipitation.

La littérature donne dans des eaux de nappe une répartition entre la somme des sous-produits (ESA et OXA) et le métolachlore, de 90% contre 10% respectivement (Kolpin et al., **1998**). La répartition dans notre étude entre l'ESA et le métolachlore présents dans les eaux d'évaporation apparaît sur la **figure 48**.

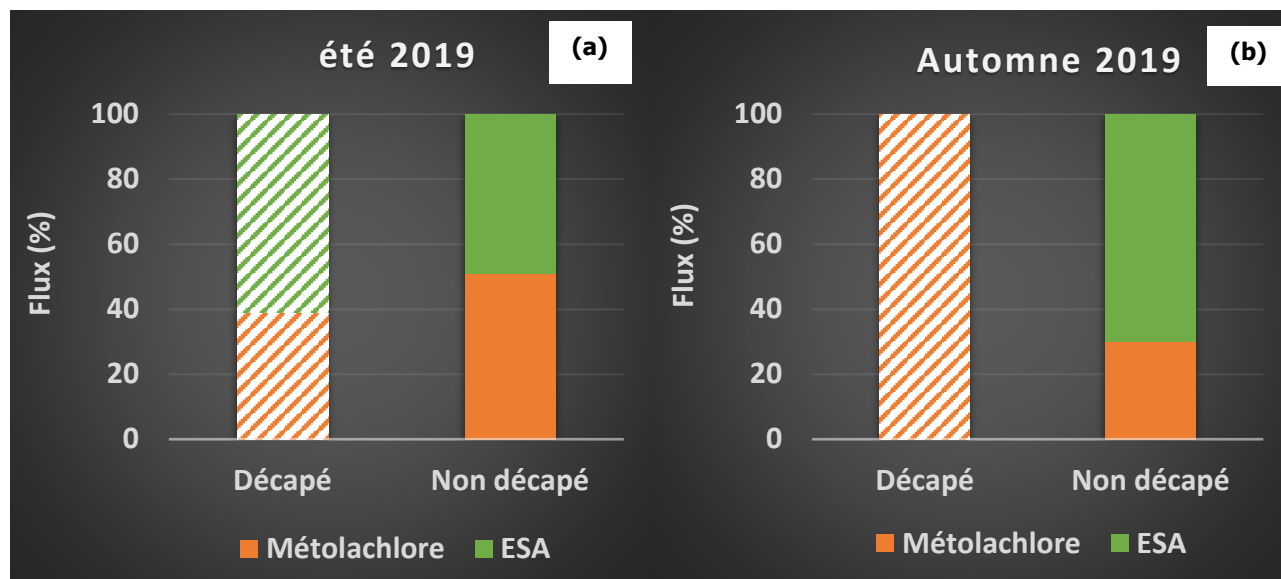


Figure 48. Emissions du métolachlore et de l'ESA en zone décapée et non décapée, (a) en été et (b) en automne 2019.

Lors de l'été 2019, la répartition ESA - métolachlore est similaire entre zone décapée et non décapée avec un taux d'ESA moyen de 60% et 50% respectivement (**figure 48 a**). En automne 2019, la répartition dépend du type de zone considérée, avec une présence d'ESA à 70% en zone non décapée et son absence en zone décapée (**figure 48 b**). Le maintien de l'état d'origine du sol, de la végétation et des microorganismes originels en zone non décapée assure une biodégradation du métolachlore avec des taux de mycorhizes associés F et M plus importants qu'en zone décapée (**annexe 5**). Cependant, puisque l'ESA n'est pas retrouvé au niveau du sol rhizosphérique, cela impliquerait que la biodégradation s'effectuerait bien au sein de la solution du sol ou de l'eau de surface (précipitation) susceptible de s'évaporer. La dégradation du métolachlore est par ailleurs bien avérée dans le compartiment aqueux (drains et nappes), ce qui conforte ce mécanisme au sein de la solution du sol. La partition ESA/métolachlore retrouvée dans les drains est de 18%/82% et de 12%/88% dans la nappe. Le métolachlore dans n'est donc pas majoritairement dégradé dans ces eaux, ce qui implique probablement l'existence d'une densité de microorganismes supérieure ou plus diversifiée au niveau de la solution du sol.

Autres composés détectés :

Deux composés supplémentaires apparaissent dans le bilan des pesticides retrouvés dans les eaux d'évaporation : la simazine, un herbicide de la famille des triazines, et, l'alachlore un herbicide de la famille des chloroacétamides (**figures 49-50**).

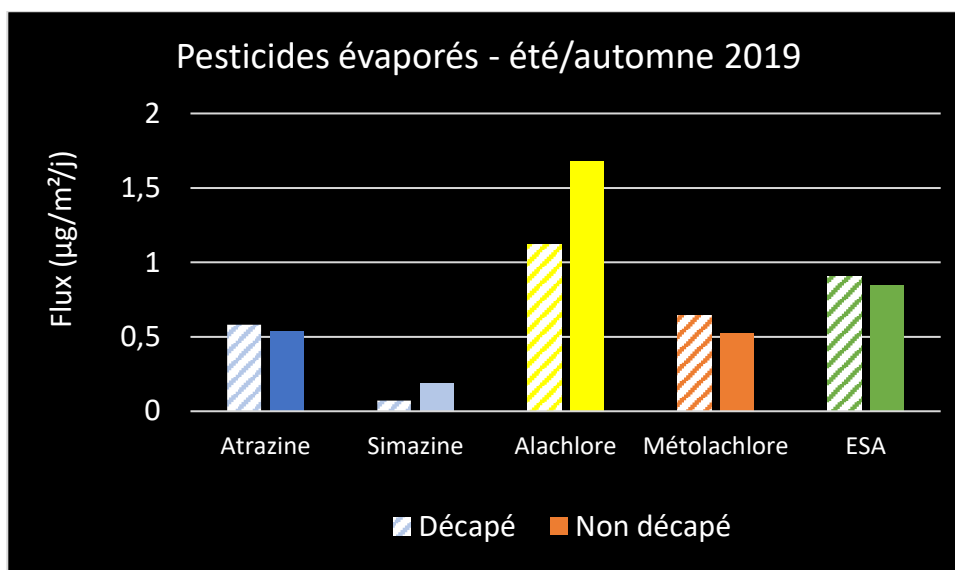


Figure 49. Pesticides présents dans les eaux d'évaporation de l'année 2019, issues de la zone décapée et non décapée.

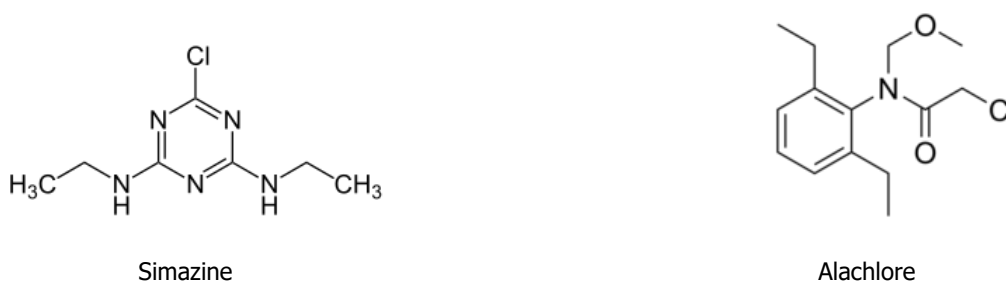


Figure 50. Structures chimiques de pesticides également présents dans les eaux d'évaporation.

L'ESA et l'alachlore sont les deux composés majoritaires dans les émissions par évaporation. L'ESA est retrouvé à la fois dans les drains, la nappe et les retombées atmosphériques, mais pas dans le sol. L'alachlore est à l'inverse exclusivement présent dans le sol et les retombées atmosphériques. L'ESA et l'alachlore sont donc présents de manière simultanée dans les retombées atmosphériques. La présence ou non de ces composés dans les différents compartiments étudiés permet d'établir des profils caractéristiques de source, utiles à la détermination de la provenance des pesticides évaporés.

j) Origine des eaux évaporées :

Afin de déterminer l'origine de l'eau d'évaporation, il est nécessaire d'établir les profils en pesticides des différents compartiments potentiellement impliqués : le sol, l'eau des drains, la nappe, ainsi que les précipitations atmosphériques.

Un profil de pesticides pour un compartiment donné, correspond à la part de chaque pesticide (%) par rapport à l'ensemble des pesticides retrouvés dans ce compartiment. L'étude de ces profils pour les différents compartiments étudiés (**annexe 7**), montre que celui des eaux

d'évaporation ne correspond strictement à aucun des autres. Cela signifie que ces eaux proviennent non pas d'une seule et même source mais probablement de plusieurs compartiments.

Il est observé que les profils de l'eau issue des drains et de la nappe sont relativement concordants, ce qui démontre l'établissement d'un équilibre entre ces deux compartiments. Il existe néanmoins une différence au niveau de l'atrazine qui est dégradée de façon mineure en un produit hydroxylé (OHDEA) au niveau de la nappe, mais pas au niveau des drains.

Une étude complémentaire basée sur le calcul de différents rapports de concentrations entre pesticides, dans chaque compartiment, montre certaines correspondances (**figure 51**).

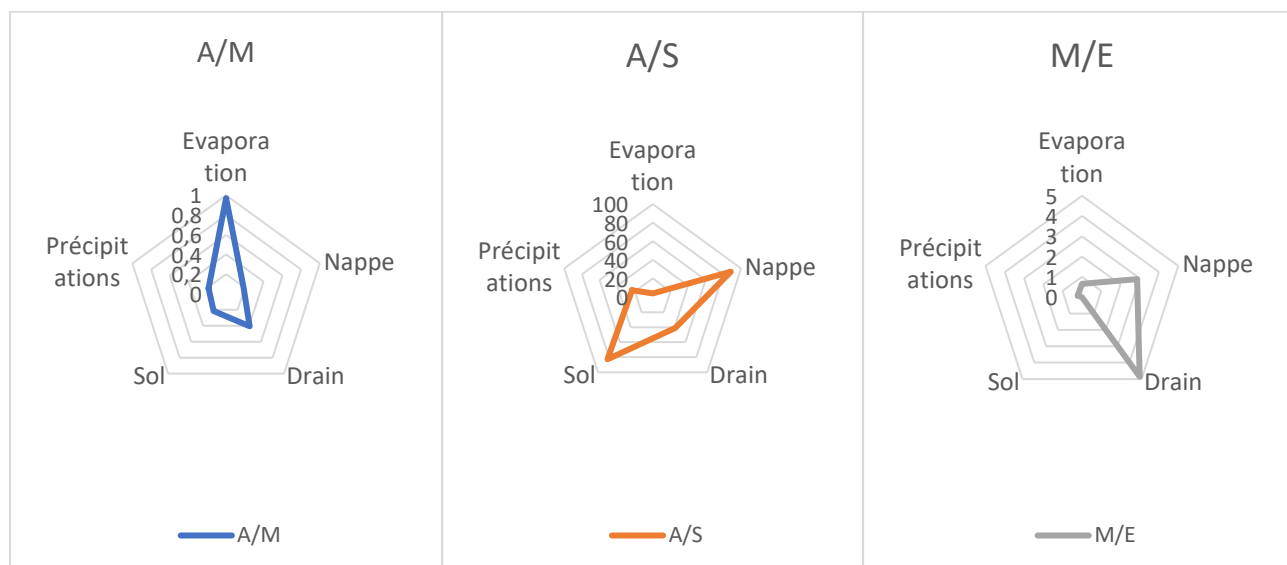


Figure 51. Rapport de concentration dans les différents compartiments. A/M = Atrazine / Métolachlore ; A/S = Atrazine / Simazine ; M/E = Métolachlore / ESA.

Le rapport Atrazine / métolachlore (A/M) montre qu'il n'y a pas de correspondance entre les eaux d'évaporation et les autres compartiments. Ce même rapport indique une similitude entre l'eau de la nappe, le sol et les précipitations (retombées totales). Le rapport atrazine / simazine (A/S) montre à nouveau une correspondance entre l'eau de la nappe et le sol, et aux faibles valeurs de A/S, un rapprochement entre les eaux des retombées atmosphériques et celles de l'évaporation. Le rapport métolachlore / ESA (M/E) est également en faveur d'une similitude entre les eaux des retombées atmosphériques et d'évaporation.

Il existe donc une correspondance entre les eaux issues du processus d'évaporation avec celles provenant des précipitations. Si les conditions de température et d'humidité sont optimum, l'évaporation se produira après une période de précipitation. De la même façon, les précipitations peuvent rabattre au sol les eaux évaporées. L'existence de tels cycles permet l'établissement d'un équilibre entre ces deux compartiments. Afin de confirmer l'origine des eaux évaporées à partir du sol de Chautagne, il serait nécessaire d'examiner le profil en pesticides de la solution du sol qui doit différer légèrement des eaux de précipitations.

k) Evaporation à partir du site Témoin :

A l'exception de la simazine absente, les mêmes composés sont retrouvés dans les eaux d'évaporation du site témoin. Les flux d'atrazine et de métolachlore émis sur l'année 2019 sont équivalents ou supérieurs (métolachlore en zone décapée) à ceux des exclos Nord et Sud (**figure 52**).

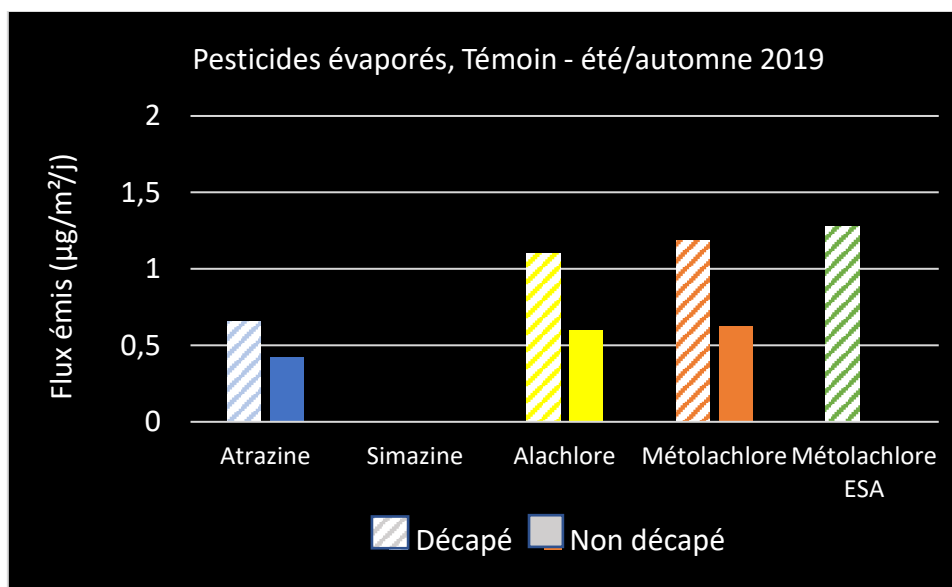


Figure 52. Pesticides émis dans l'atmosphère par évaporation, à partir de la parcelle Témoin.

Le décapage du sol de l'exclos témoin favorise nettement les émissions de l'ensemble des pesticides et sous-produit (ESA) par évaporation, ce qui n'était pas le cas sur les exclos Nord et Sud, pour lesquels les flux étaient comparables entre zone décapée et non décapée (**figure 52**). L'étude des rapports A/M et M/E (**annexe 8**) conduit aux mêmes conclusions sur l'origine des eaux évaporées, qui possèdent également des caractéristiques proches de celles des retombées totales.

Le fait que la parcelle témoin n'ait pas connue d'épandage de pesticides les années antérieures au démarrage de l'étude (2018) indique que la présence de pesticides dans l'eau d'évaporation proviendrait des retombées atmosphériques au sol et d'une autre source non identifiée, qui pourrait être la solution du sol comme évoqué précédemment. La non détection du métolachlore et la simazine dans le sol de l'exclos témoin en zone décapée ou non, renforce cette hypothèse.

5.1.1.5. Bilan des émissions de pesticides par évaporation

- L'évaporation est le processus majeur de transfert des pesticides du sol vers l'atmosphère. Les flux émis (en µg/m²/j) sont au minimum 1000 fois plus importants que ceux par voie gazeuse (en ng/m²/j).

- Les flux de pesticides évaporés ont augmenté de 2018 à 2019, passant d'un flux moyen en atrazine et métolachlore confondus, de 0,1 à 0,7 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$.

- L'évaporation entraîne plusieurs pesticides : l'atrazine, le métolachlore et son sous-produit de biodégradation l'ESA, ainsi que deux autres herbicides la simazine et l'alachlore.

- L'étude des profils de pesticides émis dans les eaux d'évaporation et des rapports de flux Atrazine / Métolachlore, Atrazine/Simazine et Métolachlore/ESA, permet de constater une correspondance des eaux d'évaporation avec celles des retombées atmosphériques.

L'identification de l'origine des pesticides présents dans les eaux évaporées n'est pas complète et nécessiterait d'avoir le profil de la solution du sol en équilibre avec le sol rhizosphérique.

- La végétation influence les émissions de pesticides à différents titres :
 - o Les émissions sont d'autant plus importantes que les pesticides sont mobilisables, et leur absorption dans les parties souterraines des plantes est faible.
 - o Une plus forte respirométrie coïncident avec de plus fortes émissions de pesticides par évaporation.
 - o L'utilisation de ces deux paramètres comme bioindicateurs d'évaporation demeure néanmoins délicate du fait de leur gamme de variations de concentrations restreintes.

- L'évaporation de pesticides à partir de la zone témoin conforte l'hypothèse que la source principale de pesticides évaporés provient essentiellement des retombées atmosphériques au sol.

- Le décapage du sol de Chautagne sur 15 cm favorise l'évaporation des pesticides juste après le décapage, ainsi que les émissions gazeuses. Un pic d'émission est d'ailleurs enregistré la semaine suivant l'opération en 2018.

L'augmentation générale des flux de pesticides évaporés en 2019, en zone décapée comme en zone non décapée s'explique par la submersion complète du site de Chautagne intervenue entre la campagne de 2018 et 2019. Ce phénomène permet de constater que des pesticides fraîchement déposés au sol en provenance des parcelles voisines ou éloignées du site d'étude sont réémis dès que les conditions de température et humidité sont optimales. Une remobilisation des pesticides adsorbés dans les horizons profonds voire présents dans la nappe pourrait également s'effectuer.

5.2.2 Transfert atmosphère - sol : Concentrations atmosphériques et flux de retombées atmosphériques

Les retombées atmosphériques constituent un apport en pesticides au sol qui peut être non négligeable. Les retombées regroupent l'ensemble des dépôts de type gazeux, particulaires et précipitations. Elles peuvent provenir aussi bien d'un transport à longue distance à l'échelle régionale, départementale que d'un processus local d'émission-redéposition. Le bilan des composés retrouvés dans les retombées atmosphériques réalisé sur le site, montre un panel de pesticides plus large en été qu'en hiver sur les deux années de campagne (**figure 53**).

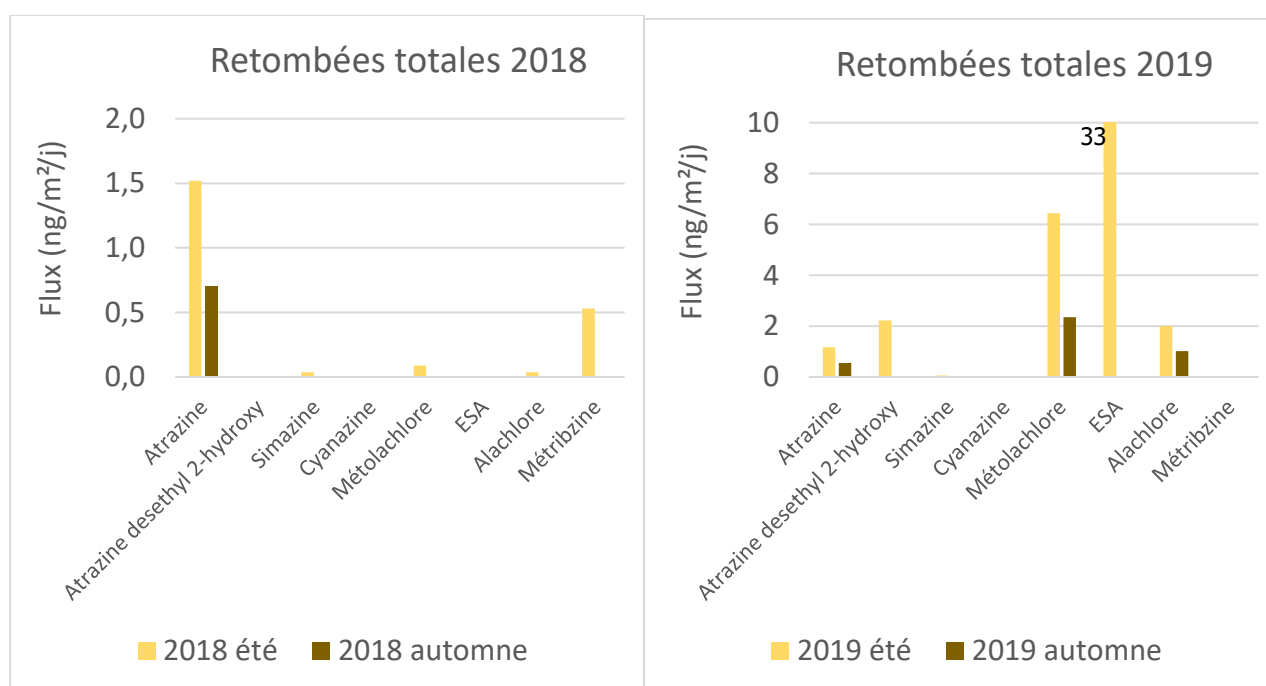


Figure 53. Flux des pesticides dans les retombées atmosphériques en fonction de l'année et de la saison.

A l'échelle du site, les flux de pesticides provenant des retombées atmosphériques sont de l'ordre du ng/m²/j, du même ordre de grandeur que les flux gazeux émis à partir du sol et bien inférieurs au flux émis par évaporation (µg/m²/j).

Les pesticides issus des retombées totales sont initialement présents dans le compartiment atmosphérique soit en phase gazeuse et/ou phase particulaire (**figure 54 a, 54 b**).

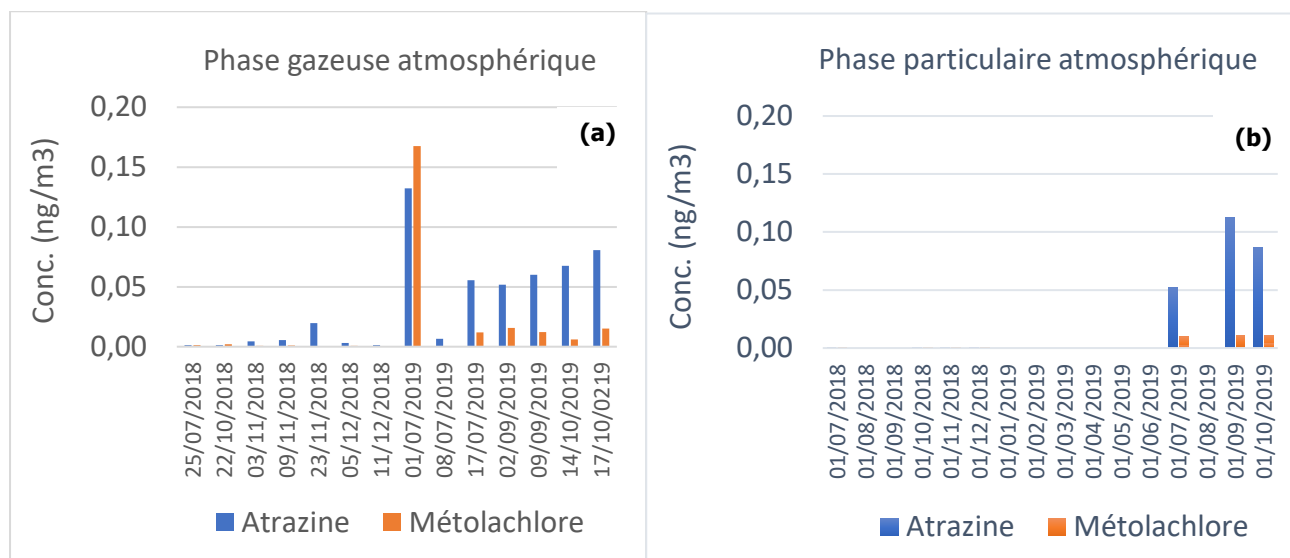


Figure 54 a, b. Suivi dans le temps des concentrations atmosphériques (a) en atrazine et métolachlore en phase gazeuse et (b) en phase particulaire, sur le site de Chautagne lors des campagnes de 2018 et 2019.

L'évolution des concentrations en atrazine et métolachlore mesurées dans l'atmosphère lors des campagnes de 2018 et 2019 montre un niveau de concentration faible en phase gazeuse de 0,001 à 0,005 ng/m³ en 2018 et de 0,03 à 0,07 ng/m³ en 2019, pour l'atrazine et le métolachlore respectivement. Les valeurs de la littérature en phase gazeuse pour ces deux pesticides sont données à 0,25 et 0,50 ng/m³ respectivement, en Poitou-Charentes (Atmo Auvergne, **2006**). D'autres valeurs enregistrées en France pour différents types de pesticides donnent en phases gazeuse et particulaire, des concentrations variant de 185 ng.m⁻³ à 2,6 µg.m⁻³ (Bedos et al. ,**2002**). Bintein et Devillers (**1996**), Millet et al. (**1997**) et Sanusi et al. (**1999**) soulignent l'importance des sols agricoles comme source secondaire de pesticides pour l'atmosphère, avec pour l'atrazine :

- en milieu très éloigné de toutes sources : 0,29 ng.m⁻³ en phase gazeuse et particulaire,
- en milieu urbain : 0,7 - 51 ng.m⁻³ en phase gazeuse et particulaire,
- en milieu rural : 26 – 2600 ng.m⁻³ en phase gazeuse.

La **Figure 54 a, 54 b** montre que les conditions météorologiques ne sont pas la seule variable affectant les concentrations en pesticide dans l'air puisque celles-ci sont plus fortes en 2019 qu'en 2018 alors que les conditions météorologiques étaient similaires. Cette observation concorde avec le fait que les différentes émissions du sol vers l'atmosphère influencent nécessairement les concentrations atmosphériques locales. La submersion du site a entraîné un apport en pesticides dans les différents compartiments environnementaux, qui conduit par la suite à de plus fortes émissions du sol vers l'atmosphère et *in fine* conduit à augmenter les concentrations atmosphériques. L'apport en pesticides dans l'air peut se faire par les voies de transfert étudiées précédemment (émission gazeuse et évaporation).

La phase particulaire atmosphérique quasi absente en 2018 apparaît de manière significative en 2019 (**figure 54 b**). Cette phase est directement en lien avec l'érosion naturelle et/ou du travail des terres agricoles voisines remobilisant des particules ayant adsorbées à leur surface des pesticides, mais aussi en lien avec l'humidité du sol et les conditions météorologiques (température, vent).

Z A B R

Zone Atelier Bassin du Rhône

A l'exception du métolachlore et de son sous-produit l'ESA, tous les pesticides détectés sont interdits à la vente et/ou commercialisation depuis plusieurs années en France ou dans l'UE (**tableau 12**). Ils sont cependant présents dans au minimum un ou plusieurs compartiments étudiés, mis à part la métribuzine. Ce dernier composé pourrait provenir d'un transport à une échelle autre que celle de la parcelle, via des sites agricoles de proximité.

Composés	Sol	Drain	Nappe	Atmosphère	Retombées totales	Année d'interdiction
Atrazine						2003 UE
Atrazine desethyl 2-hydroxy						nr
Simazine						2003 F, 2007 UE
Cyanazine						2002 UE dérogation
Métribuzine						nr
(S)-Métolachlore ou Métolachlore						Autorisé 2003 RF
ESA						nr
Alachlore			*			2006 UE, 2008 RF

Tableau 12. Présence des pesticides dans les compartiments environnementaux du site de Chautagne (■ présence ; ■ absence). * Alachlore présent dans la nappe au droit de l'exclus témoin. RF : réglementation française ; UE : réglementation de l'Union Européenne ; nr : non référencé.

Bilan

- Les concentrations en pesticides retrouvées dans l'atmosphère, de 0,003 à 0,050 ng/m³ en moyenne en phase gazeuse, et, de 0 à 0,046 ng/m³ en moyenne en phase particulaire, en 2018 et 2019 respectivement sont plus faibles que les valeurs de la littérature pour des sites agricoles ou éloignés de sources de pesticides (0,15 ng.m⁻³ en moyenne pour l'atrazine et le métolachlore).
- Les pesticides présents dans l'atmosphère sont retrouvés dans les retombées totales à l'exception de l'ESA. Les flux sont plus importants en été qu'en automne, de l'ordre du ng/m²/j, équivalents à ceux mesurés pour les émissions gazeuses à partir du sol.

5.2.3 Suivi des phytosanitaires dans les eaux

L'atrazine et le (S)-métolachlore sont solubles dans l'eau à 30 et 485 mg.L⁻¹ respectivement. Les solubilités sont supérieures à 1 mg.L⁻¹, la valeur seuil au-dessus de laquelle un composé est considéré comme soluble (ECHA, **2008**). Les transferts des deux pesticides du sol en

direction des drains et de la nappe sont donc envisageables. Le suivi de la présence des pesticides dans les drains et les piézomètres pour les deux années de campagne 2018 et 2019, ainsi que la quantification des concentrations dans l'eau permettent d'une part de comprendre le fonctionnement du compartiment aqueux face à une modification structurale de surface (décapage) et d'autre part d'estimer les flux de pesticides transportés par l'ensemble des masses d'eau (drains et nappe). La cible potentielle de la contamination du milieu est le Rhône, via le canal de Savières qui est connecté au réseau hydrographique du site de Chautagne.

La présence de pesticides au niveau des drains (23 km linéaire) est principalement due au ruissellement des eaux de pluies à la surface du sol minéralisé du site de Chautagne (horizon de surface argilo-limoneux) et aux processus d'infiltrations latérales au niveau des parois des drains. Sur les deux années de campagnes en été, l'eau des drains ne communique pas avec la nappe souterraine. En automne, la nappe et les drains peuvent communiquer, ce qui a été observé uniquement en automne 2019 (**Annexe 1**).

5.2.3.1 Phytosanitaires dans les drains

Les deux pesticides ciblés sont présents dans l'eau des drains à des niveaux de concentrations de l'ordre du ng/L, inférieures aux valeurs de solubilité dans l'eau (mgL^{-1}). Les concentrations moyennes en atrazine évoluent entre 0,5 et 4 ng/L et celles du métolachlore entre 2 et 11 ng/L en moyenne (**figure 55**).

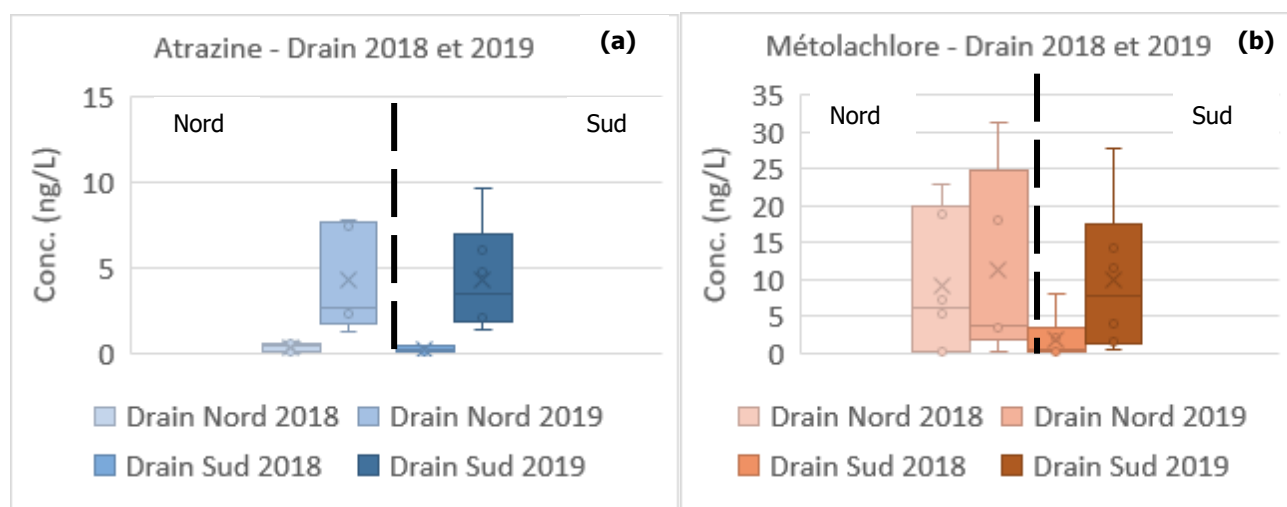


Figure 55. Concentrations en atrazine **(a)** et métolachlore **(b)** dans l'eau des drains Nord et Sud, lors des campagnes 2018 et 2019.

Si l'homogénéité des drains Nord et Sud est bien apparente pour l'atrazine sur les deux années d'étude (**figure 55 a**), l'application d'un test statistique Anova ($p < 0,05$) sur les données du métolachlore permet de confirmer également une homogénéité entre le site Nord et Sud sur 2018, et en 2019. Les concentrations de métolachlore dans les drains sont de 2 à 5 fois supérieures à celles de l'atrazine, en accord avec une plus forte solubilité du métolachlore dans l'eau (**figure 55 b**).

Une augmentation significative de la concentration en atrazine est observée dans les drains en 2019 par rapport à 2018, aussi bien au Nord qu'au Sud. Pour le métolachlore, cette même augmentation est constatée au Sud sur l'année 2019 mais pas de manière significative au Nord.

Selon le code de l'environnement (DCE, arrêtés du 27 juillet 2015 et du 28 juin 2016), les normes de qualité environnementale (NQE) déterminées au niveau européen (INERIS, **2018**) précisent les concentrations maximales admissibles (CMA) et des valeurs moyennes annuelles (MA) des contaminants dans des eaux de surface intérieures (cours d'eau et lacs). Pour l'atrazine la NQE-MA est de 0,6 µg/L et de 2 µg/L pour la NQE-CMA. Le (S)-métolachlore ne possède pas de valeurs de NQE spécifiques. La directive 2000/60/CE (**2006**) concernant les critères pour l'évaluation du bon état chimique des eaux souterraines s'applique néanmoins au (S)-métolachlore. Elle indique que la concentration des pesticides dans les eaux doit être inférieure à 0,1 µg/L pour une substance donnée et de 0,5 µg/L pour la somme de tous les pesticides détectés et quantifiés, y compris leurs métabolites, les produits de dégradation et les produits de réaction pertinents. Plus récemment, l'ANSES (**2019**) clarifie la terminologie « métabolite pertinent » introduite dans la DCE de 2006, notamment en concluant que les métabolites OXA et ESA du métolachlore sont bien à prendre en considération dans la somme des pesticides détectés.

La somme des concentrations maximales relevées en atrazine, OHDEA, métolachlore et ESA dans les drains (41 ng/L) et dans la nappe (26 ng/L) mesurées au cours des campagnes de 2018 à 2019 (cf ci-après) démontre que le site de Chautagne respecte la directive 2000/60/CE.

Bilan :

- **Les niveaux de concentrations en atrazine et métolachlore retrouvés dans les eaux des drains sont faibles (ng/L) comparativement aux données réglementaires sur la qualité des eaux s'exprimant en µg/L.**
- **Les réseaux de drains Nord et Sud peuvent être considérés globalement comme homogènes en termes de concentration en pesticides.**
- **De 2018 à 2019, la concentration en atrazine dans les drains augmente d'un facteur 12 à 20, tandis que celle en métolachlore augmente d'un facteur 1,3 à 5.**

Ces augmentations ne sont pas reliées au décapage ou non des parcelles, mais vraisemblablement à la submersion du site survenue entre la première campagne de 2018 et celle de 2019, avec 25 cm d'eau enregistré au-dessus du sol (ANNEXE - Météorologie CEN). Un apport important en pesticides sous forme dissoutes et particulaires a donc pu se faire au niveau des drains. Ce phénomène est également constaté au niveau des sols, pour lesquels les concentrations en pesticides augmentent fortement entre 2018 et 2019.

5.2.3.2 Phytosanitaires dans la nappe

Le suivi des concentrations en pesticides dans la nappe se fait par l'intermédiaire des eaux collectées dans les piézomètres installés en fin de première campagne, en automne 2018. La **figure 56** montre que les niveaux de concentrations retrouvés dans la nappe sont proches de ceux des drains aussi bien en atrazine qu'en métolachlore, et qu'une augmentation des concentrations en atrazine et métolachlore se produit également de 2018 à 2019.

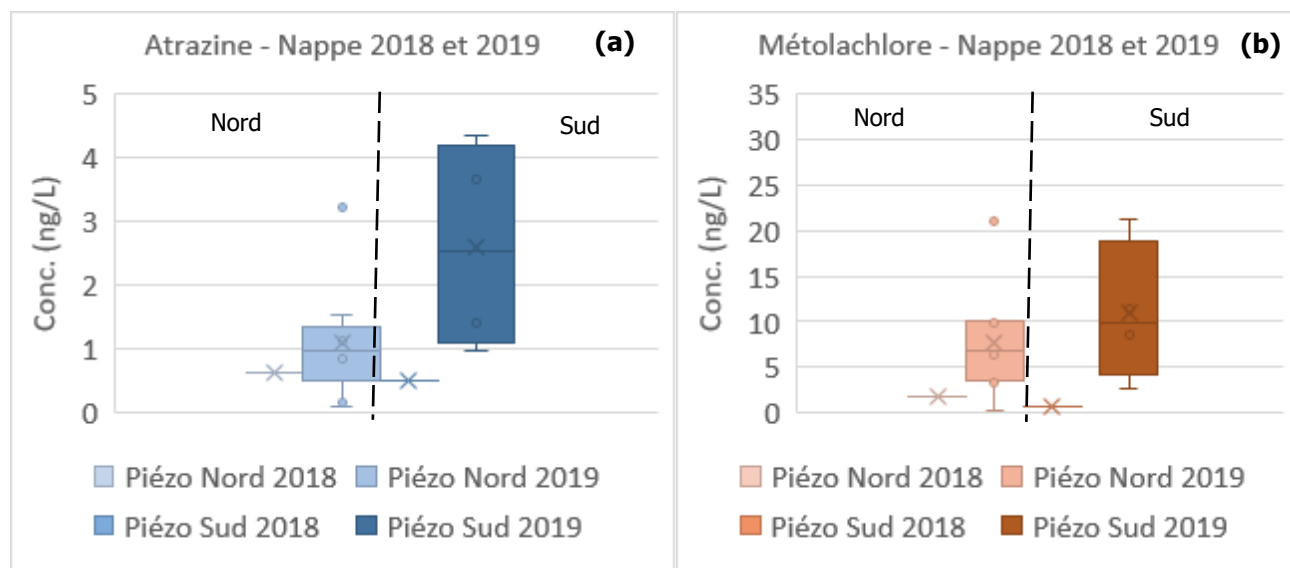


Figure 56. Concentrations **(a)** en atrazine et **(b)** en métolachlore dans la nappe au Nord et Sud lors des campagnes 2018 et 2019.

Ces résultats montrent une assez bonne homogénéité de concentrations en pesticides dans la nappe entre Nord et Sud, à l'exception de l'atrazine où la différence est significative en 2019 (**figure 56 a**). L'ensemble des résultats obtenus pour l'atrazine et le métolachlore dans les drains et la nappe sont comparés entre eux sur la **figure 57**. La submersion des terres en 2018 a participé à l'enrichissement de la nappe en pesticides par infiltration et tend à rendre les différents compartiments aqueux homogènes.

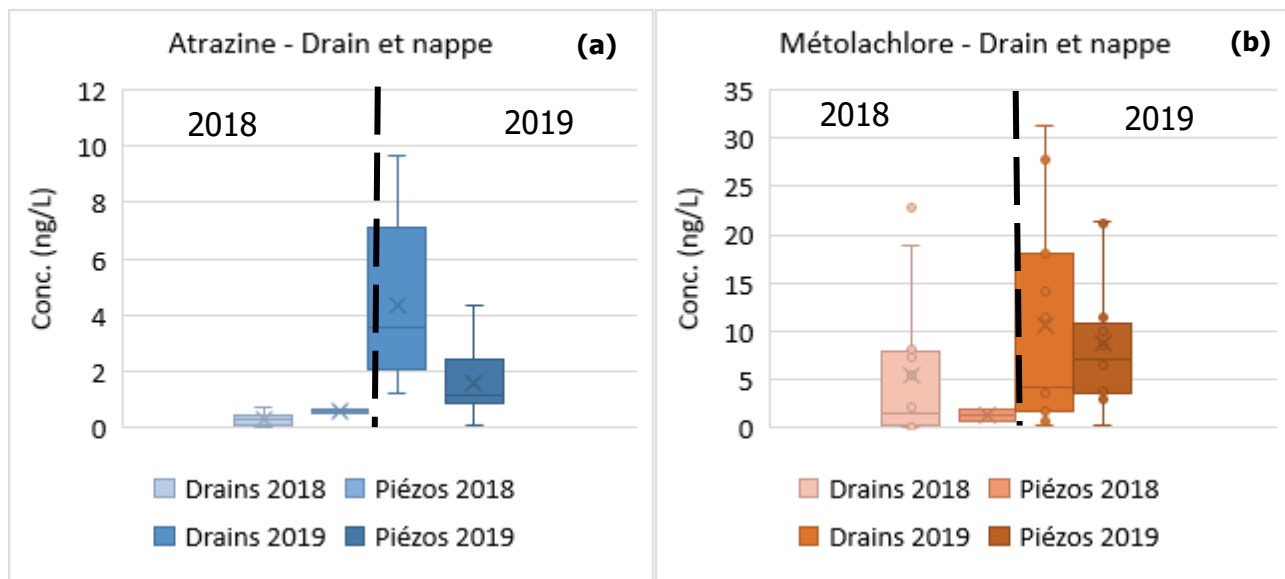


Figure 57. Comparaison des concentrations en atrazine et métolachlore retrouvées dans les drains et la nappe en 2018 et 2019.

La réalisation d'un test Anova permet de conclure sur une équivalence de concentrations en pesticides entre drains et nappe en 2018 et en 2019 au risque de 5% ($p < 0,05$). L'année exerce bien une influence significative sur les concentrations. Par ailleurs il n'y a pas d'interaction entre l'année et la nature des eaux.

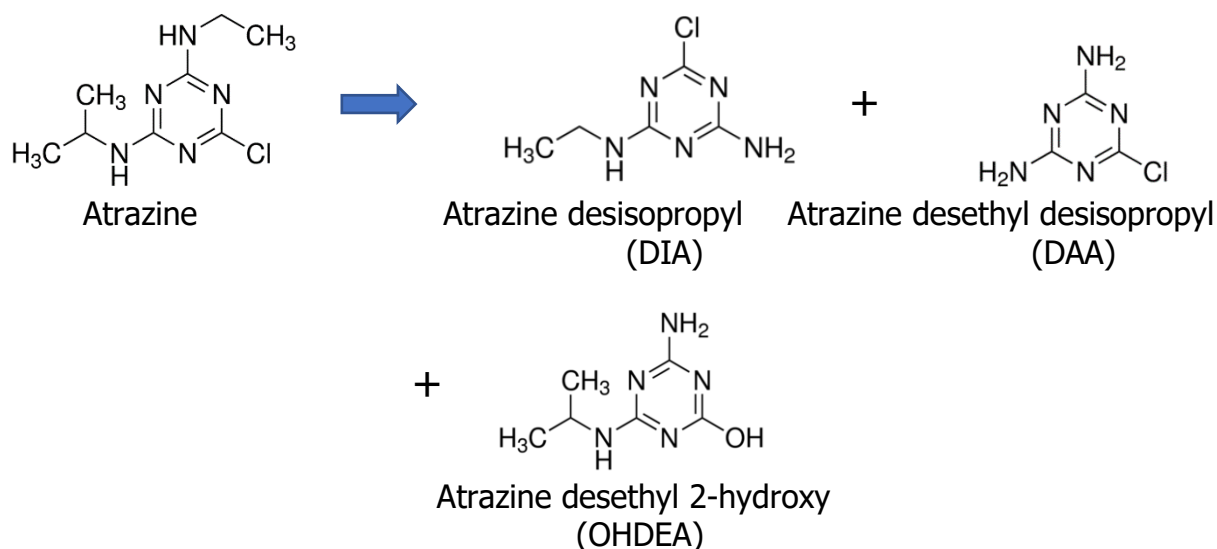
Cette équivalence entre drain et nappe s'explique par des apports en pesticides s'effectuant selon un même processus majoritaire, une infiltration des eaux de la surface vers la nappe. Cela implique que l'eau de ruissellement et l'eau d'infiltration sont chimiquement équivalentes en termes de concentrations en pesticides. Par ailleurs, la nappe a été réellement en contact avec les drains que lors de l'automne 2019, et pas lors des autres campagnes de 2018 et été 2019 (**annexe 1**). Cela conforte l'idée que l'homogénéité entre drain et nappe résulterait majoritairement du processus d'infiltration des eaux et de l'établissement d'un équilibre entre ces deux compartiments.

Bilan :

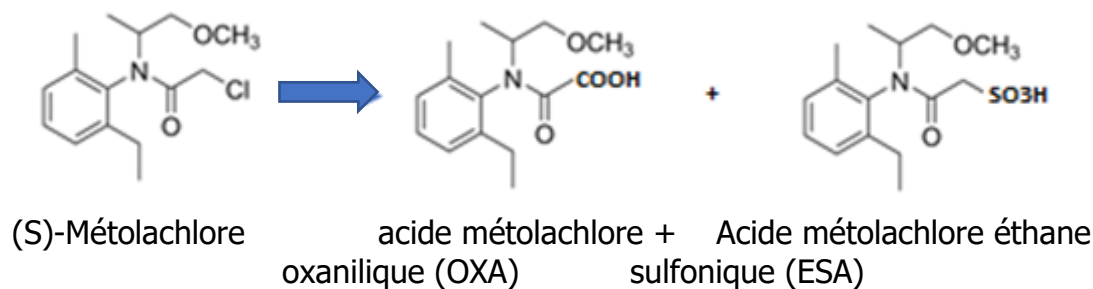
- **Le métolachlore et l'atrazine se distribuent de manière homogène à la fois dans les drains et dans la nappe. Il y a homogénéité des compartiments aqueux sur le site de Chautagne.**
- **La submersion du site intervenue entre 2018 et 2019 a contribué à augmenter de manière significative les concentrations dans le compartiment aqueux d'un facteur 6 pour l'atrazine et 3 pour le métolachlore.**

5.2.3.3 Dégradation des phytosanitaires dans le compartiment aqueux

Les pesticides présents dans les compartiments aqueux peuvent se dégrader par voies biotique ou abiotique (photochimie), et générer des sous-produits spécifiques et/ou parfois communs à chacune des voies (Chiapusio et al., **2019**). Pour l'atrazine, les principaux produits de dégradation issus des processus physico-chimique (photochimie) et biologique sont similaires. Les sous-produits de dégradation suivants ont été ciblés :



Le métolachlore conduit à deux produits de dégradation formés spécifiquement par voie biologique, qui ont été ciblés dans l'étude :



Les composés issus des processus physico-chimiques se distinguent des précédents par des structures chimiques plus complexes et qui ne sont pas par ailleurs pas commercialisées (Chiapusio et al., **2019**).

La recherche des différents sous-produits de dégradation dans les eaux a été réalisée lors de la deuxième campagne de 2019. Les résultats montrent que dans les drains, aucun des sous-produits de l'atrazine ciblés ne sont détectés. Si elle s'effectue, la dégradation de l'atrazine par voies biotique et/ou abiotique implique la formation d'autres sous-produits non recherchés. Au niveau de la nappe, la présence ponctuelle d'un sous-produit hydroxylé de l'Atrazine (OHDEA) est observée à hauteur de 20 à 25 % en moyenne de l'atrazine (**figure 58**).

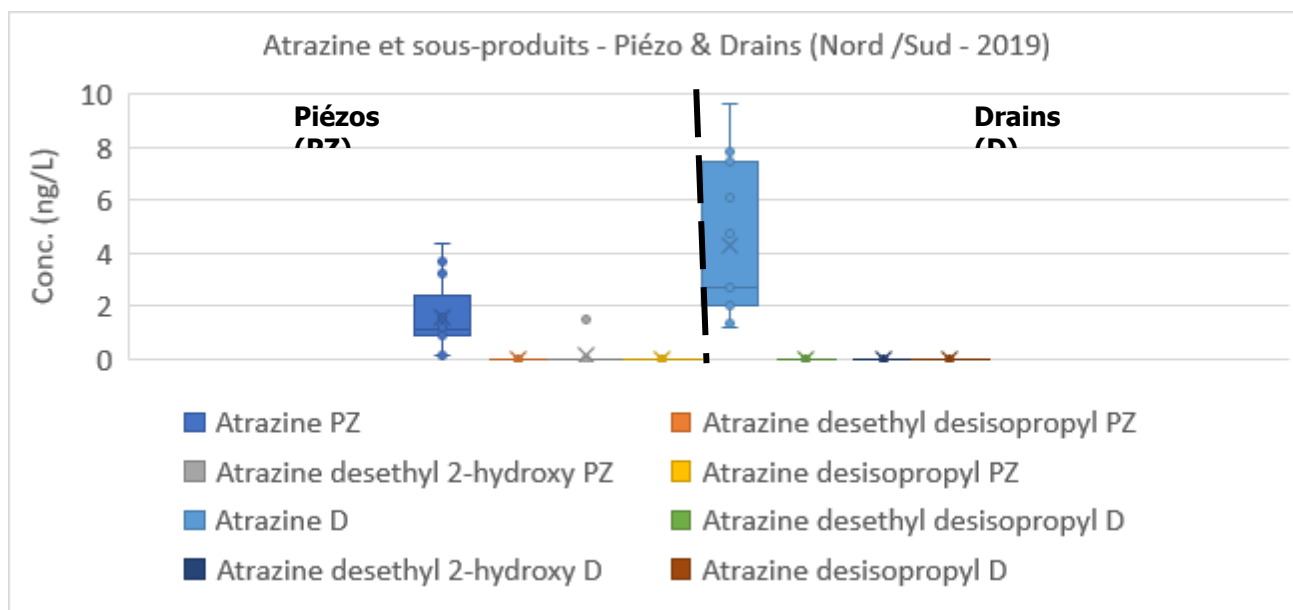


Figure 58. Concentrations en atrazine et sous-produits dans l'eau des drains et la nappe en 2019.

La bibliographie donne pour l'atrazine dans les eaux douces, une répartition de 40% pour la molécule parente et 60% pour les sous-produits (Kolpin et al., **1998**). En absence de photodégradation au sein de la nappe, l'atrazine se dégrade par voie biologique.

Pour le métolachlore, seul le métabolite ESA est détecté. L'OXA n'est jamais retrouvé dans les eaux des drains ou de la nappe. La **figure 59** montre que l'ESA représente en moyenne 17 % et 24 % du métolachlore dans les drains et dans la nappe respectivement. La littérature donne une répartition molécules parents/sous-produits dans des eaux souterraines de l'ordre de 10 % pour la molécule parente contre 90 % de sous-produits (Kolpin et al., **1998**). Les taux de dégradation constatés du métolachlore ne sont pas aussi élevés que ceux de littérature, indiquant l'existence d'un facteur limitant. Si au niveau de la nappe la dégradation est principalement biologique, un processus physicochimique s'ajoute au niveau des drains pour environ 7%.

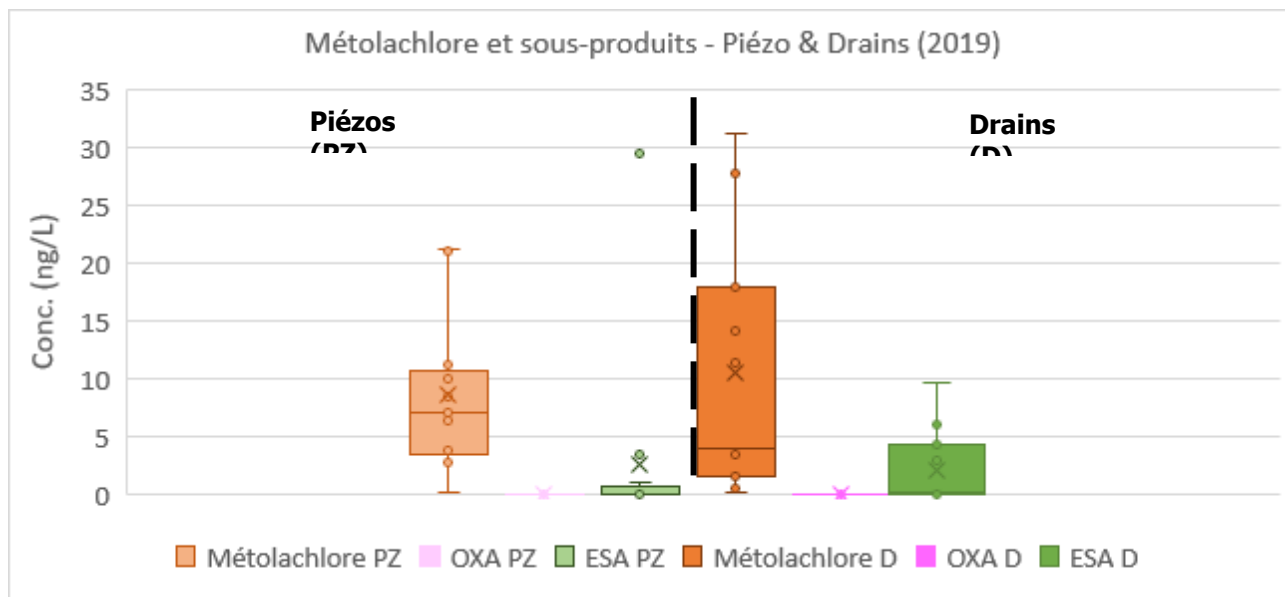


Figure 59. Concentrations en métolachlore et sous-produits dans les eaux des drains et de la nappe en 2019.

L'ESA (Acide métolachlore éthane sulfonique) provient essentiellement d'un processus de biodégradation dans le milieu (Chiapusio et al., **2019**). Compte-tenu des faibles vitesses d'écoulement d'eau sur le site (24 cm/j pour les drains et 7,4 cm/j pour la nappe) et d'une estimation de la durée de demi-vie du métolachlore de 100 à 200 jours dans l'eau (Huntscha, **2008**), une biodégradation du métolachlore peut s'effectuer pendant la durée de séjour du composé sur le site. Ce processus se fait grâce aux microorganismes du sol et aussi bien au niveau des plantes aquatiques que terrestres. Sur la zone humide de Chautagne, le métolachlore se retrouve donc au contact de microorganismes ou d'enzymes adaptés telles que la glutathione S-transférase aussi bien au niveau du sol rhizosphérique que des dans l'eau des drains.

Bilan :

- **L'atrazine se dégrade en un sous-produit d'hydroxylation, OHDEA (17%), dans les eaux de la nappe. Ce sous-produit n'apparaît pas dans les drains. La présence d'OHDEA ne peut résulter ici que d'un processus de biodégradation.**
- **Le métolachlore se dégrade par voie biologique en un composé sulfoné, l'ESA (24%), formé lorsque l'enzyme glutathione S-transférase est présente dans le milieu. Ce sous-produit est retrouvé aussi bien dans les eaux des drains que dans la nappe. La part d'une dégradation par un processus physicochimique est estimé à 7% du métolachlore initial.**

5.3 Bilan des flux de pesticides en entrée/sortie du sol, influence du décapage

5.3.1 Schémas conceptuels

L'ensemble des données recueillies lors des campagnes d'été et d'automne 2018 et 2019 permettent de dresser des bilans de flux de pesticides entrants et sortants du sol de Chautagne en zone décapée et non décapée. Ce bilan permet d'observer le fonctionnement du sol et son évolution dans le temps suite à une perturbation du système (décapage). Le schéma conceptuel a pour but de présenter les sources de la contamination, les voies de transfert et les cibles potentielles. Les cibles sont de manière prioritaire l'homme lorsque celui-ci est présent sur site, puis l'environnement. Le schéma conceptuel représente une image ponctuelle de la contamination du site et des flux de pesticides entrant et sortant sur une période bien déterminée. L'ensemble des schémas est donné en **annexe 9**, pour l'atrazine et le métolachlore, pour les 4 saisons étudiées, et pour chacun une comparaison entre zone décapée et non décapée. Les schémas conceptuels de l'atrazine et du métolachlore lors de l'été 2019 apparaissent sur les **figures 60 et 61**, période où les transferts inter-compartimentaux sont maximaux.

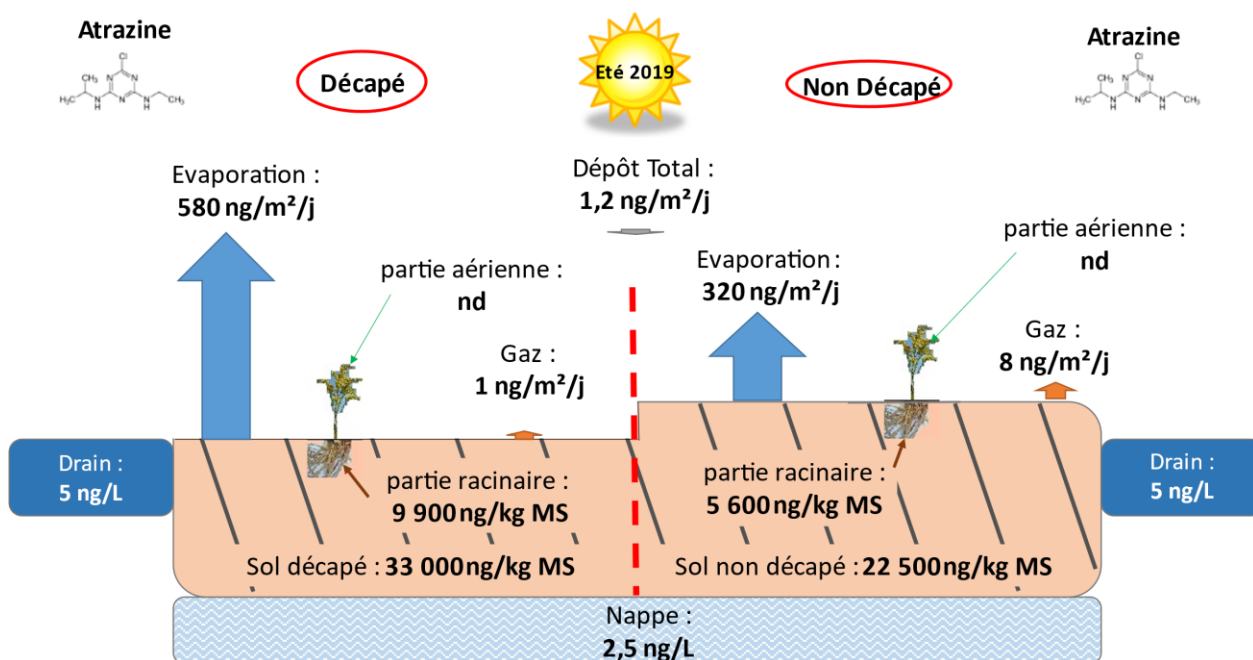


Figure 60. Bilans flux et concentrations en entrée/sortie de l'atrazine pour le site de Chautagne. Eté 2019, comparaison entre zone décapée et non décapée. nd : non détecté

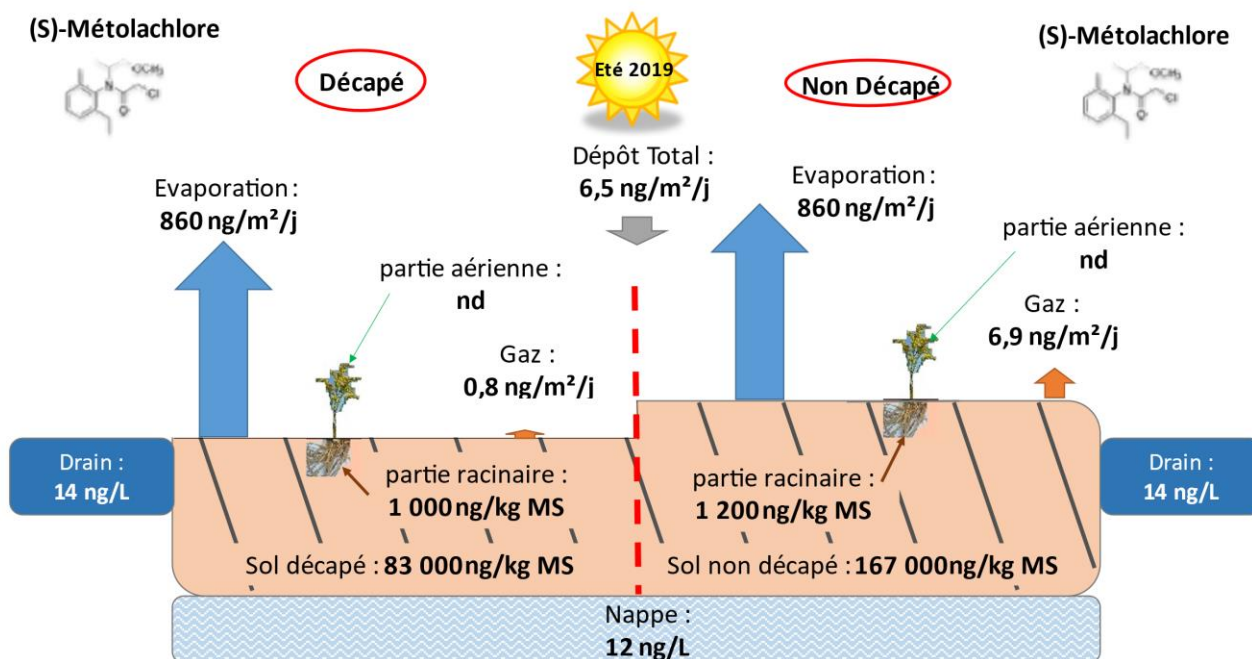


Figure 61. Bilans flux et concentrations en entrée/sortie du métolachlore pour le site de Chautagne. Été 2019, comparaison entre zone décapée et non décapée. Nnd : non détecté

Les deux schémas de l'été 2019 montrent que le processus principal d'émission des pesticides au niveau du sol est l'évaporation. Les différences de flux de pesticides mesurés entre la réception à l'entrée du sol (retombées atmosphériques totales) et les sorties par émissions du sol (évaporation, émission gazeuse) ont été calculées pour chaque année, chaque saison et chaque type de sol décapé ou non et pour chaque pesticide (**figures 62**). Un bilan négatif indique une sortie nette des pesticides du compartiment sol.

Les flux de transfert des pesticides transférés en phase aqueuse ne sont pas ici pris en compte car non expérimentalement mesurés. Par ailleurs sur la base des précipitations enregistrées sur site (**annexe 1**), les quantités d'eau reçues au sol sont de 1,6 L/m²/j en été 2018 et 2,2 L/m²/j. Ces quantités sont directement absorbées par le sol de surface sans engendrer d'infiltration vers la nappe (à 70 cm de la surface) ou de ruissellement vers les drains, qui sont quasiment à sec à cette période. En automne ces quantités augmentent à 3,6 et 5,1 L/m²/j en 2018 et 2019 respectivement.

L'absorption des pesticides par les parties souterraines des plantes apparaît également comme un transfert potentiellement important en rapport à la biomasse végétale produite. La connaissance de la quantité de biomasse disponible par unité de surface permettrait d'obtenir les flux de pesticides absorbés. Les transferts de pesticides par ruissellement dans les drains et par infiltration vers la nappe, négligeables en été, peuvent être estimés en automne sur la base des flux d'eau précipitées. Les drains et la nappe représentant des masses d'eau conséquentes, les transferts vers ces compartiments même pour de faibles concentrations revêtent aussi une importance particulière.

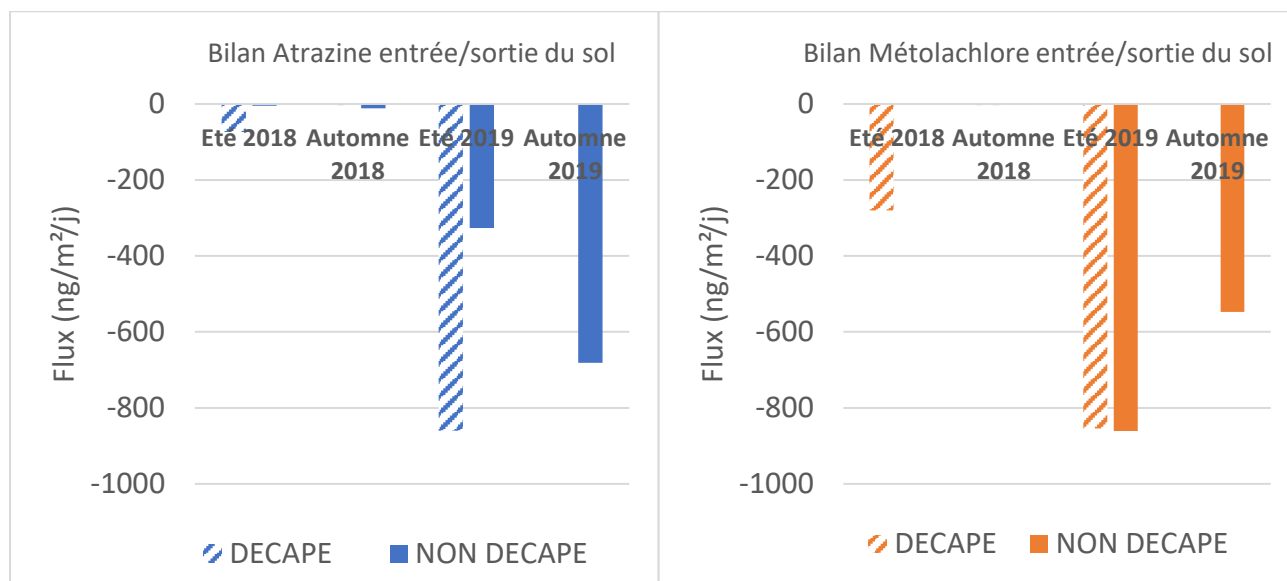


Figure 62. Bilan journalier de flux des processus physicochimiques effectivement mesurés : dépôt atmosphérique, émissions gazeuses et évapotranspiration.

Comme attendu, l'évaporation est à 99,5 % le processus physicochimique qui gouverne les transferts de contaminants en direction de l'atmosphère. Le transfert en phase gazeuse est mineur (0,5 %) et le transfert sous forme particulaire par érosion éolienne est inexistant.

Le décapage du sol favorise l'évaporation de l'atrazine et du métolachlore lors de l'été 2018, suivi d'un automne 2018 au bilan nul (**annexe 9**). Comme indiqué précédemment, la submersion des terres intervenues entre la campagne de 2018 et de 2019 explique une sortie nette de pesticides du site sur 2019 bien supérieure à celui de 2018. Les flux de pesticides émis proviennent non seulement de la zone décapée, mais aussi de la zone non décapée en été comme en automne 2019. L'automne 2019 ne favorise que les émissions en zone non décapée. L'absence de flux en zone décapée reste difficile à interpréter.

5.3.2 Estimations des flux de pesticides :

Les flux de pesticides transférés du sol vers les compartiments aqueux n'ayant pas été mesurés expérimentalement (ruissellement et infiltration), ils ont été estimés à partir des mesures de précipitation et de battement de nappe.

Pour une surface de 1 m² au sol, les volumes d'eau journalier provenant des précipitations susceptibles de ruisseler ou de s'infiltrer, sont de :

- en été : 1,6 L/m²/j en 2018 et 2,2 L/m²/j en 2019.

La nappe est très éloignée de l'horizon rhizosphérique (65-70 cm, **annexe 1**) et ne communique pas avec les drains qui sont à sec au milieu de l'été (**figure 63**). L'eau de précipitation sera alors en priorité absorbée par les parties racinaires des plantes sans ruisseler jusqu'au drain voisin.

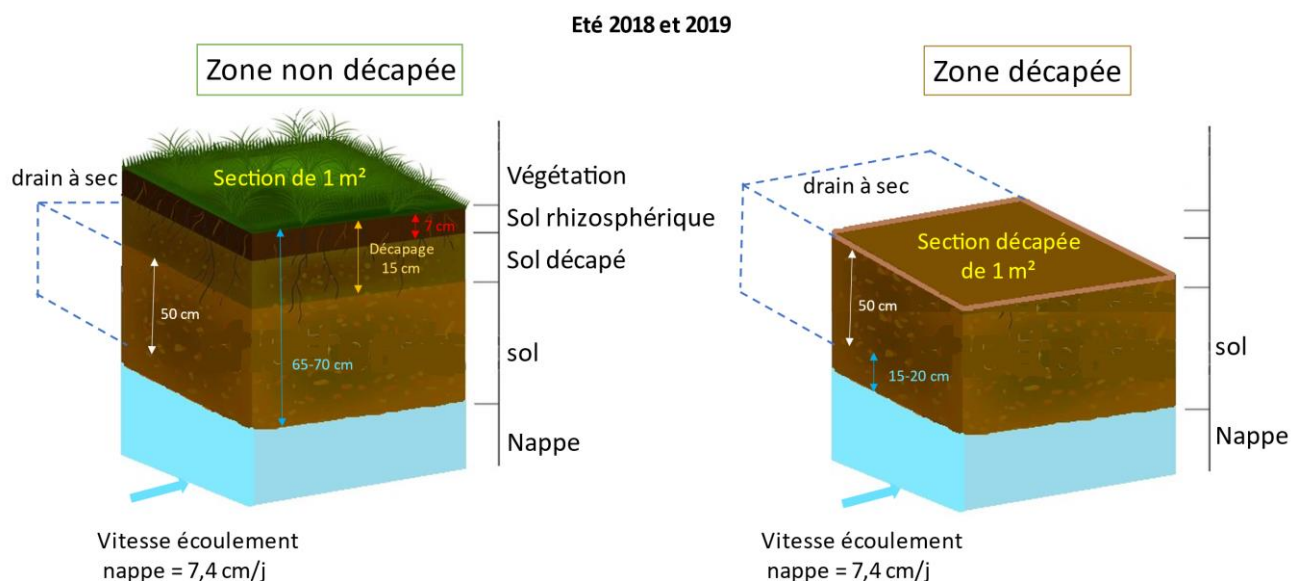


Figure 63. Positionnement de la nappe et du drain en zone décapée et non décapée, étés 2018 et 2019.

- en automne : 3,6 L/m²/j en 2018 et 5,1 L/m²/j en 2019.

En automne 2018, la nappe se trouve à 50 cm de profondeur en zone non décapée, et à 35 cm de la surface du sol non décapé (**figure 64**). La nappe et le drain sont en communication et conduit à une homogénéité des concentrations en pesticides dans les deux compartiments.

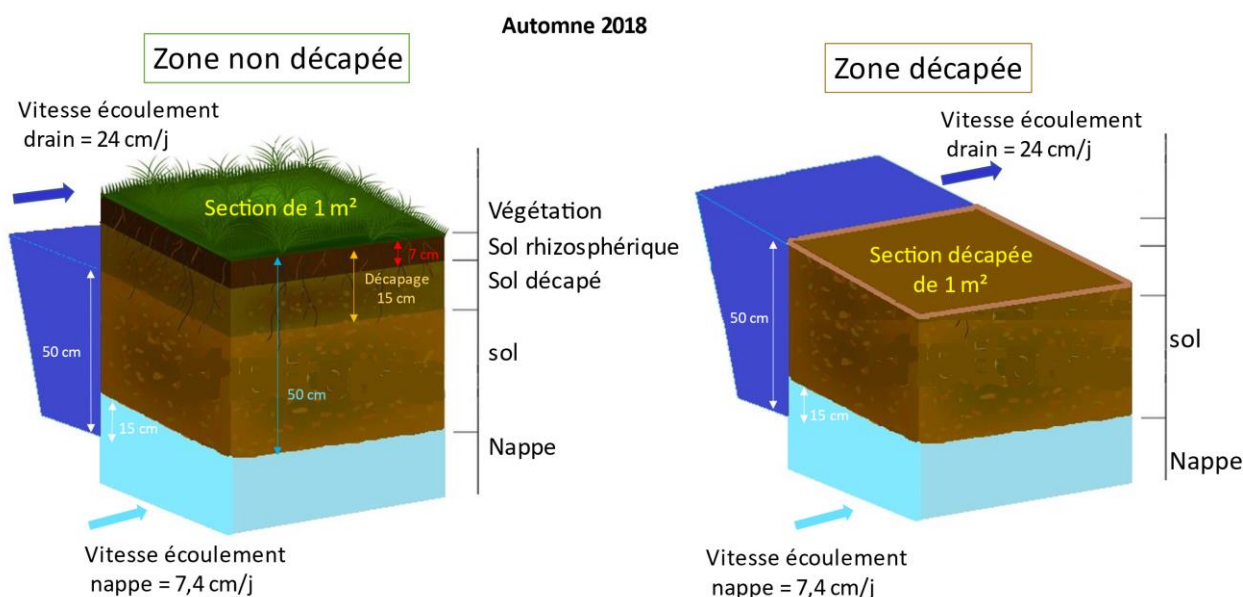


Figure 64. Positionnement de la nappe et du drain en zone décapée et non décapée, automne 2018.

En automne 2019, la nappe remonte à 15 cm de la surface, au même niveau que le drain (**figure 65**). L'eau apparaît sur certaines zones à la surface du sol décapé. Les concentrations retrouvées en pesticides sont homogènes entre la nappe et le drain.

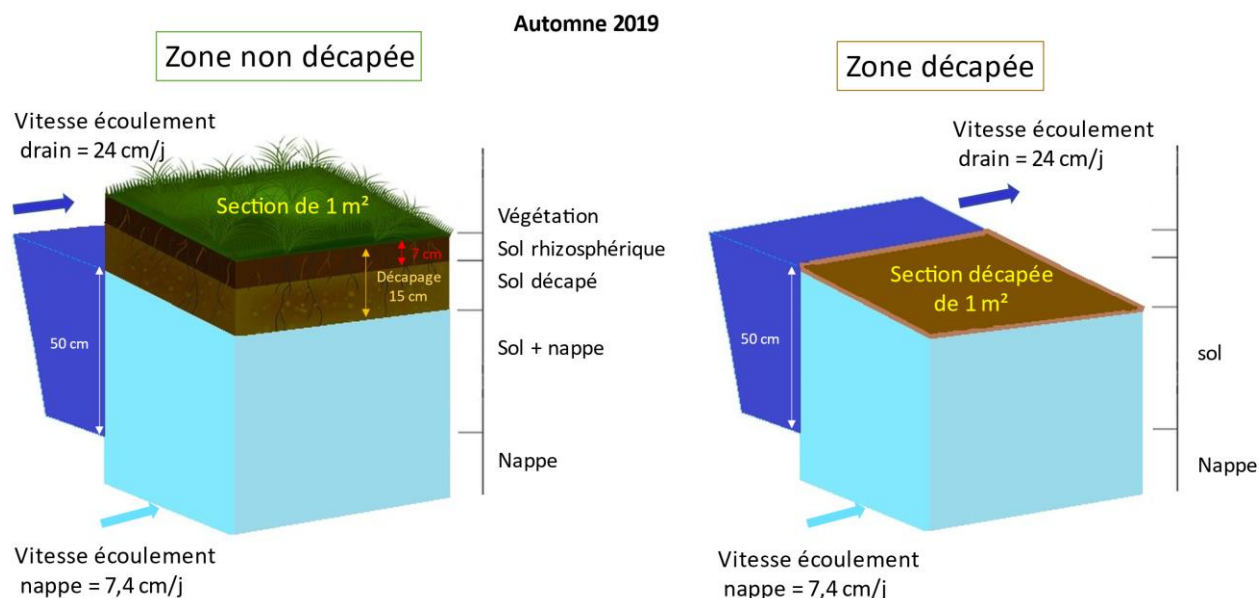


Figure 65. Positionnement de la nappe et du drain en zone décapée et non décapée, automne 2019.

5.3.2.1. Ruissellement :

En utilisant un coefficient de ruissellement moyen de 0,10 pour des terres cultivables (Delage, **1998**), il est possible à partir des flux d'eau précipitée d'estimer le volume des eaux ruisselant à la surface du sol jusqu'au drain et donc d'estimer la quantité de pesticides transférés. Pour cela les concentrations en pesticides dans les eaux de ruissellement seront considérées égales à celles des drains sur la même période.

Les flux journaliers estimés d'atrazine et de métolachlore transférés de la surface du sol vers les drains par ruissellement sont très faibles (**tableau 13**).

	Flux atrazine (ng/m ² /j)	Flux métolachlore (ng/m ² /j)
Eté 2018	0,06	1,12
Automne 2018	0,02	0,04
Eté 2019	1,10	3,08
Automne 2019	1,53	2,04

Tableau 13. Estimation des flux d'atrazine et de métolachlore ruisselant à la surface du sol vers les drains.

5.3.2.2. Infiltration :

Le transfert des pesticides du sol vers la nappe se fait par infiltration de l'eau de précipitation et/ou par l'intermédiaire du battement de la nappe sur l'épaisseur de sol concernée. Pour une perméabilité moyenne d'un sol argilo-limoneux d'environ 12 cm/j, les eaux de précipitation n'atteignent pas la nappe sur une journée, à l'exception de l'automne 2019 en zone décapée (**figure 65**). Le processus à privilégier pour un transfert sol-nappe sera donc le battement de la nappe.

	Battement nappe saisonnier (cm)	Volume eau du sol (L)	Flux atrazine (ng/m ² /j)	Flux métolachlore (ng/m ² /j)
Eté 2018	8	0,72	0,0	0,0
Automne 2018	38	3,36	2,0	4,4
Eté 2019	15	1,36	3,4	16,3
Automne 2019	60	5,36	5,4	32,2

Tableau 14. Battement de nappe saisonnier en 2018 et 2019 et estimation des flux d'atrazine et de métolachlore transférés du sol vers la nappe.

Les pesticides pouvant être transférées du sol à la nappe sont ceux provenant de l'eau contenue dans l'épaisseur du sol soumis au battement de la nappe. Compte tenu de la porosité moyenne du sol mesurée à 80 % au-delà de 25 cm de profondeur (**Annexe 10**) les volumes d'eau correspondants sont reportés dans le **tableau 14**. Les flux de pesticides calculés résultant du transfert sol-nappe sont supérieurs à ceux provenant du transfert sol-drain, mais demeurent faibles (**tableau 13**).

La **figure 66** donne pour l'atrazine et le métolachlore, l'évolution du bilan entrée/sortie de l'ensemble des processus de transfert physicochimiques recensés sur le site, pour chaque saison lors des deux campagnes et en fonction du décapage ou non du sol.

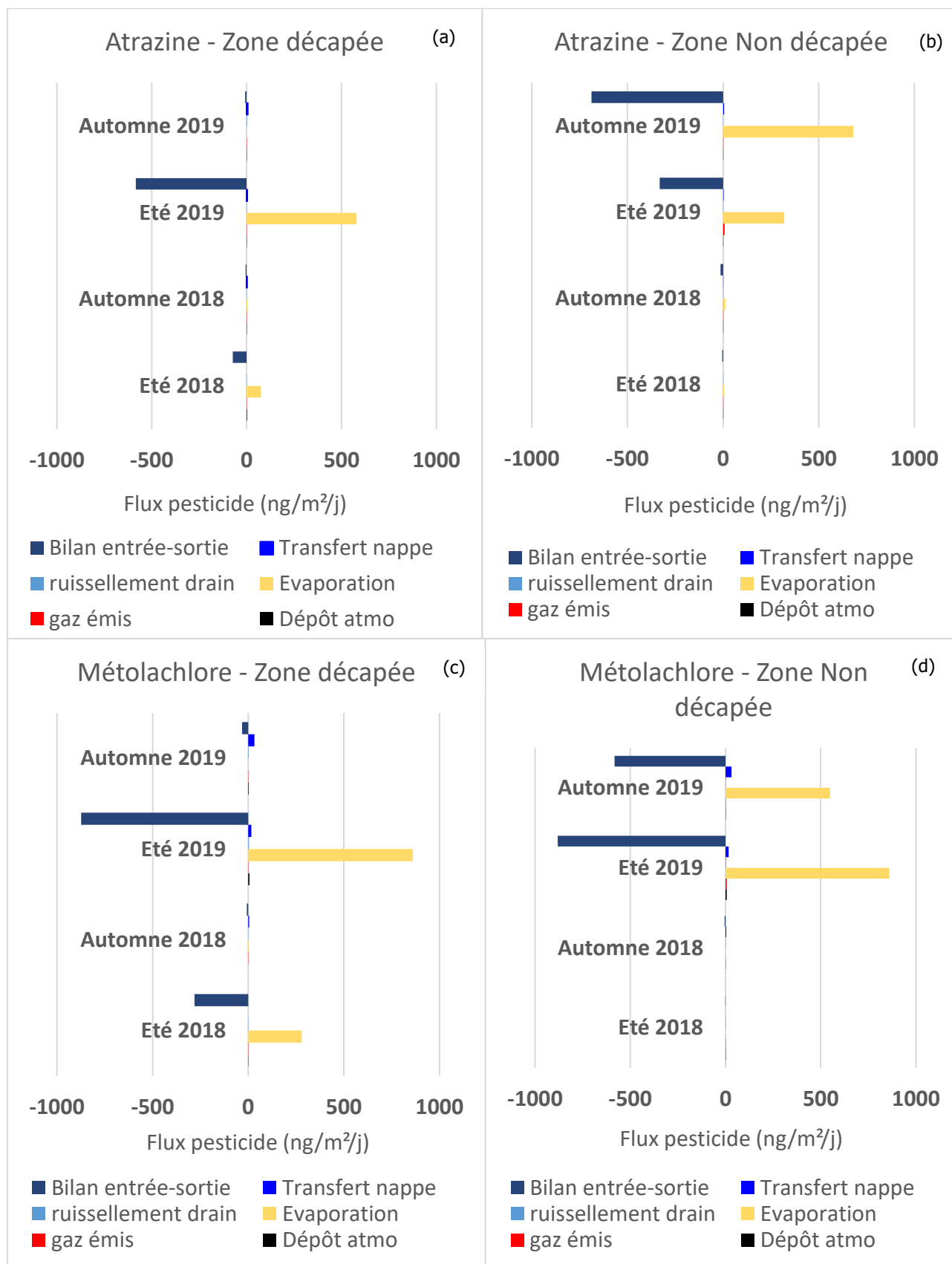


Figure 66. Bilan des flux de pesticides saisonnier en entrée/sortie du sol pour l'ensemble des transferts physicochimiques étudiés sur le site de Chautagne, en zone décapée et non décapée.

Les bilans de flux entrée/sortie correspondent à la différence entre les entrées de pesticides au niveau du sol (retombées atmosphériques) et les sorties (émissions gazeuses, évaporation, transferts drain et nappe). Tous les bilans entrée/sortie calculés sont négatifs, indiquant une sortie nette de pesticides du compartiment sol. Les autres processus sont comptés positivement sur les graphes de la **figure 66**.

En été et automne 2018, les bilans entrée/sortie en atrazine et métolachlore apparaissent équilibrés en zone non décapée, pour des flux transférés entre les différents compartiments faibles. A l'inverse, le décapage du sol intervenu dès l'été 2018, favorise immédiatement le transfert des pesticides dans l'atmosphère par évaporation, sans augmenter les transferts du sol vers le compartiment aqueux et les autres milieux. Le métolachlore s'évapore davantage que l'atrazine, ce qui est en accord avec une meilleure solubilité dans l'eau pour le métolachlore. L'automne 2018 montre un statu quo au niveau des échanges inter-compartimentaux, qui sont très faibles, que ce soit en zone décapée ou non.

Comparativement à 2018, les sorties nettes de pesticides par évaporation en 2019 sont beaucoup plus importantes. Elles traduisent une modification profonde du fonctionnement du site, probablement due à la submersion des terres survenue entre les campagnes de 2018 et 2019. La zone décapée en 2019 conserve son fonctionnement, avec une évaporation principale en été 2019 (8 fois plus grande pour l'atrazine, et 3 fois plus pour le métolachlore, qu'en été 2018) et un équilibre des entrées et sorties, en automne 2019.

En zone non décapée, l'évaporation se fait par contre aussi bien en été qu'en automne pour les deux pesticides. L'évaporation en automne 2019 sur la zone non décapée suggère qu'il existe un réservoir de pesticides mobilisables sur cette zone qui n'existe pas en zone décapée où l'évaporation est négligeable aussi bien pour l'atrazine que le métolachlore. Ce réservoir pourrait être l'horizon rhizosphérique du sol qui aurait adsorbé les pesticides transportés par la crue, mais qui ne les aurait pas encore incorporés de manière irrémédiable à la matière organique du sol. Cet horizon rhizosphérique d'origine en zone non décapée posséderait par ailleurs une plus forte capacité d'adsorption que le nouvel horizon formé en zone décapée où la matière organique du sol n'aurait pas encore eu le temps de se reconstituer. Les pesticides adsorbés deviendraient mobilisables et évaporables en automne lorsque les conditions de température et d'humidité du sol deviendraient favorables.

La prévision du fonctionnement d'un sol contaminé est un travail complexe lorsque de nombreux processus physico-chimiques et biologiques sont impliqués. Les données expérimentales recueillies ont permis néanmoins de valider et de quantifier les principaux phénomènes pouvant se dérouler à la surface d'un sol en zone humide. Ce travail est primordial et traduit la réalité expérimentale. Dans un second temps, la confrontation des données recueillies avec celles issues de la modélisation est nécessaire, afin de déterminer si les principaux paramètres influençant l'ensemble des processus ont bien été identifiés, et, d'autre part de pouvoir faire des projections sur des sites similaires à celui de la zone humide de Chautagne. Ce dernier volet fait l'objet d'un développement particulier (**annexe 11**) résumé ci-après.

5.3.3 Approche par modélisation

Une approche détaillée du transfert des phytosanitaires en zone humide par modélisation est proposée en **annexe 11**. Les principaux résultats sont reportés ci-après et confrontés aux résultats expérimentaux.

Les résultats issus de la modélisation selon le modèle EQC LEVEL III prédisent que :

- Les pesticides sont essentiellement présents dans le sol au sein de la matière organique à plus de 92% (**figure 67**).
- La lixiviation est le principal processus de disparition de l'atrazine (**figure 68**).
- La dégradation est le principal processus de disparition du métolachlore (**figure 68**).
- Le transfert des composés par volatilisation dans l'atmosphère est négligeable pour les deux pesticides. La volatilisation du métolachlore est influencée par l'humidité, et augmente quand l'humidité du sol augmente.
- Une variation du taux d'humidité du sol de 40 à 50%, ne modifie pas les flux de pesticides perdus par lixiviation.

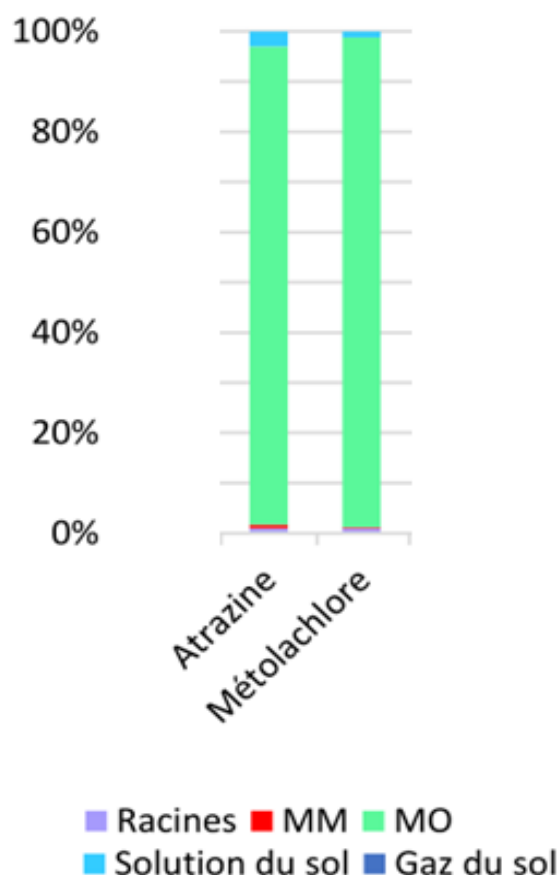


Figure 67. Répartition relative à 25 °C des pesticides dans les différentes fractions du sol. MM : matière minérale, MO : matière organique (modèle LEVEL III).

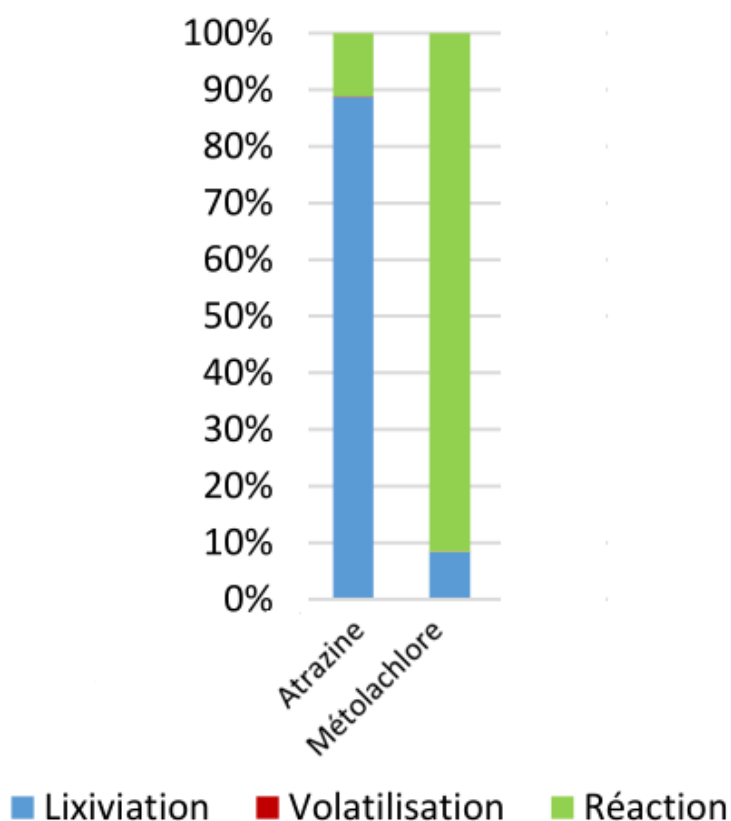


Figure 68. Principales voies de disparition de l'atrazine et du métolachlore par lixiviation, volatilisation et réaction (modèle LEVEL III).

- Les résultats expérimentaux montrent que :

- Le sol de Chautagne constitue bien le réservoir de pesticides. Ces derniers sont également présents dans la partie racinaire des plantes en proportion non négligeables que le sol soit décapé ou non (**tableau 8**), ce que ne prévoit pas le modèle. Les concentrations expérimentales en pesticides retrouvées dans l'eau des drains et de la nappe sont négligeables par rapport aux deux compartiments précédents. La proportion de pesticides prévues dans la solution du sol (compartiment non exploré expérimentalement) est très faible. La partition des pesticides entre matière organique et minérale du sol n'a pas été étudiée expérimentalement. La littérature montre que la MO du sol possède une capacité d'adsorption plus importante que la matière minérale de par la plus grande densité et variété de groupements fonctionnels de surface (Carringer et al., **1975** ; Sheng et al. **2001** ; Shi et al. **2010**).
- La lixiviation de l'atrazine n'est pas le processus de transfert majoritaire sur site, elle a été estimée comme négligeable. L'évapotranspiration est le processus de transfert majoritaire de l'atrazine et du métolachlore en zone décapée ou non décapée (**figure 69**), ce que ne permet pas de prévoir le modèle Level III. Selon

ce dernier, les pesticides sont attendus se dégrader (Réaction, **figure 68**) à 10% pour l'atrazine et plus de 90% pour le métolachlore. Si la dégradation de l'atrazine n'a pas été observée (ponctuellement dans l'eau de la nappe), le métolachlore se dégrade entre 50 et 70% au niveau de l'eau d'évaporation.

- Le modèle Level III prévoit une faible volatilisation directe des pesticides en phase gazeuse, ce qui bien constaté expérimentalement.
- La volatilisation par évaporation du métolachlore suit la prédiction donnée par Level III avec des émissions qui augmentent lorsque le taux d'humidité du sol augmente (**annexe 11**).
- En absence du processus dominant qu'est l'évaporation, c'est la lixiviation qui prédomine devant le processus de réaction-dégradation (**figure 69**). Le modèle est alors presque en accord avec l'expérimentation pour l'atrazine et surestime la part de la dégradation pour le métolachlore.

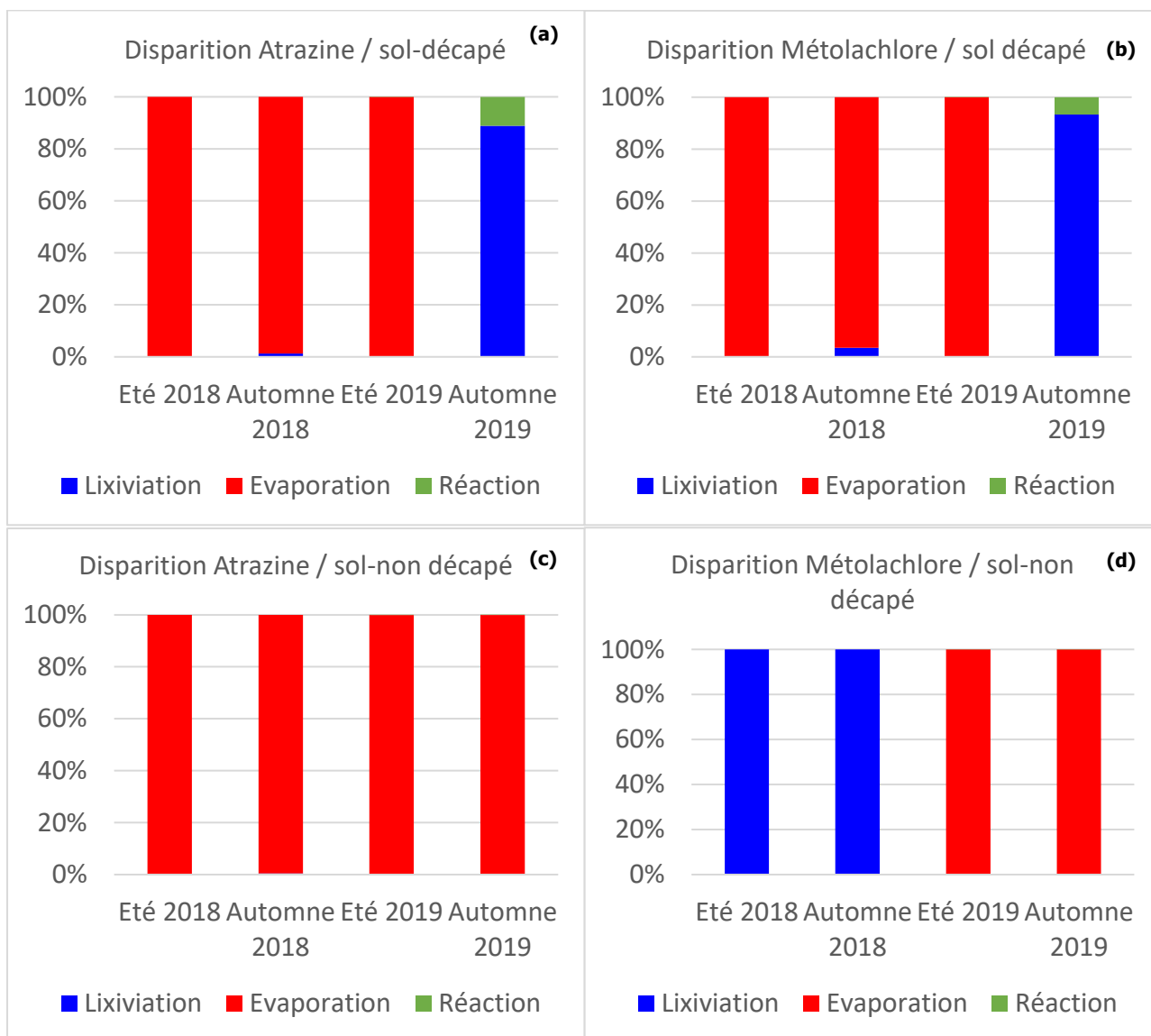


Figure 69. Principales voies de disparition (a) et (c) de l’atrazine, et, (b) et (d) du métolachlore : lixiviation (ruissellement et infiltration), volatilisation et réaction, en fonction du décapage ou non des exclos.

6. CONCLUSIONS- LIVRABLES du projet DynaMOT

Le projet DynaMOT financé par l'Agence de l'eau RMC et l'USMB (CARRETEL, Edytem) a porté sur l'étude de la Dynamique des transferts et effets des Micropolluants Organiques persistants dans le fonctionnement d'une Tourbière alcaline en restauration. Le CEN Savoie gestionnaire du site d'étude (Chautagne, commune de Chindrieux) a restauré la zone humide en décapant le sol et en rebouchant le réseau de drains existant avec ce sol 2019-2020. Les travaux du projet DynaMOT menés pendant la période 2018-2019, ont été réalisés en amont du décapage du site. Les résultats de ce programme de recherche sont donc originaux car ils sont issus du terrain incluant toute sa variabilité, pluridisciplinaires et qui abordent des aspects de recherche fondamentale et appliquée. Ils avaient pour but de déterminer les conséquences du décapage du sol sur le milieu, à partir d'excos représentatifs du site.

Les principaux objectifs de l'étude portaient un diagnostic chimique et dynamique des transferts des phytosanitaires multi-compartimentaux (eaux, sol, plantes, atmosphère) avec sur deux saisons (été et automne) et sur deux années (2018 et 2019) ainsi que la mise en évidence du ou des processus de transfert dominant(s) et sur l'évaluation de l'impact du milieu par les phytosanitaires. Les réponses biologiques spatio-temporelles du fonctionnement de la rhizosphère ont été examinées et des indicateurs biologiques pertinents en lien avec les contaminants, le décapage du sol et les paramètres physico-chimiques ont pu être déterminés. Des mécanismes de réponse de la végétation et particulièrement du solidage au décapage du sol, à l'évolution des phytosanitaires et au gradient hydrique et au décapage du sol sont proposés.

Dans cette étude les challenges scientifiques étaient notamment de proposer des indicateurs pluridisciplinaires sur l'effet du décapage ou étrépage du sol, d'étudier la transposabilité des protocoles en milieux tourbeux, de hiérarchiser les processus de transfert des phytosanitaires possibles au sein d'une zone humide, ainsi que d'établir et modéliser les flux de contaminants dans les différents compartiments du milieu.

Pour répondre à l'ensemble de ces points clés, il a également été nécessaire de relever plusieurs défis techniques concernant plus particulièrement la mise en place de protocoles d'extraction des pesticides des différentes matrices (sol rhizosphérique riche en MO, plantes, pour de faibles niveaux de concentration des phytosanitaires) ainsi qu'au développement et à la mise en œuvre sur le terrain d'outils spécialement développés pour le projet (recueil des émissions par évaporation du sol). Ce travail pluridisciplinaire a également permis de réaliser des analyses biologiques et chimiques sur les mêmes échantillons de plantes et de sols conduisant à la robustesse des indicateurs proposés.

6.1 Ecodynamique des contaminants

Livrable (1). Caractérisation et quantification des phytosanitaires et de leurs métabolites dans les différents compartiments en zone restaurée (zone décapée) et non restaurée (zone non décapée) ; Bilans entrée/sortie des phytosanitaires ; Hiérarchisation des impacts sur le transfert des phytosanitaires sur le milieu .

- Epandus au sol pendant près de 30 années de maïsiculture, **l'atrazine et le (S)-métochloré sont toujours retrouvés** en 2018 et 2019 dans le sol rhizosphérique (quelques dizaines et quelques centaines de µg/kg DW respectivement), dans les eaux (nappe et drains, en ng/L), dans les parties souterraines des plantes (dizaine de µg/kg DW) et dans le compartiment atmosphérique au droit du site (quelques centièmes de ng/m³).
- Le **transfert** des contaminants dans **les parties souterraines des plantes** (rhizomes, racines) est bien démontré. Il n'y a pas de différence entre les concentrations en atrazine et en (S)-métochloré retrouvés dans les Angiospermes monocotylédones et dicotylédones. L'absence de pesticides dans les parties aériennes (tige, feuille) peut être attribuée à un trop faible niveau de concentration dans les sols.
- Dans le **compartiment aqueux** les pesticides se **dégradent partiellement**. Dans la nappe l'atrazine se dégrade en desethyl 2-hydroxy Atrazine (17%) par voie biologique mais n'est pas retrouvé dans les drains. Le (S)-métochloré se dégrade aussi bien au niveau de la nappe que des drains par voie biologique en acide métochloré éthane sulfonique (24 %). Un processus de dégradation physicochimique dans les drains est estimé à moins de 10% du métochloré initial.
- L'opération de **décapage** du sol sur 15 cm, réalisé sur des exclos implantés sur 2 zones géographiques du site, montre une **diminution significative des concentrations en pesticides dans le sol décapé et les parties souterraines des plantes**. Le décapage ne favorise cependant pas leur dégradation par voie biologique ou physicochimique puisqu'aucun sous-produit n'a été détecté en zone décapée ou non décapée.
- L'établissement **des bilans de flux de pesticides en entrée/sortie du sol** de Chautagne a permis de montrer que le processus de **transfert principal** est le **transfert sol-atmosphère par évaporation de l'eau du sol**. Les schémas conceptuels saisonniers sur les deux années d'étude montrent que le sol de la zone humide joue un rôle de « source de phytosanitaires » pour l'environnement. Si le décapage du sol favorise dans un premier temps l'émission des pesticides dans l'atmosphère par évaporation lors de la campagne de 2018, un nivellement des émissions semble se produire sur 2019, que le sol soit décapé ou non.
- Le processus d'évapotranspiration initialement suspecté se limite au seul processus **d'évaporation** du fait de l'absence de la translocation des pesticides vers les feuilles, pour les plantes prélevées.

Livrable (2). Prédire les échanges de phytosanitaires entre les différents compartiments d'intérêt - Modélisation par EQC Level III; Relier les mécanismes chimiques aux mécanismes biologiques.

- L'utilisation du modèle EQC Level III prévoit que **le sol** soit le réservoir principal des pesticides au sein de la MO à plus de 92% et que **la lixiviation** soit le processus principal de disparition de l'atrazine dans le milieu à 88% contre 8% pour le (S)-métochloré. Le processus de disparition complémentaire est attribué à la

dégradation par voie biologique et/ou physicochimique de ces derniers, i.e. à 12% pour l'atrazine et à 92% le (S)-métolachlore.

- La modélisation Level III ne prévoit pas d'évaporation significative des deux pesticides, ce qui est contraire aux résultats expérimentaux. Le modèle montre bien cependant que la **volatilisation** du **métolachlore** est influencée par l'humidité du sol (elle augmente quand l'humidité du sol augmente). A l'inverse, la volatilisation de l'atrazine ne se serait pas influencée par le taux d'humidité du sol.
- L'utilisation du modèle Level III étant rendu impossible peu après notre étude, une feuille de calcul prévisionnelle de répartition d'une substance quelconque au sein du milieu a été élaborée pour une approche simplifiée. Elle permet d'estimer l'adsorption de la substance sur le sol et/ou sa mobilité, sa volatilité en tant que produit pur et depuis la phase aqueuse, ainsi que sa possible incorporation dans les plantes. L'évaporation des phytosanitaires avec l'eau n'est pas évaluée.
- Une estimation hors Level III a mis en évidence que **l'infiltration** des pesticides en direction de la nappe est plus importante que le ruissellement de ceux-ci vers les drains, mais demeure à des niveaux de flux relativement faibles.
- Le **mécanisme physico-chimique primaire** mis en œuvre sur le site de Chautagne serait la **dissolution en phase aqueuse des phytosanitaires adsorbés sur le sol**. Présents dans la solution du sol, ils pourront être soit volatilisés dans l'atmosphère en fonction du taux d'humidité du sol de surface (<2 cm) et des conditions météorologiques (température extérieure, pluviométrie), soit être absorbés par les parties souterraines des plantes (rhizome et/ou racine d'Angiospermes mono- et dicotylédones).

6.2. Indicateurs physico-chimiques et biologiques proposés pour le suivi d'une opération de décapage du sol en zone humide

Livrable (3). Paramètres physico-chimique et biologiques clés influençant les flux de pesticides en zone humide tourbeuse ; Propositions d'indicateurs physico-chimiques et biologiques pertinents.

- Cette étude montre toute l'importance de prendre en compte le compartiment rhizosphérique (0-15cm) pour comprendre l'effet du décapage sur la dynamique des polluants et le fonctionnement biologique du milieu étudié *via* les **traits fonctionnels** des parties souterraines des plantes et des microorganismes du sol. Le **phosphore disponible**, la teneur en **carbone organique** du sol, le **stock initial en phytosanitaires**, et le **taux d'humidité du sol** sont proposés comme indicateurs-clés du décapage concernant la physicochimie des sols. La **respirométrie** est proposée comme indicateur du fonctionnement microbien des sols.
- D'autres paramètres tels que la **température extérieure** et le **taux d'humidité de surface (0-2 cm)** sont également d'importance à mesurer, car ils gouvernent le

phénomène d'évaporation. La **hauteur** et le **battement de la nappe** sont aussi nécessaires pour estimer le lessivage potentiel du sol.

- Dans le cadre de cette étude il n'est pas possible de fournir des indicateurs physiologiques de défense des plantes soumises aux phytosanitaires du fait des faibles concentrations en pesticides retrouvées dans les sols et les plantes. Cependant cette étude a mis en évidence l'effet du décapage sur les traits physiologiques du solidage avec notamment l'hypothèse d'une stratégie de défense déjà proposée dans la littérature dans d'autres milieux. Il augmenterait sa production de métabolites secondaires spécifiquement dans les rhizomes et racines lorsqu'il se retrouve en compétition avec d'autres espèces, sur sols décapés. Les paramètres mycorhiziens mesurés dans cette étude n'ont pas été retenus comme indicateur biologique du décapage, mais ils pourraient constituer un indicateur de suivi sur le long terme de l'évolution du fonctionnement global des sols.

6.3 Transposabilité, préconisations et points de vigilance lors des travaux de gestion

Livrable (4). Points de vigilances à proposer aux gestionnaires lors de travaux de reconversion de zones agricoles en zone humide ; Elaborer un protocole de suivi scientifique général, fréquence, durée, paramètres clés.

Pour être transposable, notre étude montre tout l'intérêt d'une collaboration entre scientifiques et gestionnaires notamment pour sélectionner des emplacements pertinents pour les prélèvements futurs et de définir le nombre de réplicats minimum pour appréhender les variabilités spatio-temporelles. Les emplacements devront être bien identifiés pour permettre un suivi temporel sur plusieurs années.

- **Préconisations avant le décapage du sol :**
 - Réaliser un diagnostic initial du site dès l'arrêt de la pratique agricole afin de déterminer les teneurs en contaminants présents dans le milieu, puis effectuer le même diagnostic avant le démarrage des travaux de restauration. Ces données permettront d'appréhender l'évolution des contaminants dans le temps et la résilience du milieu.
 - Prévoir des quantifications de phytosanitaires non seulement au niveau de l'horizon de surface mais aussi au niveau des horizons plus profonds pour estimer leur transfert possible en direction de la nappe.
 - Déterminer la hauteur de la nappe et de son battement pour estimer le lessivage des phytosanitaires du sol par la nappe.
 - Analyser la composition de la solution du sol constituant le compartiment réservoir en phytosanitaires susceptibles d'être évaporés.
 - Utiliser la feuille excel de prévision de la partition des contaminants entre les différents compartiments du milieu.

- Les indicateurs de suivis proposés seraient :
 - Les **profils du sol en phytosanitaires** jusqu'à la nappe,
 - Le **profil de la nappe et son battement**,
 - Les **teneurs en phytosanitaires dans la solution du sol** et des plantes
 - Le **taux d'humidité du sol** de surface et à 15cm
 - Les données météorologiques : **température, pluviométrie.**
 - L'estimation du caractère soluble, volatil ou lipophile des phytosanitaires et de leur **partition entre sol, eau, plantes.**

- **Préconisations au démarrage et pendant les travaux de décapage :**

- Idéalement, démarrer les travaux en hiver (faible température) et/ou en période de plus faible pluviométrie afin de limiter d'une part le pic d'émission de phytosanitaires en phase gazeuse dès les premières excavations de terres et d'autre part de limiter l'évaporation de la solution du sol contenant potentiellement les phytosanitaires solubilisés.
- Fréquence des analyses et des prélèvements proposés : une saison par an de préférence en automne sur toute la durée des travaux.

- Les indicateurs de suivis proposés seraient pour le :
 - **Le phosphore disponible,**
 - **Le carbone organique,**
 - **Le taux d'humidité**
 - **La respirométrie microbienne**
 - **Les teneurs en contaminants dans le sol, la nappe et les plantes (parties souterraines / parties aériennes).**

- **Préconisations Après décapage :**

- La fréquence des analyses et prélèvements resterait la même que lors de la phase travaux, mais sa durée pourrait être prolongée à 5 ans, afin de prendre en compte le retour à un état d'équilibre aussi bien au niveau des nouvelles conditions hydriques, que de la dynamique de la végétation se développant sur site et de leur stratégie de défense qui se modifie suite au décapage.

- Les indicateurs de suivis proposés :
 - **Le phosphore disponible,**
 - **Le carbone organique,**
 - **Le taux d'humidité**
 - **La respirométrie microbienne**
 - **Les teneurs en contaminants dans le sol, la nappe et les plantes (parties souterraines / parties aériennes).**

- La valorisation fourragère ou de paille de la zone concernée pourra se faire dans la mesure où comme sur le site d'étude de Chautagne, aucun contaminant dans les

parties aériennes des plantes n'a été détecté, limitant tout risque de transfert de contaminants dans le réseau trophique *via* la végétation.

6.5 Valorisation : Rapport bibliographique ; Fiches outils (ZABR) ; Comparaison avec des projets de l'Agence de l'eau RMC.

Livrable (5) Etude bibliographique scientifique sur les processus de transferts des micropolluants en zone de tourbière alcaline et vers les plantes ; Comparaison avec les indicateurs RhoMéO et le projet PENATH.

- **L'étude bibliographique**, a fait l'objet d'un rendu au 10 mai 2019, sur la « Dynamique des Transferts de pesticides dans des tourbières et réponses de la végétation et des microorganismes ». Ce rapport comporte deux parties principales axées sur les,
 - 1) Processus de sorption, transferts et dégradation des pesticides dans le milieu (air, eau, sol, plantes), et,
 - 2) Réponses de la végétation et des communautés microbiennes aux pesticides (plantes, mycorhizes, microorganismes du sol).
- **En lien avec la ZABR** certains points clés concernant des aspects méthodologiques du travail à destination des gestionnaires de zone humide ont été et seront synthétisés par la réalisation de fiche outils. Ces fiches permettront de montrer la transposabilité des résultats obtenus avec DynaMOT pour la réhabilitation de milieux humides.
 - Fiche technique 1* - « Chambre à flux pour la mesure des flux de contaminants évapotranspirés à partir du sol ». Finalisée (Annexe2) et disponible sur le site ZABR <https://www.zabr.assograie.org/boite-a-outils/>
 - Fiche technique 2* - « Méthodologie de préparation des échantillons de plantes et de sols associés pour des analyses chimiques (pesticides, physico-chimie des sols) et biologiques (plantes-microorganismes) ». En préparation- site de la ZABR
 - Fiche technique 3* - « Protocoles d'extractions pour quantifier de faibles teneurs en pesticides dans les plantes ». En préparation- site de la ZABR
 - Fiche technique 4* - « Protocole de suivi et préconisations et pour la restauration de zones humides tourbeuses faisant l'objet d'une contamination par des phytosanitaires ». En préparation- site de la ZABR
- **Publications** internationales : valorisation scientifique à court et moyen terme sous forme idéalement de 4 articles:
 - Article 1 « Mise en évidence du phénomène d'évaporation des phytosanitaires en zone humide »,
 - Article 2 « Effet du décapage sur les pesticides et le fonctionnement de la rhizosphère en zone humide après culture intensive de maïs »,
 - Article 3 « Effet du décapage sur le devenir des contaminants d'une zone humide, préalablement cultivée en maïs, en fonction des saisons »,

- Article 4 « Effet du décapage du sol contaminé sur les traits physiologiques d'une espèce exotique envahissante, le solidage (*Solidago gigantea*) en zone humide ».

➤ Indicateurs **RhoMéO** :

Le projet DynaMOT montre qu'il serait possible d'intégrer de nouveaux indicateurs pour le projet **RhoMéO** conduit par Agence de l'Eau RMC **et la** Région Auvergne Rhône Alpes en collaboration avec les CEN Savoie et Rhône-Alpes proposent des indicateurs pour le suivi des restaurations des zones humides (Porteret, 2017) en lien avec la restauration des zones humides par décapage :

- ✓ **I14** = Estimation de la partition des contaminants de la zone humide entre les différents compartiments de l'environnement (via la feuille de calcul proposée).
- ✓ **I15** = Stock en phytosanitaires présents dans le sol, concentrations dans les cours d'eau-drains et nappe, plantes : partition réelle des phytosanitaires entre les différents compartiments de l'environnement.
- ✓ **I16** = Dynamique des flux d'évapotranspiration de l'eau et des phytosanitaires. En complément des indicateurs **I01, I03 et I04** existants.
- ✓ **I17** = Indice de bioaccumulation. Valider la fin de la restauration et la réutilisation de la végétation pour une valorisation agricole. En complément des indicateurs **I06, I07 et I08** existants.

Le détail de ces indicateurs au format RhoMeO sont donnés en **ANNEXE IJKL**.

➤ Comparaison des résultats de DynaMOT avec le projet **PENATH** -Agence de l'eau RMC et le BRGM (Gourcy et al., 2012)

Les objectifs du projet DynaMOT sont complémentaires de ceux de PENATH car ils répondent à un questionnement différent, avec un travail pluridisciplinaire focalisé sur la rhizosphère, la caractérisation des transferts, notamment entre le sol et l'atmosphère, et la recherche d'indicateurs physico-chimiques et biologiques d'intérêt pour une bonne gestion de la réhabilitation de zones humides. Les objectifs du projet PENATH avaient pour but d'évaluer des outils et des méthodes pour l'étude des transferts de contaminants en zone non saturée (ZNS). Il s'agissait d'utiliser des traceurs chimiques afin d'identifier les zones d'écoulement préférentiels et les vitesses d'écoulement en ZNS, d'étudier la qualité des eaux souterraines pour expliquer des variations de concentrations et les temps de transfert des contaminants au sein de la nappe, et d'étudier le transfert des pesticides sous forme dissoute ou adsorbée à de la matière en suspension dans la colonne du sol en ZNS. Les résultats expérimentaux de PENATH concernent le transfert des pesticides en zone en ZNS montrent entre autres, que le phénomène de sorption des pesticides est faible mais non nul sur des matériaux du sol de type sable et gravier, avec une meilleure sorption du (S)-métolachlore par rapport à l'atrazine. Par ailleurs, il existe un effet retard dans le transfert de la ZNS vers la ZS qui dépend des propriétés des contaminants et de la lithologie de la ZNS. Le fait que le sol étudié soit à caractère exclusivement minéral et non organique, comme c'est le cas en tourbière de zone humide, il n'est pas possible de réutiliser les données de PENATH, notamment sur un transfert des pesticides qui serait facilité sous forme dissoute et particulière de la ZNS vers la ZS. Le rapport bibliographique (**2019**) a montré en effet que la présence de MO modifiait profondément les interactions.

6.6. Perspectives du projet DynaMOT

Le projet DynaMOT s'est déroulé en amont de la restauration complète du site supervisée par le CEN Savoie, avant le décapage du sol sur l'ensemble du site et le rehaussement du niveau de la nappe par comblement des drains par les terres excavées. **L'impact de la restauration hydraulique** sur les transferts de phytosanitaires et le fonctionnement de la rhizosphère n'a donc pas pu être étudié. **Un suivi du site à moyen terme (5 ans)** serait pertinent avec les indicateurs proposés, car il serait riche d'informations tant fondamentales pour les scientifiques (suivi de l'évolution hydrologique du site et son impact sur le transfert des phytosanitaires, relation MO-pesticides...), qu'appliquées pour aider aux choix de restauration des gestionnaires. Par ailleurs, comme il l'a été constaté entre 2018 et 2019 avec une crue du Rhône importante impactant le fonctionnement du site par une remobilisation des pesticides, l'apparition d'évènements climatiques plus fréquents incite à maintenir une surveillance à moyen terme du site pour mieux comprendre les transferts multicompartimentaux.

En parallèle à ce suivi à moyen terme proposé, d'autres perspectives sont envisagées sous forme de questionnement :

- Quel est le devenir des pesticides des sols décapés ayant servi à reboucher les drains ? Il serait possible qu'une augmentation des concentrations en pesticides dans les eaux de surface (étang) ou en mouvement, ainsi qu'à l'exutoire se produise.
- Quel est le transfert des pesticides de l'horizon de surface vers la nappe ? Ce transfert est abordé dans le projet PENATH, et mériterait un développement particulier en zone riche en MO. En association avec les caractéristiques d'écoulement de la nappe et les quantités de pesticides mobilisables par celle-ci, il serait possible d'évaluer la capacité de la nappe à « lessiver » le sol, i.e. à mobiliser les pesticides présents dans la ZS et à les transporter vers l'exutoire. Le temps de résidence de la contamination du site pourrait alors être déterminé.
- Quel est le lien entre les pesticides stockés dans les plantes et la quantité de biomasse produite ? Le projet DynaMOT a montré que l'absorption des pesticides par les parties souterraines des plantes était de concentration faible mais en quantité importante. La détermination de la quantité de biomasse en lien avec l'indicateur de bioconcentration, permettrait d'évaluer l'importance de la phytoremédiation vis-à-vis des autres processus de transfert. En parallèle, un suivi de la dynamique de la végétation et les traits fonctionnels d'espèces cibles semblent nécessaire selon leur valorisation.
- Comment tester les indicateurs chimiques et biologiques proposés à d'autres zones humides ? Au regard de la complexité des interactions spatio-temporels de l'effet du décapage sur la dynamique des contaminants, il a été possible de proposer des indicateurs physico-chimiques et biologiques clés. Ces indicateurs seraient à tester sur d'autres tourbières alcalines. Le marais de Lavours pourrait constituer en ce sens un site privilégié, avec la même problématique de culture du maïs en zone humide. Il serait également envisageable d'établir un réseau sur d'autres zones humides

françaises pour mieux tester ces indicateurs et apporter une aide à la restauration des zones humides.

- Comment valoriser les exclos mis en place ? ces exclos mériteraient d'être entretenus et pérennisés pour permettre de réaliser des suivis à long terme de cette zone humide. Ce dispositif pourrait également servir à la communauté scientifique car à notre connaissance ce site expérimental est unique en France.

7. Bibliographie

Agence de l'eau RMC - Burgeap (**2014**) La plaine de Chautagne - les alluvions du Rhône amont. Rapports BURGEAP REAUCE00775, REAUCE00858 et REAUCE00939 téléchargeables sur www.eaurmc.fr

Alef, K. (**1995**) Soil respiration. In : Methods in applied soil microbiology and Biochemistry. Alef, K. and Nannipieri, P. (Eds), Academic Press, 576 pp. Harcourt Brace & Company, Publishers.

ANSES (**2013**) Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, Contamination de l'air par les pesticides, du 17/01/2013.
<https://www.anses.fr/fr/content/contamination-de-l%E2%80%99air-par-les-pesticides>
consulté le 09/02/2022.

ANSES (**2019**) Avis de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à l'évaluation de la pertinence des métabolites de pesticides dans les eaux destinées à la consommation humaine. Saisine n°2015-SA-0252, 30 janvier 2019.

Atmo Auvergne (**2005**) Mesure de pesticides dans la région de Clermont-Ferrand.

Atmo Auvergne (**2006**) Les pesticides dans l'air en France et en Auvergne : Etat des lieux.

Aussenac G. et Boulangeat C. (**1980**) Interception des précipitations et évapotranspiration réelle dans des peuplements de feuillu (*Fagus silvatica* L.) et de résineux (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb) Franco). Annales des sciences forestières, INRA/EDP Sciences, 37 (2) pp.91-107.

Barriuso E., Houot S. (**1996**) Rapid mineralization of the s-triazine ring of atrazine in soils in relation to soil management. Soil Biology and Biochemistry, 28, 10-11, 1341-1348.

Baize D. (**2018**) Guide des analyses en Pédologie, 3^{em} édition revue et augmentée. Editions Quae. 326 p.

Bedos C., Cellier P., Calvet R., Barriuso E. and Gabrielle B. (2002) Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. *Agronomie* 22, 21–33.

Bedos C., Genermont S., Le Cadre E., Garcia L., Barriuso E., Cellier P. (2009) Modelling pesticide volatilization after soil application using the mechanistic model Volt'Air. *Atm. Environ.* 43, 3630 – 3639.

Bedos C., Alletto L., Durand B., Fanucci O., Brut A., Bourdat-Deschamps M., Giuliano S., Loubet B., Ceschia E. and Benoit P. (2017) Observed volatilization fluxes of S-metolachlor and benoxacor applied on soil with and without crop residues. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 3985–3996.

Bintein S., Devillers J. (1996) Evaluating the Environmental fate of atrazine in France, *Chemosphere* 32, 2441 – 2456.

Boehncke A., Siebers J., Nolting H. G. (1990) Investigations of the evaporation of selected pesticides from natural and model surfaces in field and laboratory. *Chemosphere*, 1, 1109–1124.

Bonjoch N. P., Tamayo P. R. (2001) Protein content quantification by Bradford method. In : reigosa Roger M. J. (Eds), *Handbook of Plant Ecophysiology Techniques*. Springer, Dordrecht Publishers, pp 283-295.

Bozlaker A., Muezzinoglu A. and Odabasi M. (2008). Atmospheric concentrations, dry deposition and air–soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey. *Journal of Hazardous Materials* 153, 1093-1102.

BRGM (2008) Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes - Application dans un contexte de gestion des impacts sur les eaux souterraines.

Carringer R. D., Weber J. B. and Monaco T. J. (1975) Adsorption-Desorption of Selected Pesticides by Organic Matter and Montmorillonite. *J. Agric. Food Chem.*, 23, 3, 568–572.

Chiapusio G. et Binet P. (2016) Etude de la zone humide de Chautagne. Rapport étudiant M1, Université Bourgogne Franche-Comté.

Chiapusio G., Puijalon S., Binet P., Criquet S. et David B. (**2019**) « Dynamique des Transferts de pesticides dans des tourbières et réponses de la végétation et des microorganismes », Rapport bibliographique, Action 58 programme 2018 ZABR-Agence de l'eau RMC.

Chiapusio G., Puijalon S., Binet P., Criquet S. et David B. (**2022**) Rapport bibliographique : « Dynamique des transferts et effets des micropolluants organiques persistants dans le fonctionnement d'une tourbière alcaline en restauration », Action 58 programme 2018 ZABR-Agence de l'eau RMC, 72p.

Cotel S., Schäfer G., Traverse S., Marzougui-Jaafar S., Gay G., Razakarisoa O. (2015) Evaluation of VOC fluxes at the soil-air interface using different flux chambers and a quasi-analytical approach. Water Air Soil Pollut. 226, 356-376.

Cousins I. T., Hartlieb N., Teichmann C. and. Jones K. C (**1997**) Measured and predicted volatilisation fluxes of PCBs from contaminated sludge-amended soils. Environmental Pollution 97, 229-238.

Couvidat F., Bedos C., Gagnaire N., Carra M., Ruelle B., Martin P., Poméon T., Alletto L., Armengaud A., Quivet E. (**2022**) Simulating the impact of volatilization on atmospheric concentrations of pesticides with the 3D chemistry-transport model CHIMERE: Method development and application to S-metolachlor and folpet, Journal of Hazardous Materials, 424, 127497.

Delage D. (**1998**) Variation du coefficient de ruissellement en milieu rural. Office international de l'eau.

Directive Cadre Européenne (**2006**) Directive 2006/118/ce du parlement européen et du conseil du 12 décembre 2006 sur la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration. Journal officiel de l'Union européenne (L 372/19 - L 372/31).

ECHA (**2008**) <https://echa.europa.eu/fr> consulté le 15 juin 2019.

Fédération Atmo (**2006**) Contamination de l'air par les pesticides : nouvelle composante de la pollution de l'air, dans Revue officielle de la fédération nationale des AASQA.

Gahon E. (**2016**) Projet de restauration d'une tourbière en Chautagne. Etat des lieux sur la parcelle D705. Rapport de stage, Master 1 EPGM, Université Savoie Mont-Blanc, Juin 2016.

Garland J. L., Mills A. L. (**1991**) Classification and Characterization of Heterotrophic Microbial Communities on the Basis of Patterns of Community-Level Sole-Carbon-Source Utilization. *Applied and Environmental Microbiology*, 57, 2351–2359.

Gish T. J., Sadeghi A. and Wienhold B. J. (**1995**) Volatilization of Alachlor and atrazine as influenced by surface litter. *Chemosphere*, 31, 4, 2971-2982.

Glotfelty D. E., Taylor A. W., Turner B. C, Zoller W.H. (**1984**) Volatilization of Surface-Applied Pesticides from Fallow Soil, *J. Agric. Food Chem.* 32, 638–643.

Glotfelty D. E., Leech M. M., Jersey J. and Taylor A. W. (**1989**) Volatilization and Wind Erosion of Soil Surface Applied Atrazine, Simazine, Alachlor, and Toxaphene. *J. Agric. Food Chem.* 37, 546-551.

Gourcy L., Baran N., Gutierrez A., Klinka T., Moulodi N., Lopez B., Levillon F. (**2012**) Evaluation d'outils et de méthodes potentiellement applicables dans l'étude du transfert de l'eau et solutés en milieu hétérogène, Rapport final BRGM/RP-61848-FR.

Grass B., Wenclawiak B.W., Rüdell H. (**1994**) Influence of air velocity, air temperature, and air humidity on the volatilization of trifluralin from soil, *Chemosphere*, 28, 491–499.

Harper L. A., McDowell L. L., Willis G. H., Smith S. J., Southwick L. M. (**1983**) Microclimate Effects on Toxaphene and DDT Volatilization from Cotton Plants, *Agron. J.* 75 295–302.

He X., Chen S., Quan X., Zhao Y. and Zhao H. (**2009**) Temperature-dependence of soil/air partition coefficients for selected polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides over a temperature range of –30 to +30°C. *Chemosphere* 76, 465-471.

Huntscha S., Singer H., Canonica S., Schwarzenbach R.P. Fenner K. (**2008**) Input Dynamics and Fate in Surface Water of the Herbicide Metolachlor and of its Highly Mobile Transformation Product Metolachlor ESA, *Environmental Science & Technology* 42 (15), 5507-5513.

INERIS (**2018**) Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques, en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 31 décembre 2017. Rapport INERIS-DRC-17-164559-10404A du 13/03/2018.

Kim D.-O., Jeong S. W. and Lee C. Y. (**2003**) Antioxidant capacity of phenolic phytochemicals from various cultivars of plums. *Food Chem.*, 81, 321–326.

Kolpin D. W., Thurman E. M., Linhart S. M. (**1998**) The Environmental Occurrence of Herbicides: The Importance of Degradates in Ground Water, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 35, 385–390.

Koske R. E. and Gemma J. N. (**1989**) A modified procedure for staining roots to detect VA mycorrhizas. *Mycological Research*, 92, 486-505.

Li Zijian (**2020**) *Journal of Environmental Management*, Spatiotemporal pattern models for bioaccumulation of pesticides in common herbaceous and woody plants, 276, 111334.

Lovelock C. E., Wright S. F., Nichols K. A. (**2004**) Using glomalin as an indicator for arbuscular mycorrhizal hyphal growth: an example from a tropical rain forest soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 36, 6, 1009-1012.

Meijer S. N., Shoeib M., Jones K. C. and Harner T. (**2003**) Air–Soil Exchange of Organochlorine Pesticides in Agricultural Soils. 2. Laboratory Measurements of the Soil–Air Partition Coefficient. *Environmental Science & Technology* 37, 1300-1305.

Millet M., Wortham H., Sanusi A., Mirabel P. (**1997**) Atmospheric Contamination by Pesticides: Determination in the Liquid, Gaseous and Particulate Phases, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 4, 172 – 180.

Moragues-Saitua L., Merino-Martín L., Stokes A., Staunton S. (**2019**) Towards meaningful quantification of glomalin-related soil protein (GRSP) taking account of interference in the Coomassie Blue (Bradford) assay. *European Journal of Soil Science*, 70, 727-735.

NIST (**2021**) <https://www.nist.gov/chemical-thermodynamics-chemical-properties>, consulté le 21/11/2021.

Porteret J. (**2017**) Guide méthodologique d'utilisation des indicateurs pour le suivi des travaux de restauration. La boîte à outils de suivi des zones humides – RhoMeO.

Porteret J., Brun A. (2017) Présentation du contexte d'émergence du projet de restauration de la tourbière de Chautagne. Enjeux, objectifs et perspectives de restauration en forêt domaniale et sur une parcelle agricole de Chautagne). Colloque sur les Retours d'expériences de restauration et de valorisation de tourbières, Ruffieux (73) 15-16 mai 2017.

Porteret J. (2018) Journée d'échanges techniques, la Voulte-sur-Rhône (Ardèche) Agriculture et zones humides : quelles perceptions et synergies dans les territoires ? Marais de chautagne: restauration d'une zone humide et transformation des pratiques, 17 janv. 2018.

Prueger J. H., Hatfield J. L., and Sauer T. J. (2000) Metolachlor Volatilization Estimates in Central Iowa, Agrochemical Fate and Movement. 3, 201-216.

Prueger J. H., Gish T. J., McConnell L. L., McKee L., Hatfield J. L. and Kustas W. P. (2005) Solar radiation, relative humidity and soil water effects on metolachlor volatilization. Environ. Sci. Technol. 39,5219 – 5226.

Rice C. P., Nochetto C. B. and Zara P. (2002) Volatilization of Trifluralin, Atrazine, Metolachlor, Chlorpyrifos, α -Endosulfan, and β -Endosulfan from Freshly Tilled Soil, Journal of Agricultural and Food Chemistry 50 (14) 4009-4017.

Ritz K., Young I. (2004) Interactions between soil structure and fungi. Mycologist, 18 (2) 52-59.

Rudel H. (1997) Volatilization of pesticides from soil and plant surfaces. Chemosphere, 35, 143-152.

Sanusi A., Millet M., Mirabel P., Wortham H. (1999) Gas-particle partitioning of pesticides in atmospheric samples, Atmos. Environ. 33, 4941 – 4951.

Schneider P., Scheunert I. and Kettrup A. (1992) Comparison of short-term and long-term. experiments determining the volatility of atrazine from different soil surfaces. The Science of the Total Environment, 123-124, 391-398.

Selvi C. and Paramasivam M. (2017) Review on pesticide residue analytical methods and residue status in medicinal plants, Journal of Entomology and Zoology Studies, 5 (3) 945 - 950.

Sheng G., Johnston C. T., Teppen B. J., and Boyd S. A. (2001) Potential Contributions of Smectite Clays and Organic Matter to Pesticide Retention in Soils. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 6, 2899–2907.

Shi X., Ji L., Zhu D. (2010) Investigating roles of organic and inorganic soil components in sorption of polar and nonpolar aromatic compounds. *Environmental Pollution*, 158, 1, 319-324.

Sicbaldi F., Sacchi G. A., Trevisanand M., Del Re A. A. M. (1997) Root Uptake and Xylem Translocation of Pesticides from Different Chemical Classes. *Pestic. Sci.*, 50, 111-119.

Singleton V. L., Orthofer R., Lamuela-Raventós R. M. (1999) Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*, 299, 152-178.

Spencer W. F., Cliath M. M. (1973) Pesticide volatilisation as related to water loss from soil, *J. Environ. Qual.* 2, 284–289.

Trouvelot A., Kough J. L. and Gianinazzi-Pearson V. (1985) Mesure du taux de mycorhization VA d'un système racinaire. Recherche de méthodes d'estimation ayant une signification fonctionnelle. In : *Physiological and genetical aspects of mycorrhizae. Proceedings of the 1st European Symposium on Mycorrhizae, INRA, Paris*, pp 217-221.

Van den Berg F., Kubiak R., Benjey W. G., Majewski M. S., Yates S. R, Reeves G. L., Smelt J.H., Van der Linden A. M. A. (1999) Emission of pesticides into the air, *Water Air Soil Pollut.* 115 195–218.

Wang D., Yang M., Jia H., Zhou L. and Li Y. (2008) Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and air of Dalian areas, China: an assessment of soil-air exchange. *Journal of Environmental Monitoring* 10, 1076-1083.

Wilkowska A., Biziuk M. (2011) Review : Determination of pesticide residues in food matrices using the QuEChERS methodology, *Food Chemistry* 125, 803 - 812.

Woodrow J. E., Seiber J. N. and Baker L.W. (**1997**) Correlation techniques for estimating pesticide volatilization flux and downwind concentrations. Environ. Sci. Technol. 31, 523 - 529.

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Localisation de la parcelle D 705, terre à nue (cerclée en rouge) à proximité du Lac du Bourget et du Rhône (<https://www.geoportail.gouv.fr/carte>; 2015). Le réseau hydrographique apparaît en bleu.

Figure 2. Localisation des exclos Nord, Sud et Témoin du site d'étude D 705 en Chautagne (73), et gradient hydraulique (flèche bleue).

Figure 3. Exclos Nord, Sud et Témoin lors de la première campagne de prélèvement en juin 2018. Pour chaque exclos la moitié de la surface est décapée sur 15 cm (photographies du haut) et l'autre n'est pas décapée (photographies du bas).

Figure 4. Configuration-type d'un exclos de 130 m². R1, R2, R3, R4 : délimitation des 4 réplicats de 6 m² chacun. Dispositif 1 et 2 : prélèvements des émissions de phytosanitaires provenant du sol, pour des mesures *in situ* intégratives hebdomadaires.

Figure 5 : Fonctionnement de la chambre à flux : i) Collecte des émissions particulaires sur un filtre à particules, ii) Collecte de l'eau évapotranspirée par le sol et la végétation dans un bidon inox enterré, iii) Collecte des émissions gazeuses du sol par adsorption sur mousse en polyuréthane (PUF) en sortie (OUT). Une PUF en entrée (IN) assure une entrée d'air épuré dans la chambre.

Figure 6 : **a.** Implantation de la chambre à flux et du système de pompage sur site. **b.** Chambre à flux : surface au sol de 0,8 m². Disposition sous tente pour une protection des intempéries. Le condenseur enterré est relié au système de pompage, mis également à l'abri dans une malle sous une autre tente.

Figure 7. Jauge Owen pour la collecte des retombées atmosphériques (Surface de collecte de 0,07 m²).

Figure 8. Préleveur atmosphérique de particules et de gaz (gauche) avec à l'intérieur un coffret (droite) la pompe bas débit, le porte filtre à particules et le porte mousse (PUF) pour la collecte des gaz. Dispositif sur batterie alimenté par panneau photovoltaïque.

Figure 9. a. Drain à proximité des exclos. **b.** piézomètre installé au milieu chaque exclos entre la partie décapée et non décapée.

Figure 10. Notation de l'infection mycorhizienne en classes de 0 à 5 et de la richesse en arbuscules des racines (Trouvelot et *al.*, 1985).

Figure 11. Concentrations en atrazine (ng /g Dry Weight) et en métolachlore (ng /g Dry Weight) des sols rhizosphériques décapés (points gris) et non décapés (points noirs) des exclos nord et sud en Juin 2018 et en juin 2019. Moyenne ± Ecart-type avec n=4 * indique une différence statistique $P < 0.05$ – Comparaison multiple de Tukey.

Figure 12. Concentrations en Atrazine (ng /g Dry Weight) et en métolachlore (ng /g Dry Weight) des parties souterraines des plantes (racines, rhizomes) de sols rhizosphériques décapés (points gris) et non décapés (points noirs) des exclos nord et sud en juin 2018 et en juin 2019. Moyenne ± Ecart-type avec n=4 * indique une différence statistique $P < 0.05$ - Comparaison multiple de Tukey.

Figure 13. Concentrations en glomaline (g /kg Dry Weight) dans les sols rhizosphériques décapés (points gris) ou non décapés (points noirs) des exclos nord et sud en juin 2018 et juin 2019. Moyenne ± Ecart-type avec n=4 * indique une différence statistique $P < 0.05$ - Comparaison multiple de Tukey.

Figure 14. Mycorhizes- Fréquence de colonisation (F) et intensité de colonisation (M) des racines dans les sols décapés (points gris) et non décapés (points noirs) des exclos nord et sud en juin 2018 et en juin 2019. Moyenne \pm Ecart-type avec $n=4$ * indique une différence statistique $P < 0.05$ - Test.

Figure 15. Diversité (Indice de diversité H' -sans unité) et activités microbiennes --respirométrie ($\text{mg O}_2 \text{g}^{-1} \text{MS j}^{-1}$) dans les sols rhizosphériques décapés (points gris) et non décapés (points noirs) des exclos nord et sud en Juin 2018 et juin 2019. Moyenne \pm Ecart-type avec $n=4$ * indique une différence statistique $P < 0.05$ - Test.

Figure 16. Concentrations en carbone organique (g /kg Dry Weight) et en phosphore disponible (g /kg Dry Weight) quantifiées dans les sols rhizosphériques décapés (points gris) et non décapés (points noirs) des exclos nord et sud en juin 2018 et en juin 2019. Moyenne \pm Ecart-type avec $n=4$ * indique une différence statistique $P < 0.05$ - Test.

Figure 17. pH, Calcaire total (g/kg Dry Weight) et Taux d'humidité (%) des sols rhizosphériques décapés (points gris) et non décapés (points noirs) des exclos nord et sud en Juin 2018 et en juin 2019. Moyenne \pm Ecart-type avec $n=4$ * indique une différence statistique $P < 0.05$ - Comparaison multiple de Tukey.

Figure 18. Analyse en composante principale (PCA 1 x PCA 2) de l'effet du décapage sur le fonctionnement de la rhizosphère à partir des paramètres physico-chimiques et biologiques mesurés. Les traitements correspondent aux échantillons-exclos ESPD (Exclos Sud Pas Décapé), ESD (Exclos Sud Décapé), ENPD (Exclos Nord Pas Décapé), END (Exclos Nord Décapé) pour la campagne de juin 2018 (en jaune) et juin 2019 (en rouge).

Figure 19. Analyses en composante principale (PCA 1 x PCA 2) de l'effet du décapage sur le fonctionnement de la rhizosphère à partir des paramètres physico-chimiques et biologiques mesurés pour les échantillons de l'exclos nord **(a)** et sud **(b)**. Les traitements correspondent aux échantillons-exclos ESPD (Exclos Sud Pas Décapé), ESD (Exclos Sud Décapé), ENPD (Exclos Nord Pas Décapé), END (Exclos Nord Décapé) pour la campagne de juin 2018 (en jaune) et juin 2019 (en rouge).

Figure 20. Concentrations en Atrazine (ng /g Dry Weight) et en métolachlore (ng /g Dry Weight) des sols rhizosphériques décapés (points gris) et pas décapés (points noirs) des exclos nord et sud en Juin et Septembre 2018 et en Juin et Septembre 2019. Moyenne \pm Ecart-type avec $n=4$ * indique une différence statistique $P < 0.05$ – Comparaison multiple de Tukey.

Figure 21. Concentrations en Atrazine (ng /g Dry Weight) et en métolachlore (ng /g Dry Weight) des parties souterraines (racines, rhizomes) des plantes prélevées dans des sols décapés (points gris) et non décapés (points noirs) des exclos nord et sud en Juin et Septembre 2018 et en Juin et Septembre 2019. Moyenne \pm Ecart-type avec $n=4$ * indique une différence statistique $P < 0.05$ - Comparaison multiple de Tukey.

Figure 22. Concentrations en carbone organique (g/kg DW) et en phosphore disponible (g /kg DW) quantifiées dans les sols rhizosphériques décapés (points gris) et pas décapés (points noir) des exclos nord et sud en juin et septembre 2018 et en Juin et Septembre 2019. Moyenne \pm Ecart-type avec $n=4$ * indique une différence statistique $P < 0.05$ - Comparaison multiple de Tukey.

Figure 23. pH, Calcaire total (g/kg Dry Weight) et Taux d'humidité (%) quantifiés dans les sols rhizosphériques décapés (points gris) et pas décapés (points noir) des exclos nord et sud en Juin et Septembre 2018 et en Juin et Septembre 2019. Moyenne \pm Ecart-type avec $n=4$ * indique une différence statistique $P < 0.05$ - Comparaison multiple de Tukey.

Figure 24. Analyse en composante principale (PCA 1 x PCA 2) de l'effet du décapage sur le devenir des contaminants à partir des paramètres physico-chimiques mesurés dans le sol et la plante. Les traitements correspondent aux échantillons-exclos ESPD (Exclos Sud Pas Décapé), ESD (Exclos Sud Décapé), ENPD (Exclos Nord Pas Décapé), END (Exclos Nord Décapé) pour les campagnes de juin 2018 (en jaune), juin 2019 (en rouge), septembre 2018 (en bleu) et septembre 2019 (en vert).

Figure 25. Analyses en composante principale (PCA 1 x PCA 2) de l'effet du décapage sur le devenir des contaminants à partir des paramètres physico-chimiques mesurés dans le sol et la plante pour les échantillons de l'exclos nord **(a)** et sud **(b)**. Les traitements correspondent aux échantillons-exclos ESPD (Exclos Sud Pas Décapé), ESD (Exclos Sud Décapé), ENPD (Exclos Nord Pas Décapé), END (Exclos Nord Décapé) pour les campagnes de juin 2018 (en jaune), juin 2019 (en rouge), septembre 2018 (en bleu) et septembre 2019 (en vert).

Figure 26. Analyse en composante principale (PCA 1 x PCA 2) de l'effet du décapage sur les traits physiologiques du solidage à partir des paramètres physico-chimiques mesurés dans la plante. Les traitements correspondent aux échantillons-exclos ESPD (Exclos Sud Pas Décapé), ESD (Exclos Sud Décapé), ENPD (Exclos Nord Pas Décapé), END (Exclos Nord Décapé) pour la campagne de juin 2019.

Figure 27. Analyse en composante principale (PCA 1 x PCA 2) de l'effet du décapage sur les traits physiologiques du solidage à partir des paramètres physico-chimiques mesurés dans la plante. Les traitements correspondent aux échantillons-exclos ENPD (Exclos Nord Pas Décapé), END (Exclos Nord Décapé) pour les campagnes de juin (en rouge) et septembre (en vert) 2019.

Figure 28. Flux surfacique journalier d'atrazine et de métolachlore émis en phase gazeuse à partir du sol lors des saisons estivales et automnales de 2018 et 2019.

Figure 29. Flux d'atrazine et de métolachlore gazeux émis en fonction de la température de l'air extérieur sur les deux années de campagne 2018 et 2019, en zones décapées et non décapées.

Figure 30. Influence du décapage sur les flux gazeux surfaciques journaliers d'atrazine **(a, c)** et de métolachlore **(b, d)** émis, lors des étés et automnes 2018 et 2019.

Figure 31. Flux d'atrazine **(a)** et de métolachlore **(b)** émis en phase gazeuse en fonction de leur concentration respective dans les sols. MS : matière sèche.

Figure 32. Evolution de l'humidité relative du sol en fonction de la saison **(a)** en été et **(b)** en automne, de la profondeur et du décapage en 2019.

Figure 33. Influence de l'humidité du sol de surface (0-2 cm) sur les flux de pesticides émis dans l'atmosphère à partir de **(a)** la zone décapée et **(b)** non décapée.

Figure 34. Emissions gazeuse d'atrazine **(a)** et de métolachlore **(b)** en fonction de la concentration en pesticides dans la partie racinaire.

Figure 35. Emissions d'atrazine et de métolachlore gazeux en fonction de la respiration, en zone décapée et non décapée.

Figure 36. Flux hebdomadaire moyen des évaporations collectées en 2018 et 2019. Températures extérieures (ext.) maximum et minimum (jour/nuit) enregistrées sous abri (tente), et, températures prises à l'intérieur (int.) de la chambre à flux.

Figure 37. Comparaison de l'évaporation entre la période estivale et automnale, sur 2018 et 2019.

Figure 38. Flux d'évaporation en lien avec les niveaux de précipitation et de températures sur site, périodes estivale et automnale de 2018 et 2019 (interpolation par krigeage sur Surfer®).

Figure 39. Effet du décapage sur les flux d'eaux évaporées depuis les sols en été 2018 et 2019.

Figure 40. Panorama saisonnier 2018-2019 des pesticides émis dans l'atmosphère par évaporation, zones décapée et non décapée confondues.

Figure 41. Flux d'atrazine et de métolachlore volatilisés en fonction de la température, sur les deux années de campagne 2018 et 2019, toutes zones décapées et non décapées confondues.

Figure 42. Emissions **(a)** d'atrazine et **(b)** de métolachlore en été 2018 et 2019 ; **(c-d)** en automne 2018 et 2019 respectivement, pour les zones décapées et non décapées.

Figure 43. Emissions **(a)** d'atrazine et **(b)** de métolachlore en 2018 et 2019 pour les zones décapées et non décapées, en fonction de la concentration en pesticides dans les sols.

Figure 44. Influence de l'humidité du sol (0-2 cm) sur les flux de pesticides évaporés dans l'atmosphère, **(a)** d'atrazine et **(b)** de métolachlore.

Figure 45. Flux d'atrazine **(a)** et de métolachlore **(b)** émis par évaporation en fonction des concentrations moyennes en pesticides retrouvées dans la partie racinaire des plantes.

Figure 46. Evaporation de l'atrazine et du métolachlore en fonction de l'activité respiratoire des microorganismes du sol.

Figure 47. Flux d'acide métolachlore éthane sulfonique (ESA) évaporé en fonction de la saison et de la nature de la zone décapée ou non du sol de surface.

Figure 48. Emissions du métolachlore et de l'ESA en zone décapée et non décapée, **(a)** en été et **(b)** en automne 2019.

Figure 49. Pesticides présents dans les eaux d'évaporation de l'année 2019, issues de la zone décapée et non décapée.

Figure 50. Structures chimiques de pesticides également présents dans les eaux d'évaporation.

Figure 51. Rapport de concentration dans les différents compartiments. A/M = Atrazine / Métolachlore ; A/S = Atrazine / Simazine ; M/E = Métolachlore / ESA.

Figure 52. Pesticides émis dans l'atmosphère par évaporation, à partir de la parcelle Témoin.

Figure 53. Flux des pesticides dans les retombées atmosphériques en fonction de l'année et de la saison.

Figure 54 a, b. Suivi dans le temps des concentrations atmosphériques **(a)** en atrazine et métolachlore en phase gazeuse et **(b)** en phase particulaire, sur le site de Chautagne lors des campagnes de 2018 et 2019.

Figure 55. Concentrations en atrazine **(a)** et métolachlore **(b)** dans l'eau des drains Nord et Sud, lors des campagnes 2018 et 2019.

Figure 56. Concentrations **(a)** en atrazine et **(b)** en métolachlore dans la nappe au Nord et Sud lors des campagnes 2018 et 2019.

Figure 57. Comparaison des concentrations en atrazine et métolachlore retrouvées dans les drains et la nappe en 2018 et 2019.

Figure 58. Concentrations en atrazine et sous-produits dans l'eau des drains et la nappe en 2019.

Figure 59. Concentrations en métolachlore et sous-produits dans les eaux des drains et de la nappe en 2019.

Figure 60. Bilans flux et concentrations en entrée/sortie de l'atrazine sur le site de Chautagne. Été 2019, comparaison entre zone décapée et non décapée.

Figure 61. Bilans flux et concentrations en entrée/sortie du métolachlore sur le site de Chautagne. Été 2019, comparaison entre zone décapée et non décapée.

Figure 62. Bilan journalier de flux des processus physicochimiques effectivement mesurés : dépôt atmosphérique, émissions gazeuses et évapotranspiration.

Figure 63. Positionnement de la nappe et du drain en zone décapée et non décapée, étés 2018 et 2019.

Figure 64. Positionnement de la nappe et du drain en zone décapée et non décapée, automne 2018.

Figure 65. Positionnement de la nappe et du drain en zone décapée et non décapée, automne 2019.

Figure 66. Bilan des flux de pesticides saisonnier en entrée/sortie du sol pour l'ensemble des transferts physicochimiques étudiés sur le site de Chautagne, en zone décapée et non décapée.

Figure 67. Répartition relative à 25 °C des pesticides dans les différentes fractions du sol. MM : matière minérale, MO : matière organique (modèle LEVEL III).

Figure 68. Principales voies de disparition de l'atrazine et du métolachlore par lixiviation, volatilisation et réaction (modèle LEVEL III).

Figure 69. Principales voies de disparition (**a**) et (**c**) de l'atrazine, et, (**b**) et (**d**) du métolachlore : lixiviation (ruissellement et infiltration), volatilisation et réaction, en fonction du décapage ou non des exclos.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Dates des campagnes de prélèvements.

Tableau 2. Espèces végétales identifiées dans les exclos lors des campagnes de 2018 et de 2019.

Tableau 3 : Paramètres physico-chimiques des sols rhizosphériques. * Analyses effectuées au laboratoire d'analyse des sols (US LAS, INRAE, Arras).

Tableau 4. Gradient d'élution utilisé pour la séparation des composés en LC avant détection des masses.

Tableau 5. Limites de quantification en LC/MS-MS des pesticides parents et des sous-produits, et ions caractéristiques.

Tableau 6 : Traits fonctionnels quantifiés pendant les différentes campagnes de prélèvements.

Tableau 7. Concentrations en atrazine (ng /g Dry Weight) et en métolachlore (ng /g Dry Weight) des sols rhizosphériques décapés et non décapés et des parties souterraines (Rhizomes + racines) des plantes associées des exclos témoin en Juin et septembre 2018 et en juin et septembre 2019. Moyenne ± Ecart-type avec n=4.

Tableau 8. BCF (facteur de bioconcentration) de l'atrazine selon la formule $[\text{Atrazine}_{\text{racines}}] / [\text{Atrazine}_{\text{sol}}]$ ou $[\text{Atrazine}_{\text{rhizomes}}] / [\text{Atrazine}_{\text{sol}}]$ et BCF du métolachlore selon la formule $[\text{Métolachlore}_{\text{racines}}] / [\text{Métolachlore}_{\text{sol}}]$ ou $[\text{Métolachlore}_{\text{rhizomes}}] / [\text{Métolachlore}_{\text{sol}}]$. Les résultats présentés dans le tableau montrent uniquement les BCF dont les résultats étant environ égaux ou supérieurs à 1. Moyenne ± Ecart-type avec n=4.

Tableau 9. Données relatives à la partie souterraine des plantes : concentrations en pesticides, traits physiologiques (molécules de défense) et intensité de mycorhization sur la campagne de juin 2019 sur les exclos décapés et non décapés nord et sud. Moyenne ± Ecart-type avec n=4.

Tableau 10. Données relatives à la partie souterraine des plantes : concentrations en pesticides, traits physiologiques (molécules de défense) et intensité de mycorhization sur la campagne de juin 2019 et de septembre 2019, sur les exclos décapés et non décapés nord et sud. Moyenne ± Ecart-type avec n=4.

Tableau 11. Valeurs de flux de pesticides évaporés à partir du sol, après épandage.

Tableau 12. Présence des pesticides dans les compartiments environnementaux du site de Chautagne (■ présence ; ■ absence). * Alachlore présent dans la nappe au droit de l'exclos témoin. RF : réglementation française ; UE : réglementation de l'Union Européenne ; nr : non référencé.

Tableau 13. Estimation des flux d'atrazine et de métolachlore ruisselant à la surface du sol vers les drains.

Tableau 14. Battement de nappe saisonnier en 2018 et 2019 et estimation des flux d'atrazine et de métolachlore transférés du sol vers la nappe.

ANNEXES

Annexe 1. Météorologies sur le site de Chautagne - commune de Chindrieux (73).

Annexe 2. Fiche technique 1 : « Mise en place d'une chambre à flux pour la mesure de contaminants évapotranspirés ».

Annexe 3 : Paramètres physico-chimiques généraux (C, N, P, C/N, pH, CEC, Calcaire total Taux humidité) des sols décapés/non décapés quantifiés (moyenne \pm écart-type) dans les 3 exclos (Nord, Sud et Témoin) en juin et septembre 2018 et 2019.

Annexe 4. Concentrations en pesticides (atrazine, métolachlore), et des paramètres biologiques (Glomaline, respirométrie, S, H', AWCD) quantifiés (moyenne \pm écart-type) dans les sols décapés/non décapés des 3 exclos (Nord, Sud et Témoin) en Juin et septembre 2018 et 2019.

Annexe 5. Concentrations en pesticides (atrazine, métolachlore), et des paramètres biologiques (phénols, flavonoïdes, protéines, mycorhizes) quantifiés (moyenne \pm écart-type) dans les plantes (parties souterraines et/ou aériennes) des sols décapés/non décapés des 3 exclos (Nord, Sud et Témoin) en juin et septembre 2018 et 2019.

Annexe 6. Exemples de concentrations en pesticide dans l'atmosphère.

Annexe 7. Profils des flux de pesticides dans les différents compartiments.

Annexe 8. Rapport de concentrations A/M et M/E dans différentes phases aqueuses.

Annexe 9. Schémas conceptuels de l'Atrazine et du Métolachlore, années 2018 et 2019, et saisons été automne.

Annexe 10. Porosité du sol en fonction de la profondeur.

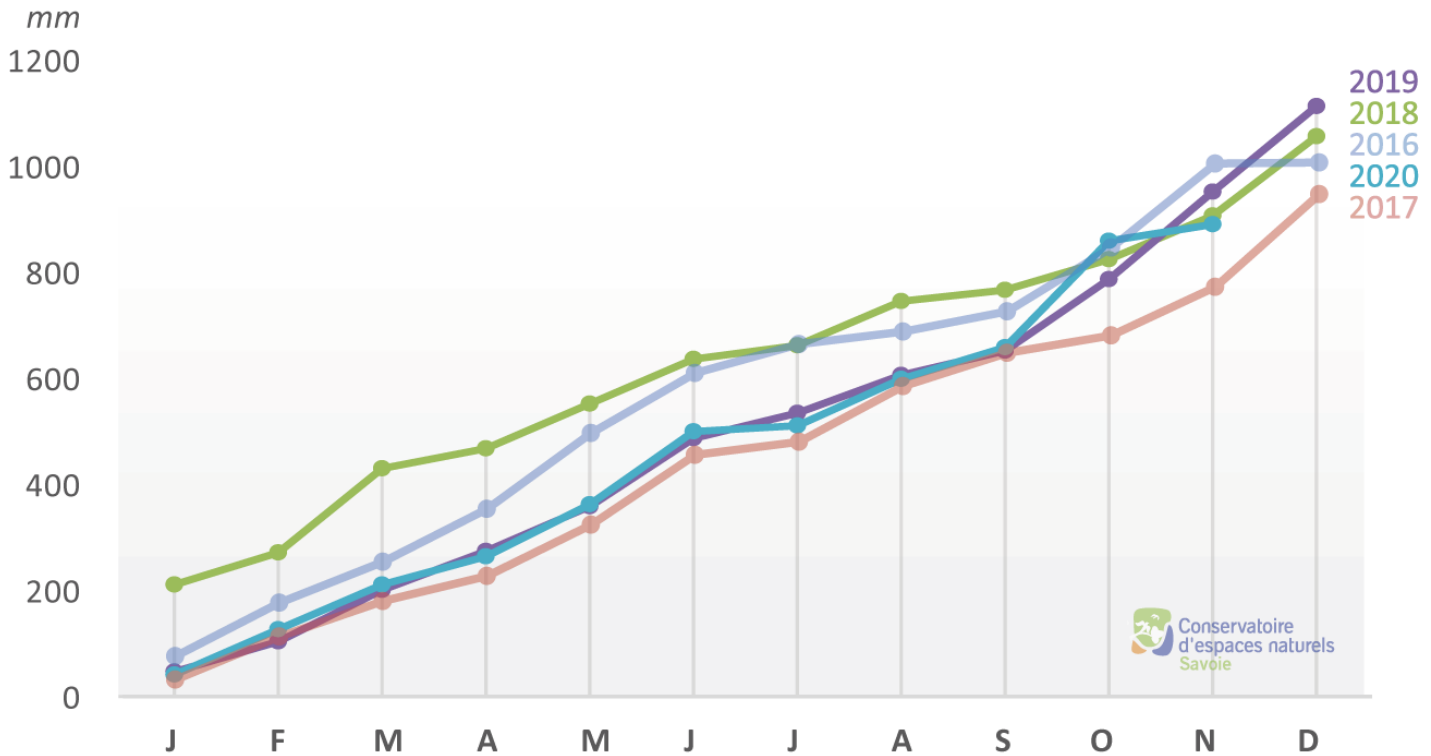
Annexe 11. Transfert des phytosanitaires, approche par modélisation.

ANNEXE 1 - Météorologies sur le site de Chautagne - commune de Chindrieux (73)

- Précipitations cumulées,
 - Température moyenne mensuelle,
 - Durée ensoleillement,
 - Variations de hauteur de nappe,
 - Distributions des niveaux de la nappe.
-
- **Années couvertes** : 2016 - 2017 – 2018 – 2019 – 2020

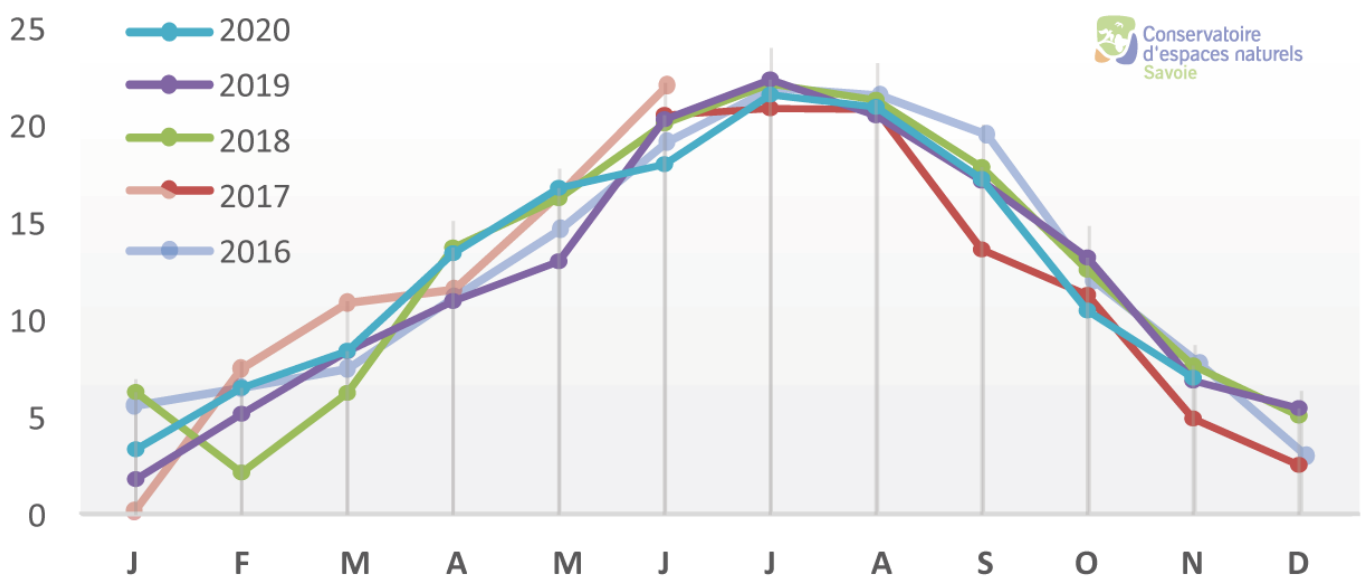
PRÉCIPITATIONS CUMULÉES

EID [2016, 2017] - D705 [2018, 2019, 2020], Chindrieux



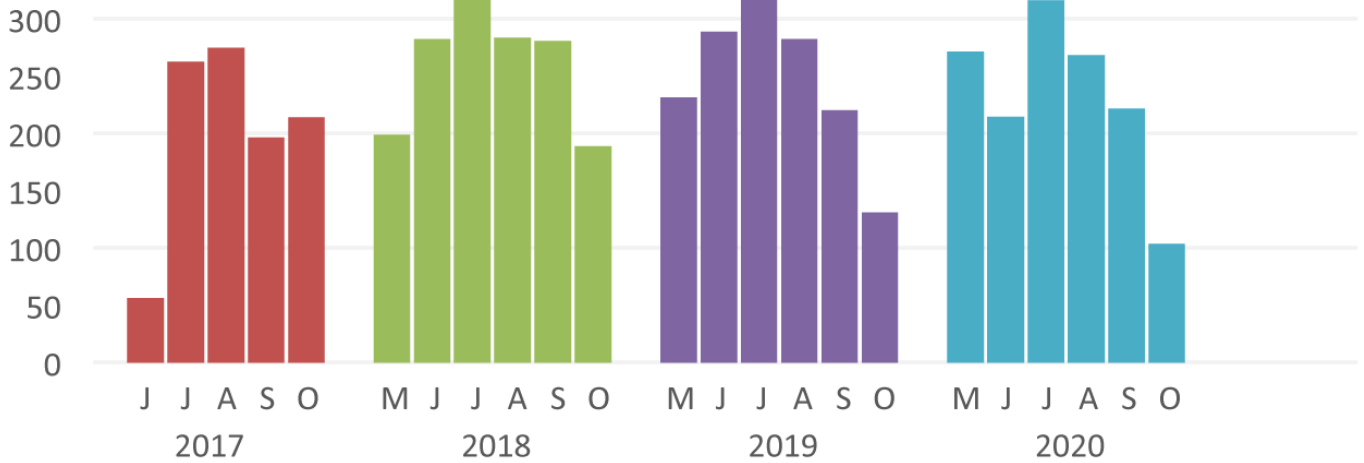
TEMPÉRATURE MOYENNE MENSUELLE

EID [2016, 2017] - D705 [2017, 2018, 2019, 2020], Chindrieux



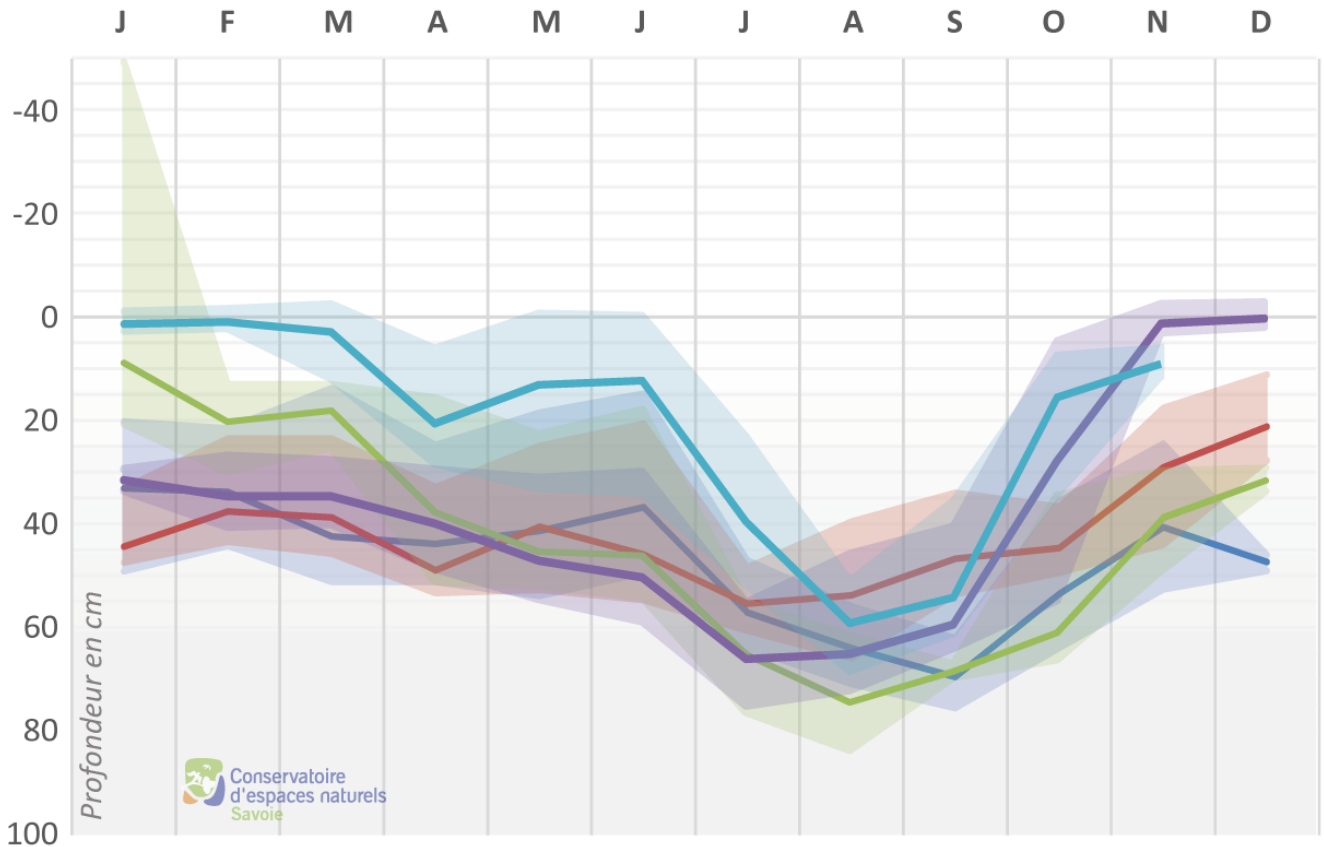
DURÉE ENSOLEILLEMENT

Parcelle D705 - Chindrieux

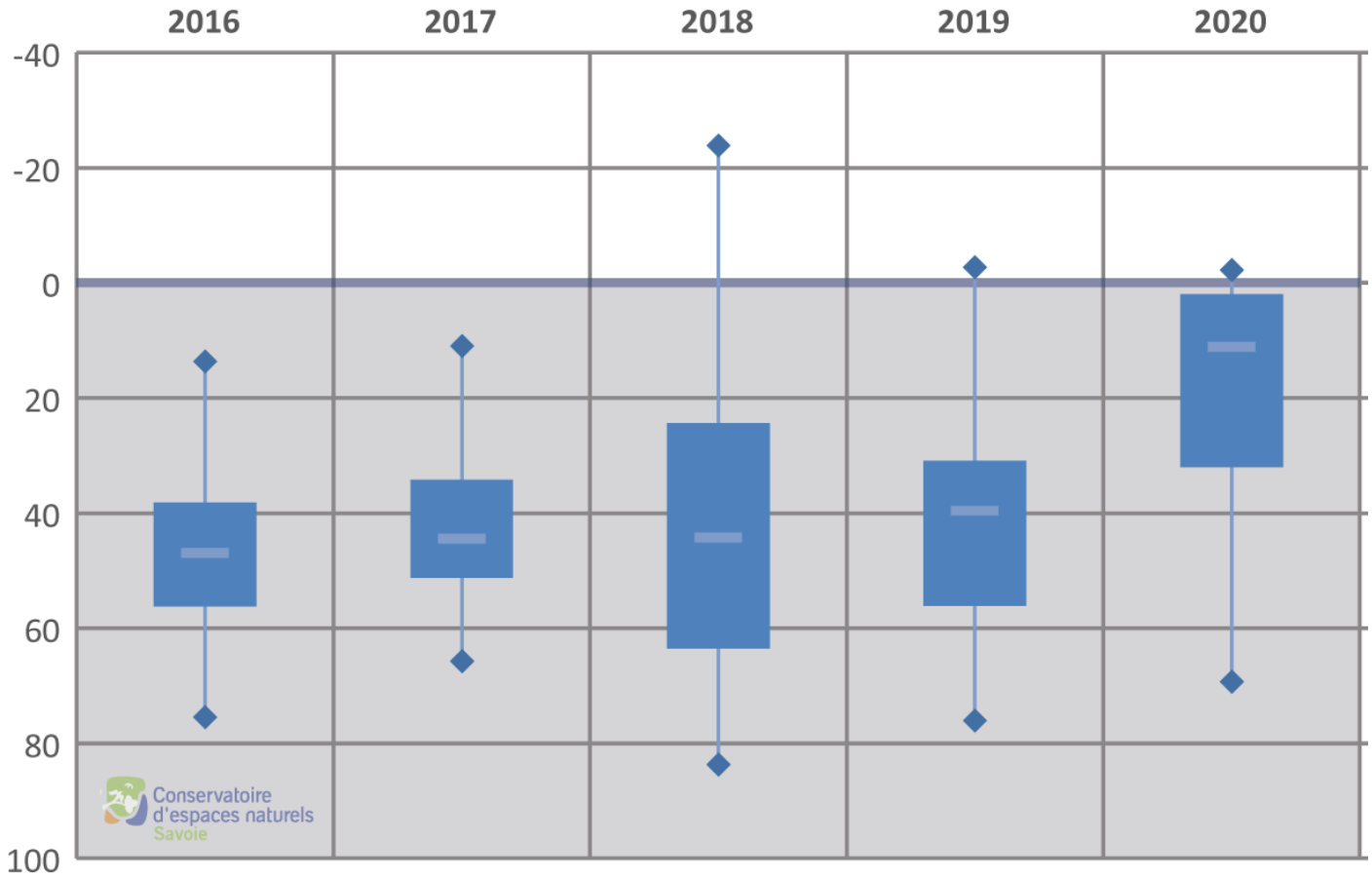


VARIATIONS DE LA NAPPE

Parcelle D705, Chindrieux



DISTRIBUTIONS DES NIVEAUX DE LA NAPPE (C1)



ANNEXE 2 - Fiche technique 1 : « Mise en place d'une chambre à flux pour la mesure de contaminants évapotranspirés »

Chambre à flux pour la mesure des flux de contaminants évapotranspirés à partir du sol

Mots-clés : chambres à flux, contaminants, sol, évapotranspiration

Type d'outil	Milieus étudiés	Disciplines mobilisées	Destinataires
Dispositif expérimental	Sols, eau d'évaporation, atmosphère	Chimie, écotoxicologie	Gestionnaires, bureaux d'études, collectivités

OBJECTIFS

Déterminer le devenir dans l'environnement des contaminants à l'interface sol-eau-atmosphère.

Quantifier des flux de contaminants pouvant se volatiliser à partir du sol en direction de l'atmosphère, ainsi que des flux surfaciques d'eau évapotranspirée.

Préciser le rôle joué par le sol, en tant qu'émetteur ou récepteur de composés organiques volatils (COV) et composés organiques semi-volatils (COSV).

L'ESSENTIEL

Les **chambres à flux** ont été spécialement conçues pour étudier le devenir des phytosanitaires (COV/COSV) présents dans des sols de zone humide, des sols agricoles, des sols nus ou végétalisés. Ces dispositifs sont des outils indispensables pour la compréhension des dynamiques de transfert des contaminants à l'interface sol-eau-atmosphère.

CONTENU DE L'OUTIL

La chambre à flux est un dispositif élaboré au laboratoire EDYTEM (USMB) déployé à la surface de tout type de sol, en particulier ceux des zones humides. Elle permet notamment l'étude du devenir des micropolluants (phytosanitaires) présents sur des terres agricoles au droit d'une ancienne tourbière. Associée à un module de condensation enterré, la chambre à flux permet également de récupérer l'eau évapotranspirée par le sol et la végétation.

L'analyse chimique de cette eau et des phases gazeuse et particulaire recueillies de manière simultanée en sortie de la chambre à flux, permet de déterminer l'ensemble des flux de composés émis dans l'air. Associé à la mesure des retombées atmosphériques au sol, il est alors possible de rendre compte du fonctionnement du sol en tant que récepteur ou émetteur de composés volatils et /ou semi-volatils.

Les phytosanitaires étudiés peuvent être des COV, des COSV et/ou des composés solubles dans l'eau. Principalement d'origine anthropique, ils ont un impact direct et indirect sur les êtres vivants et l'environnement.

AVANTAGES	INCONVENIENTS
<ul style="list-style-type: none"> + Quantifie les flux de composés organiques volatils et solubles + Simule un processus naturel d'émission du sol, en absence de forçage + Peut être déployée sur tous type de sols (zone humide, agricoles, industriels, nus ou végétalisés) + Permet d'interpréter les transferts de contaminants dans le milieu lorsqu'associé à des mesures du milieu aqueux et atmosphérique. 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessite deux personnes qualifiées pour le déploiement sur le terrain - Installation longue

MISE EN ŒUVRE

Temps

- Installation sur le terrain entre 3h et 1/2 journée
- Déployé sur 1 mois

Moyens humains

- 2 personnes pour le déploiement sur le terrain

Compétences

- Être qualifié pour déployer le dispositif et faire les analyses

Matériel

- Chambre à flux et équipements liés
- **Facultatif :** Jauge Owen

Coût du projet

- 30 000 € sur 2 ans (comprend le dispositif, les analyses pour 5 mois d'expérimentation)

CONTEXTE

Les phytosanitaires impactent fortement le milieu, il est donc primordial de connaître leur distribution dans les différents compartiments de l'environnement (sol, plantes, eau, air) et d'évaluer les processus de transferts potentiels. Parmi ceux-ci, les émissions du sol vers l'atmosphère sont particulièrement importantes, car elles peuvent avoir un impact sanitaire pour les populations riveraines et celles présentes à plus longue distance en zone urbaine.

Le défi des mesures d'émissions à l'interface sol-air en zone humide consistait à développer une chambre à flux permettant de recueillir en particulier l'eau évapotranspirée du sol, parallèlement aux composés gazeux et composés associés à des particules de sol (érosion éolienne). Le dispositif initialement conçu pour des sols situés en zone non humide de type terres agricoles, de remblais, a dû être modifié avec l'intégration en ligne d'un module spécifique de condensation de l'eau.

La chambre à flux a été développée dans le cadre d'un projet financé par l'Agence de l'eau RMC, DynaMOT (Action n° 58 du Programme 2018), qui intègre des chercheurs de 5 laboratoires universitaires. Ce projet d'une durée de deux ans (2018-2020) a bénéficié d'un partenariat avec le Conservatoire d'Espaces Naturels de Savoie (CEN).

PRINCIPES

Le dispositif expérimental comprend une enceinte en plexiglass de 0,8 m² de surface au sol, connectée à une pompe bas débit de 1 m³/h (**Figure 1**).

La particularité des sols humides, étant d'être située à proximité directe d'une nappe d'eau, implique une évapotranspiration

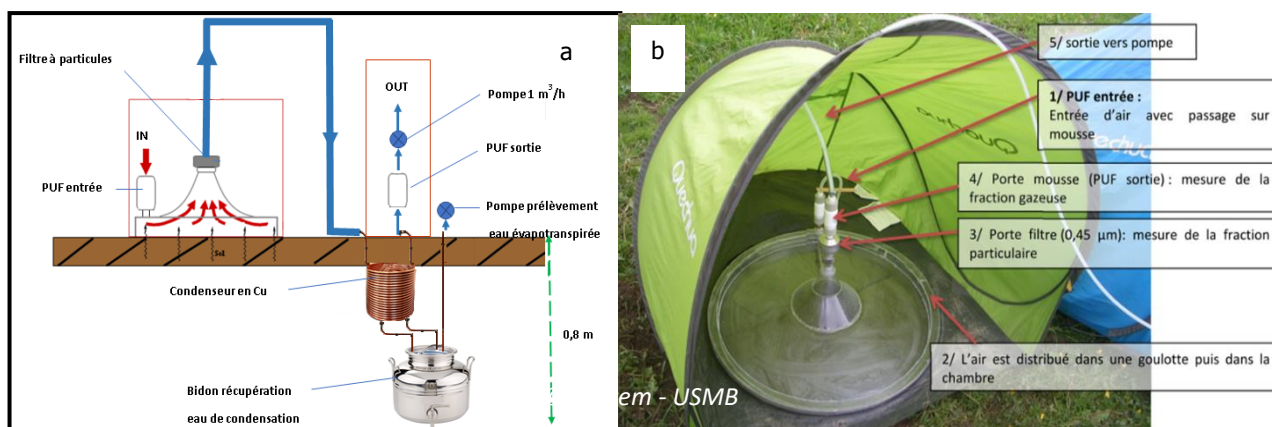


Figure 1 : Dispositif expérimental. a- Schéma du dispositif, b- Déploiement du dispositif

importante au niveau du sol et de la végétation présente. Le piégeage de la vapeur d'eau émise permet de recueillir une information capitale sur le transfert, ou non, des contaminants du sol dans la phase aqueuse évapotranspirée.

L'air entrant dans l'enceinte est filtré à travers une mousse en polyuréthane (PUF) afin d'assurer un air venant balayer la surface du sol, exempt de tout pesticide. L'air est ensuite entraîné au centre de l'enceinte et arrive jusqu'à un condenseur en cuivre enterré à une profondeur de 80 cm dans le sol, permettant de condenser de l'eau d'évaporation dans un bidon de 5L en inox.

Les gaz émis par le sol continuent leur course en sortant du bidon en inox jusqu'à une nouvelle mousse PUF située juste en amont de la pompe d'aspiration. La pompe est alimentée en continu par une batterie elle-même connectée à un panneau solaire pour assurer l'autonomie en énergie du dispositif déployé sur le terrain. La vitesse de l'écoulement de l'air à l'intérieur de l'enceinte est comparable à une vitesse de vent faible balayant la surface d'un sol, de 1 à 3 cm/s. Il ne s'agit donc pas d'un forçage des émissions du sol du au pompage, mais bien d'un phénomène représentatif d'un processus naturel.

Le dispositif de la chambre à flux peut être couplé avec une jauge Owen (**Figure 2**) permettant d'évaluer les retombées atmosphériques gazeuses et particulaires au sol.



Figure 2 : Jauge Owen

Les calculs de flux surfaciques des composés émis sont basés sur la détermination des concentrations retrouvées dans les différentes phases (particulaire, gazeuse et évapotranspirée), de la durée et débit du pompage, et de la surface au sol de la chambre (0,80 m²).

La chambre à flux est déployée pendant 1 mois et deux campagnes sont réalisées (été et automne), les prélèvements sont effectués une fois par semaine : mousses PUF, filtre et l'eau du bidon à l'aide d'une pompe de relèvement. L'ensemble des prélèvements sont analysés en laboratoire et permettent de quantifier les COV/COSV en phase gazeuse et particulaire, et les composés solubles dans l'eau. A partir de ces résultats, les flux de pesticides émis dans l'atmosphère sous différentes formes (gaz, particule, eau évapotranspirée) sont calculés. L'évolution de ces flux dans le temps permet par la suite d'étudier les dynamiques de transfert entre les différents compartiments environnementaux concernés.

La chambre à flux avec son module de condensation utilisée en zone humide a permis de déterminer qu'à l'interface sol-air, la voie de transfert principale des pesticides présents sur une terre agricole en zone humide était l'évapotranspiration. Celle-ci est plus importante que la volatilisation directe (pertes gazeuses) et dépend étroitement de la saison, (précipitations, températures et humidité du sol). L'apport à l'atmosphère via l'érosion éolienne du sol (phase particulaire) est négligeable en zone humide.

PERSPECTIVES ET PRECONISATIONS

Les chambres à flux sont fabriquées par le laboratoire EDYTEM uniquement et nécessitent une forte expertise pour leur utilisation. Les premières données du projet DynaMOT ont été communiquées à l'Agence de l'eau et au CEN de Savoie et les résultats définitifs pourront être consultés prochainement.

PERSONNES RESSOURCES

Bernard DAVID

Labo/structure : Laboratoire EDYTEM (CNRS-USMB)
Mail : bernard.david@univ-smb.fr
Tel : 04 79 75 88 03

Geneviève CHIAPUSIO

Labo/structure : UMR CARRETEL (INRAE-USMB)
Mail : genevieve.chiapusio@univ-smb.fr
Tel : 04 79 75 81 07

DOCUMENT(S) SOURCE

B. David. *Fiche technique ZABR n°2 : Mise en place d'une chambre à flux pour la mesure des flux de contaminants évapotranspirés à partir du sol.*

G.Chiapusio, B.David (2021) *Dynamique des transferts et effets des Micropolluants Organiques persistants dans le fonctionnement d'une Tourbière alcaline en restauration*, Projet DynaMOT, Action n° 58 du Programme 2010 au titre de l'accord - cadre Agence de l'Eau ZABR.

AUTEUR(S)

Bernard David (Laboratoire Edytem)

STRUCTURE(S) PORTEUSE(S) DU PROJET

Université Savoie Mont Blanc, INRAE, Agence de l'eau RMC

SITES ET OBSERVATOIRES DE LA ZABR MOBILISES

Zone Humide ; Site en Chautagne-Savoie (commune de Chindrieux, gestion par le CEN Savoie depuis 2016).

THEMATIQUES ZABR ABORDEES

Flux Polluants, Ecotoxicologie, Ecosystèmes (FPEE)

PROJET

[DynaMOT](#) « Dynamique des transferts et effets des Micropolluants Organiques persistants dans le fonctionnement d'une Tourbière alcaline en restauration » (2018-2020), projet financé par l'Agence de l'eau RMC.

BIBLIOGRAPHIE

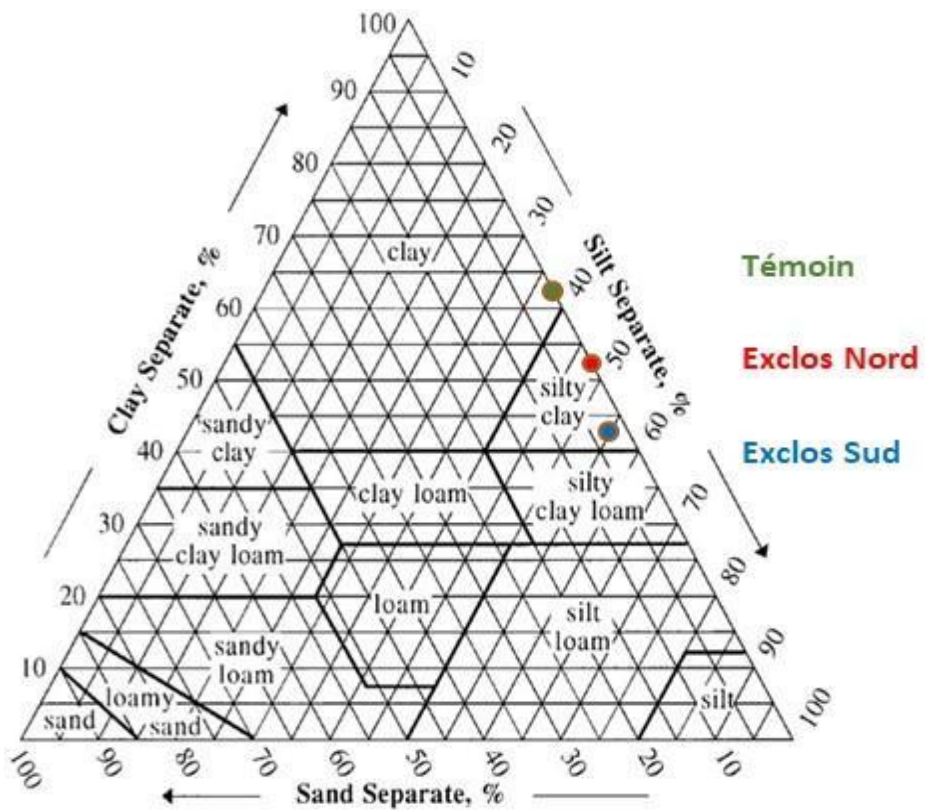
- J.Besse-Deleaval (2010-2013). *Dynamique des micro-polluants semi-volatils : transferts à l'interface sol-air*. PhD, MESR, ED SISEO, PRES Université Grenoble Alpes.
- J. Besse, J. Suptil, N.Dalleau, G.Brulfert, B. David, (2016) *Are contaminated soils a secondary source of pollutants to the atmosphere? application to PAHs, pesticides and arsenic. Sols contaminés, une source secondaire de polluants pour l'atmosphère ? cas des HAP, des pesticides et de l'arsenic*. Pollution Atmosphérique, 231-232.
- N.Dalleau, J.Besse, B.David (2013) *Etude des transferts de polluants du sol vers l'atmosphère : Métaux lourds dans la Loire - 2012 & 2013*, Rapport rendu public en 2013 sur www.air-rhonealpes.fr.
- N.Dalleau, J.Besse, B.David (2014) *Transferts de PCDD/F et PCB entre le sol et l'atmosphère: Transferts entre le sol et l'atmosphère - 2012 & 2013*, Rapport rendu public en 2014 sur www.air-rhonealpes.fr.



Juin 2022

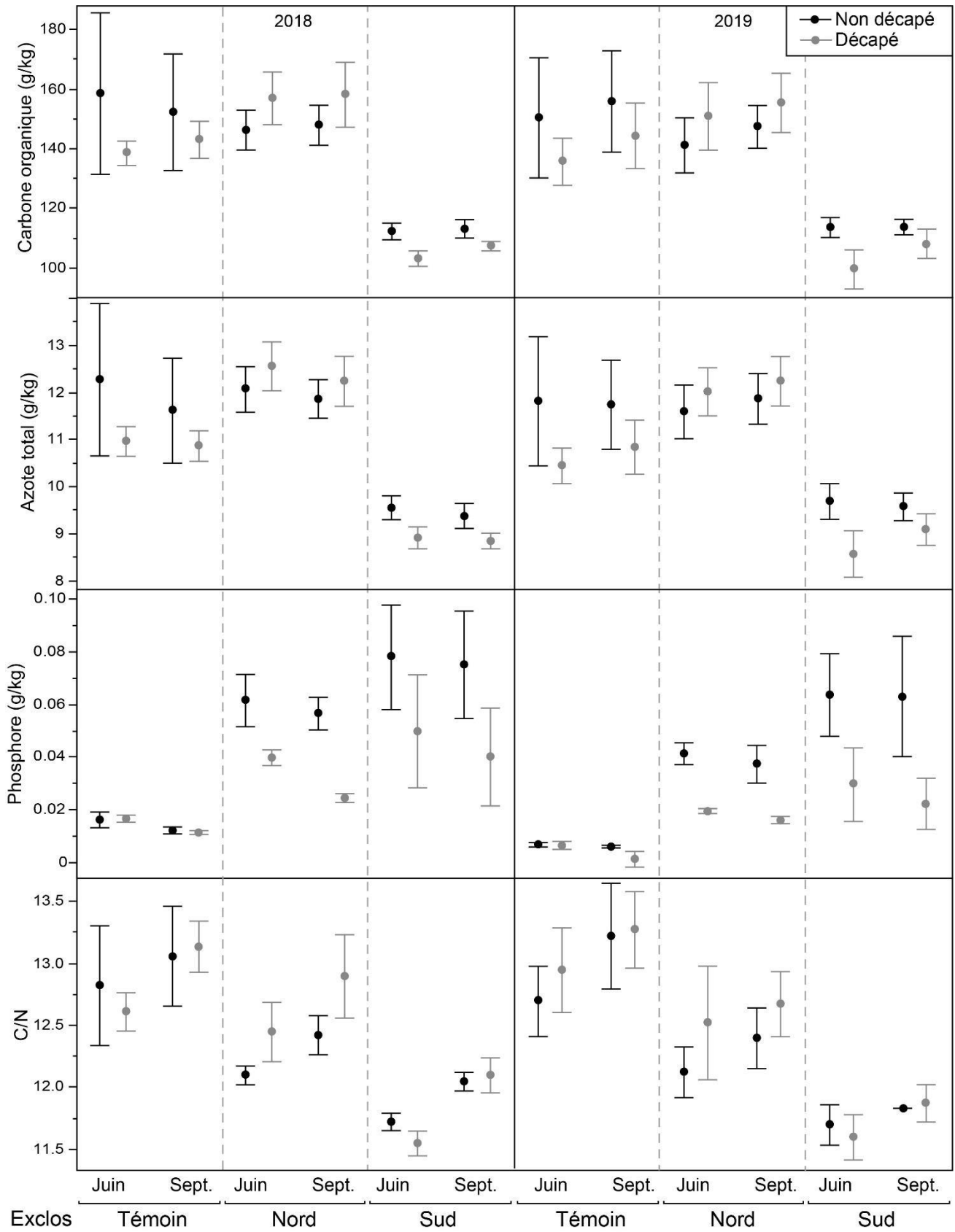
ANNEXE 3 - Paramètres physico-chimiques généraux (C, N, P, C/N, pH, CEC, Calcaire total Taux humidité) des sols décapés/non décapés quantifiés (moyenne ± écart-type) dans les 3 exclos (Nord, Sud et Témoin) en Juin et septembre 2018 et 2019.

Analyse structurale des sols des exclos Témoin, Nord et Sud : analyse réalisée sur des prélèvements de juin 2018.



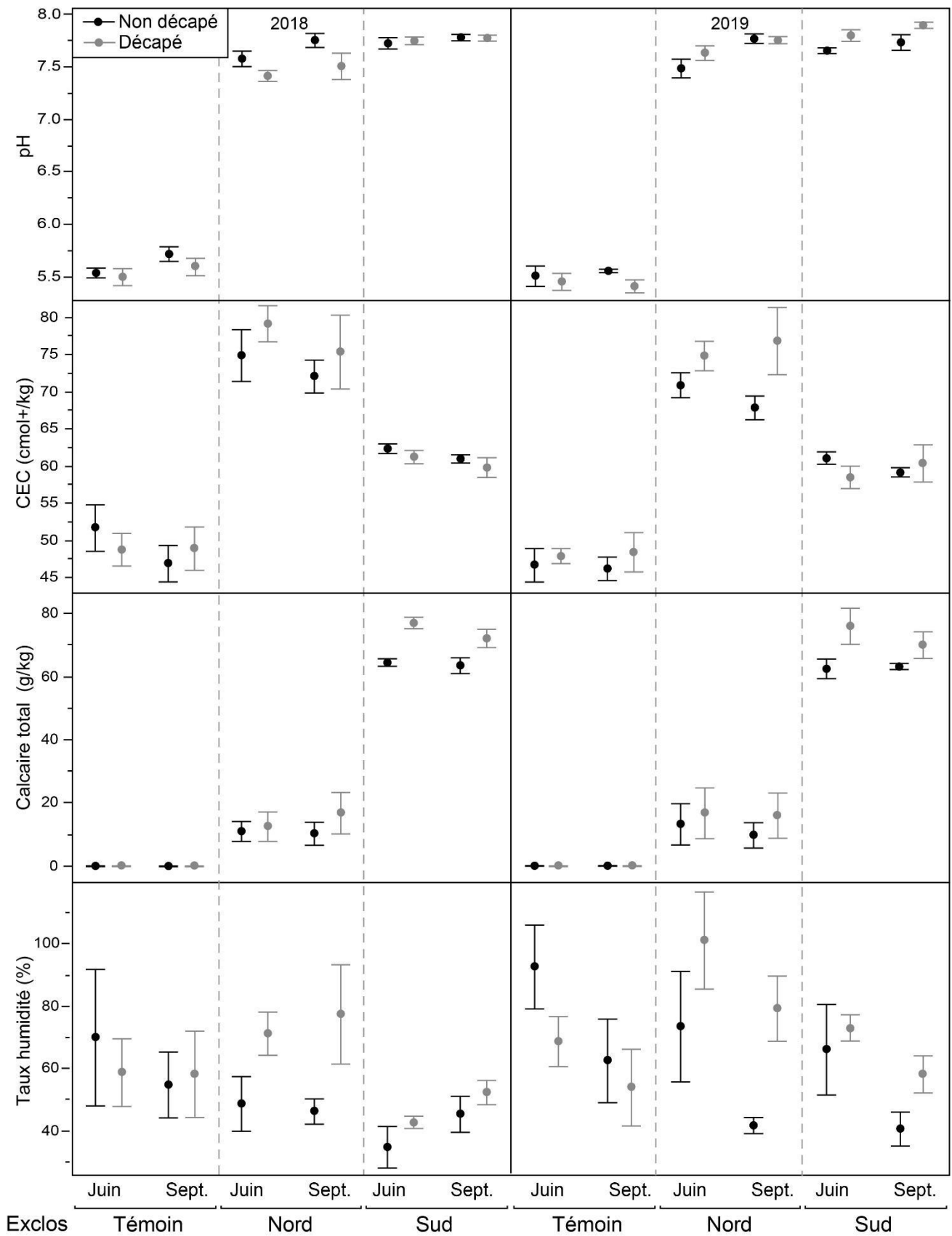
Z A B R

Zone Atelier Bassin du Rhône

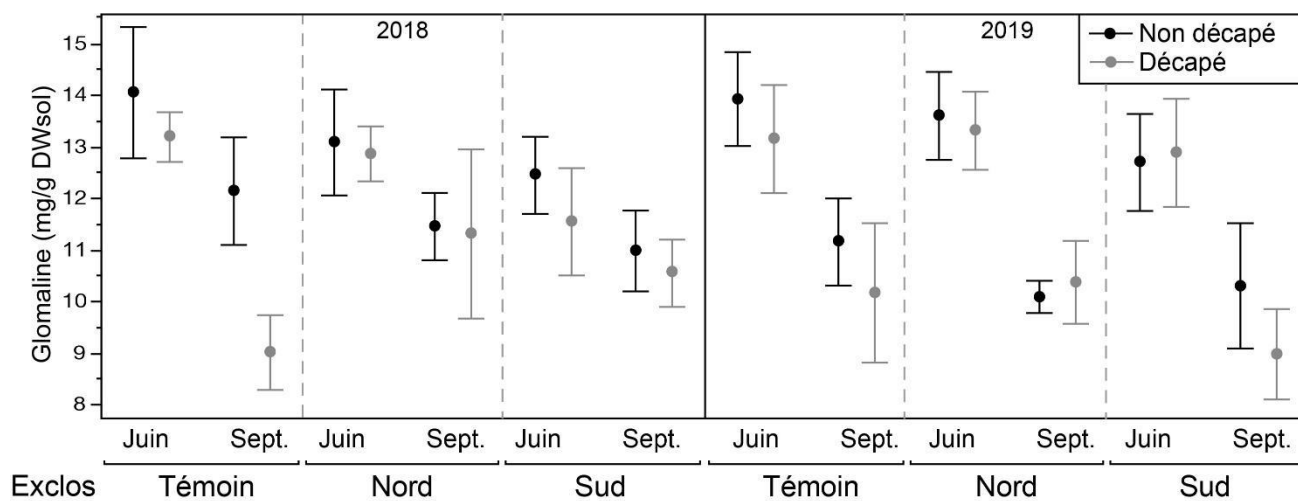
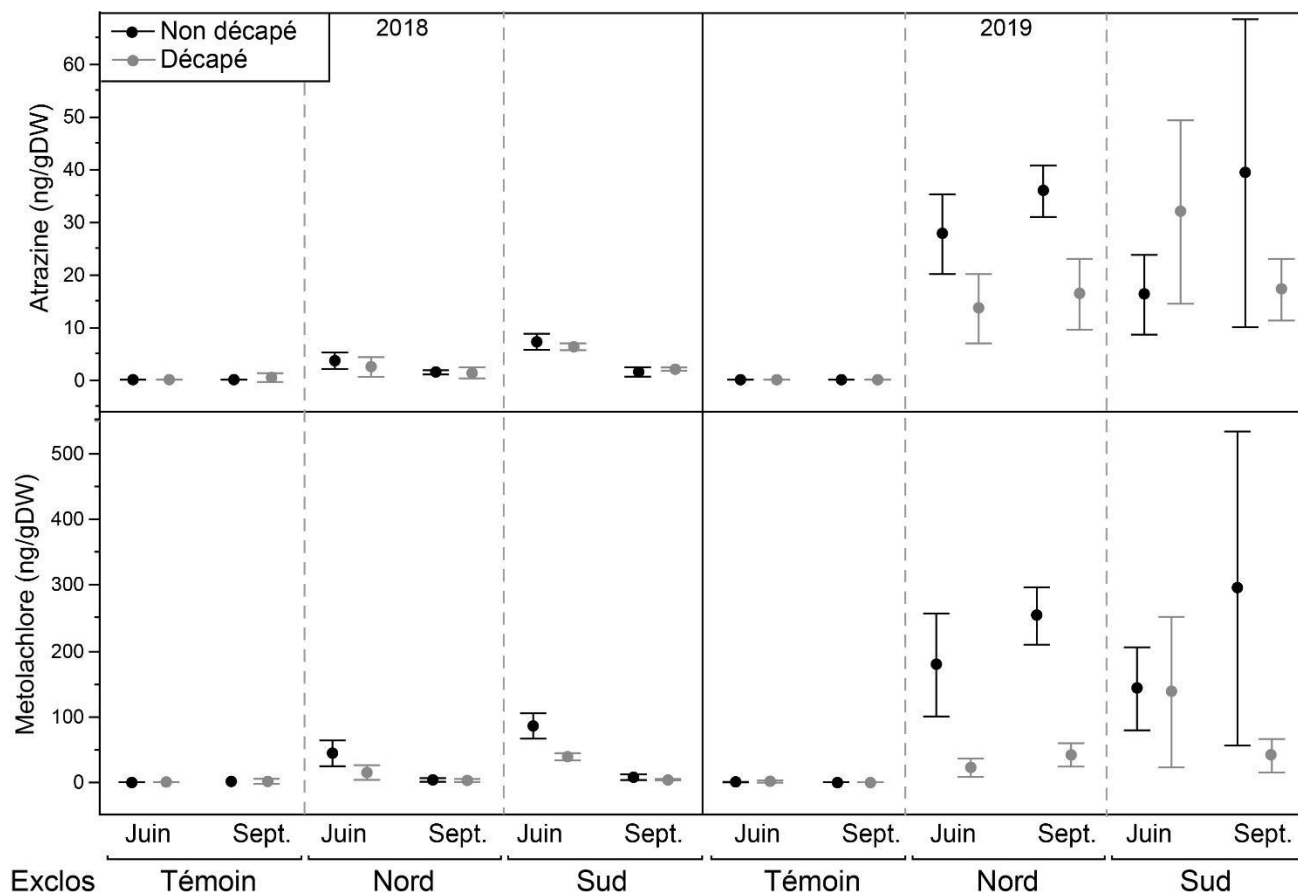


Z A B R

Zone Atelier Bassin du Rhône

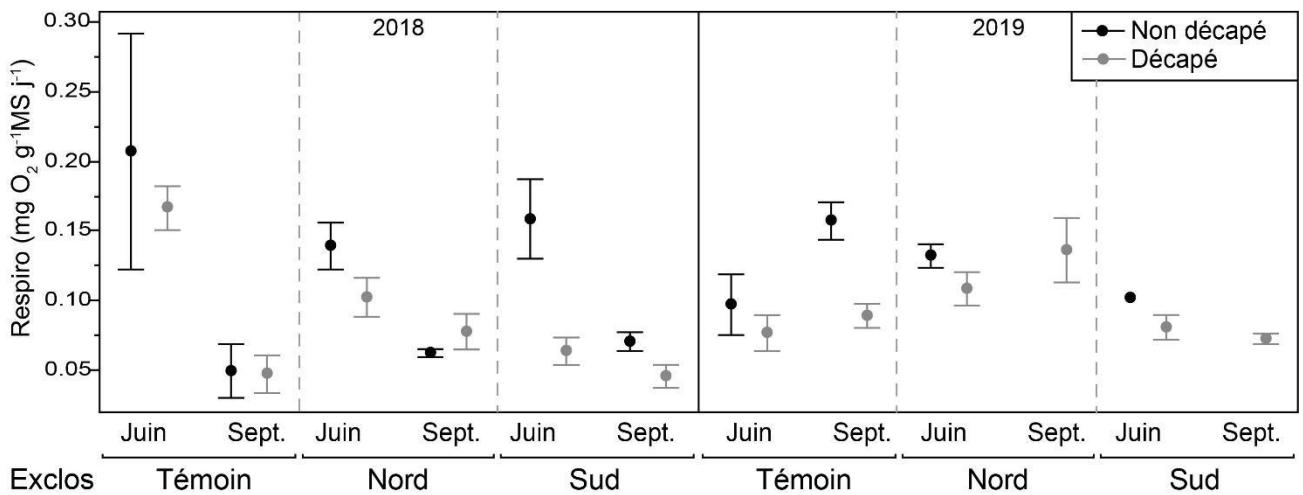
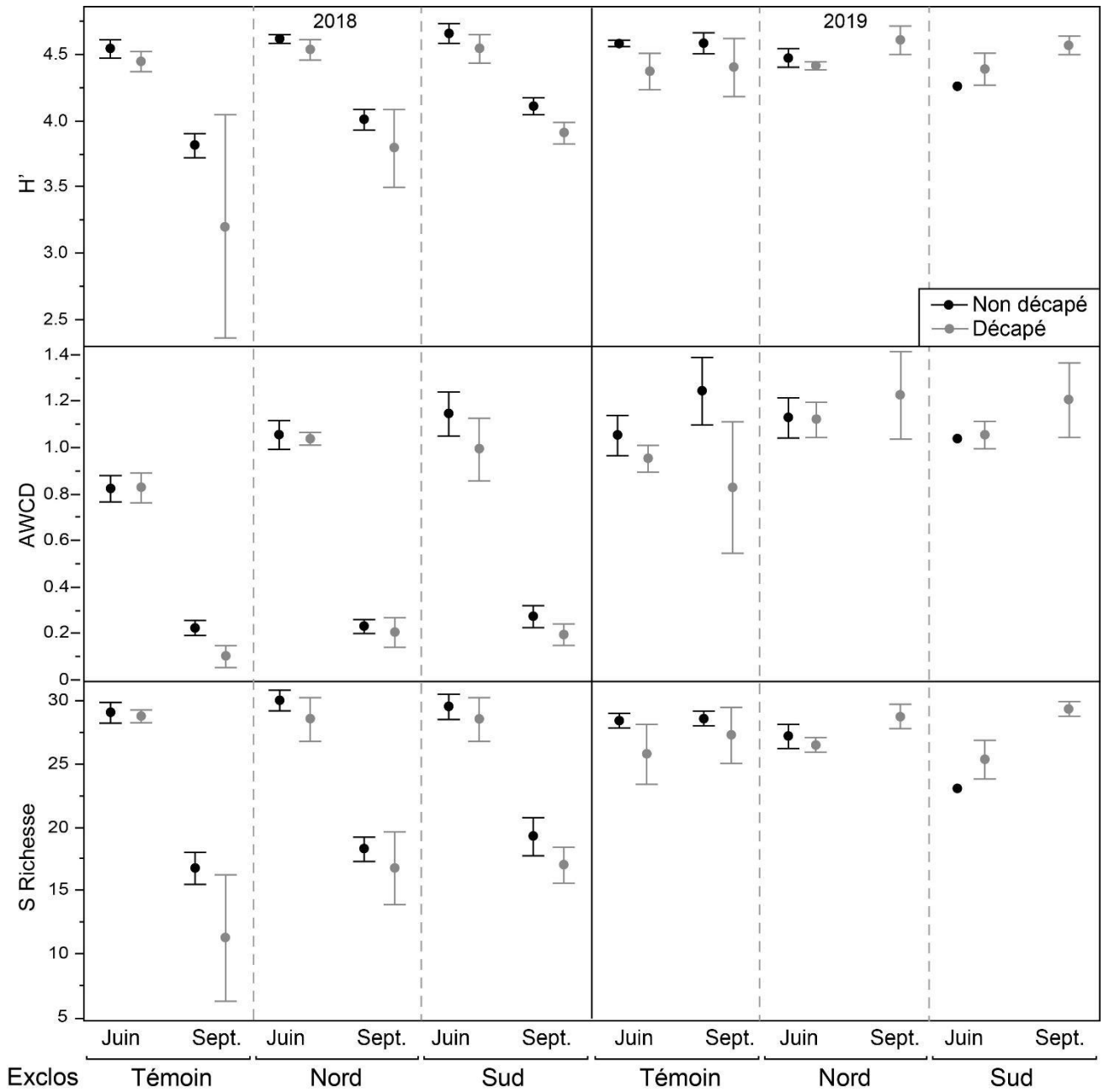


ANNEXE 4 - Concentrations en pesticides (atrazine, métolachlore), et des paramètres biologiques (Glomaline, respirométrie, S, H', AWCD) quantifiés (moyenne ± écart-type) dans les sols décapés/non décapés des 3 exclos (Nord, Sud et Témoin) en Juin et septembre 2018 et 2019.



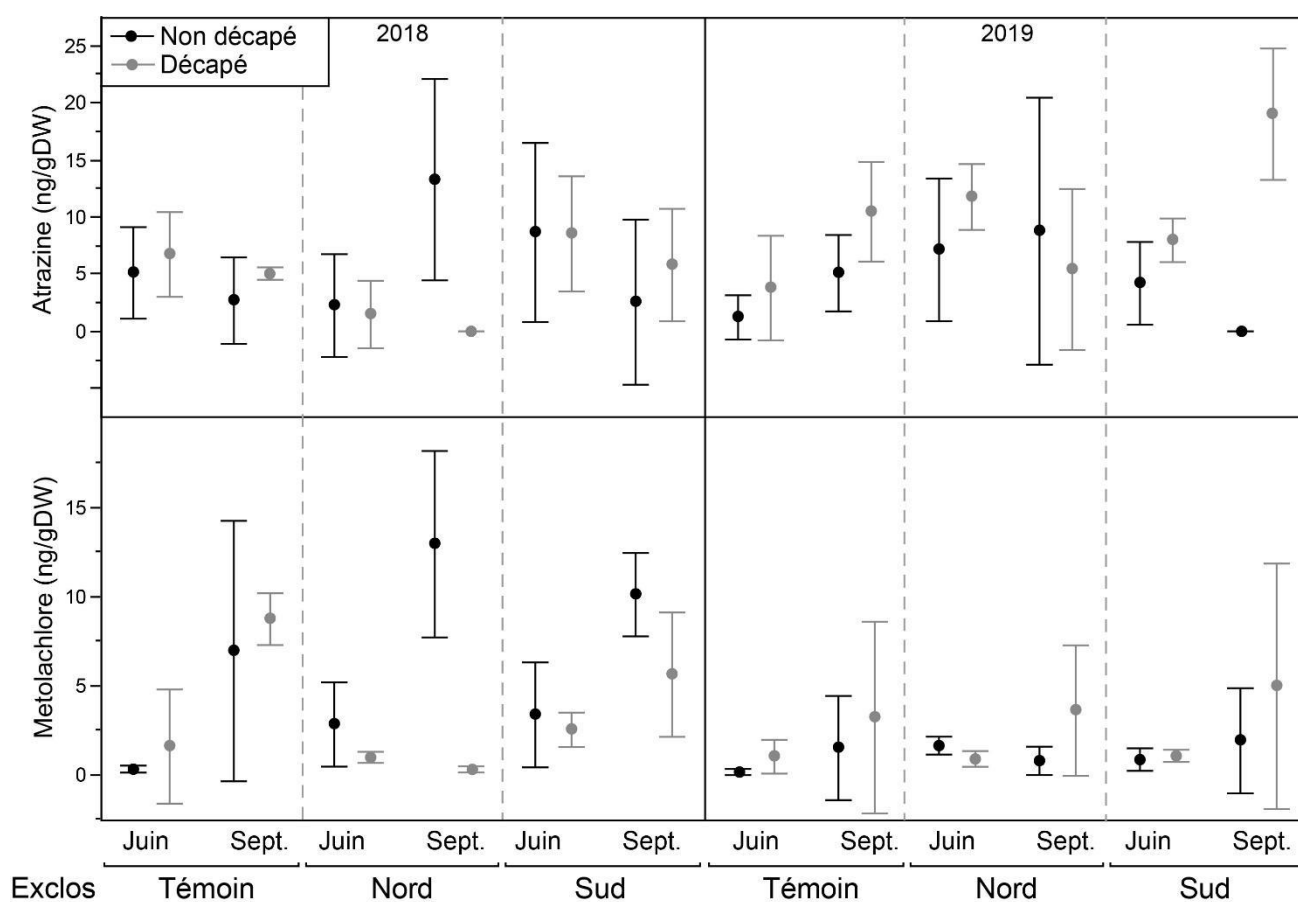
Z A B R

Zone Atelier Bassin du Rhône



ANNEXE 5 Concentrations en pesticides (atrazine, métolachlore), et des paramètres biologiques (phénols, flavonoïdes, protéines, mycorhizes) quantifiés (moyenne \pm écart-type) dans les plantes (parties souterraines et/ou aériennes) des sols décapés/non décapés des 3 exclos (Nord, Sud et Témoin) en Juin et septembre 2018 et septembre 2019.

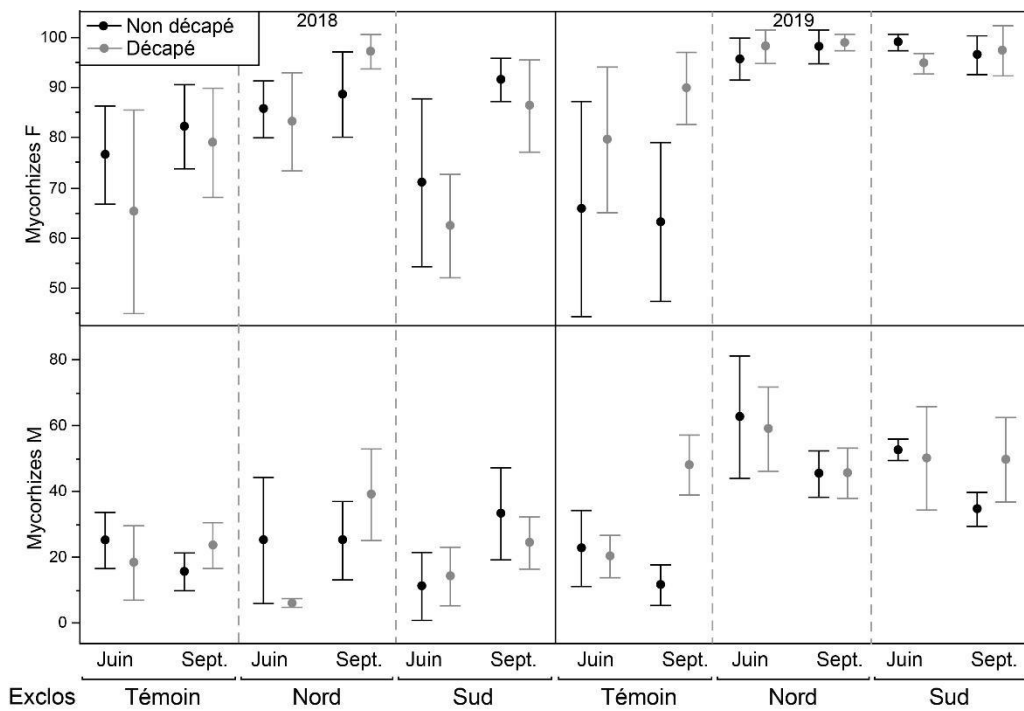
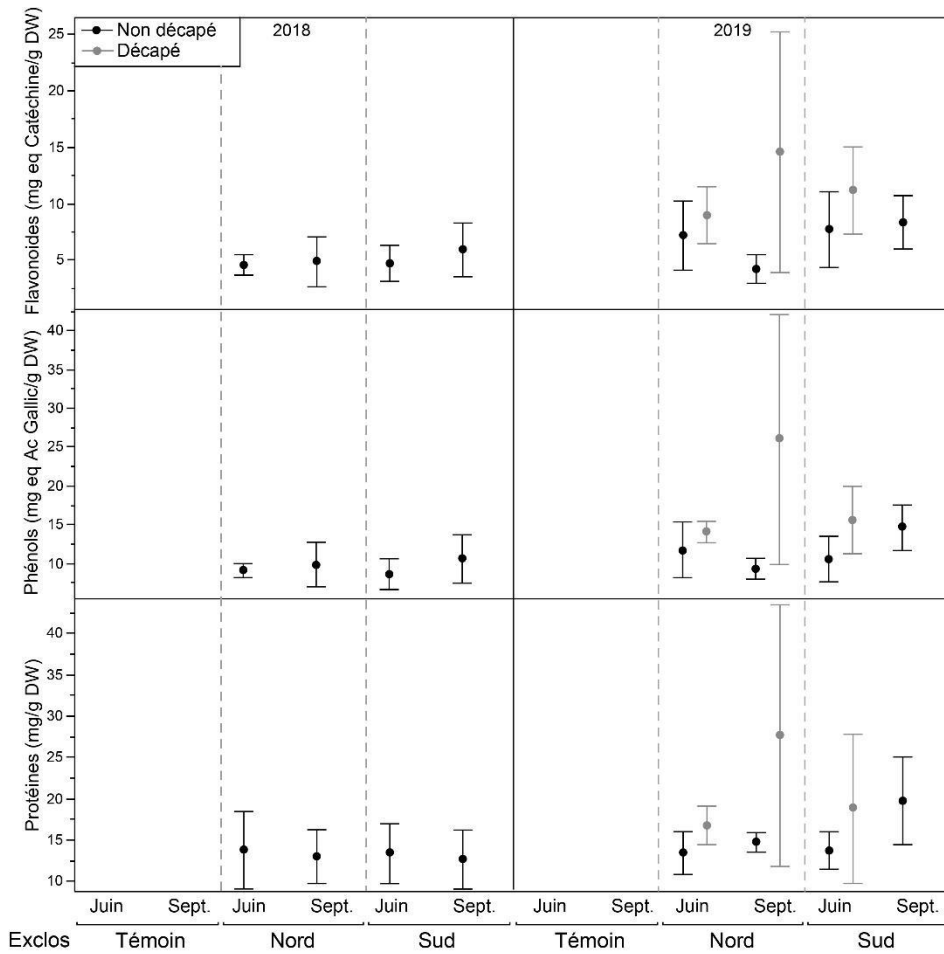
Pesticides : Parties souterraines des plantes (Aucun pesticides n'a été retrouvé dans les parties aériennes)



Paramètres biologiques : Parties souterraines des plantes

Z A B R

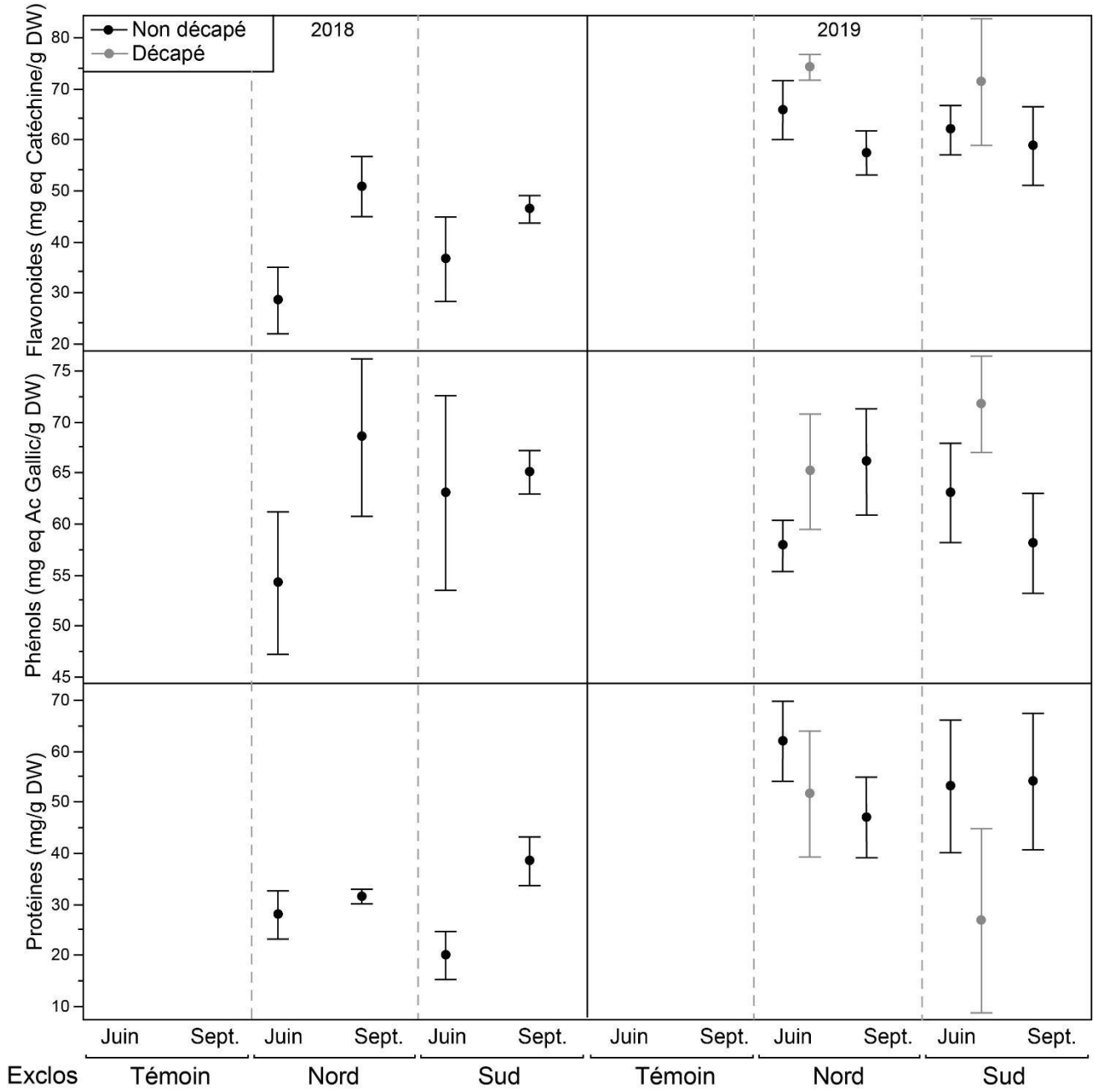
Zone Atelier Bassin du Rhône



Paramètres biologiques : Parties aériennes (feuilles) des plantes

Z A B R

Zone Atelier Bassin du Rhône



ANNEXE 6 - Exemples de concentrations en pesticide dans l'atmosphère.

Il existe une différence de concentration en pesticide dans l'atmosphère entre milieu rural et urbain. Globalement les concentrations sont de l'ordre de quelques ng/m³ à quelques centaines de ng/m³. Des exemples de concentrations hebdomadaires maximales mesurées en site de fond par les AASQA sont indiqués dans le **tableau 1** pour la région Auvergne Rhône-Alpes.

Nature du site étudié	Concentration hebdomadaire maximale en ng/m ³
Urbain	17
Rural grandes cultures	21
Rural vigne	40
Rural arboriculture	55

Tableau 1. Concentrations moyennes en pesticides retrouvés en Auvergne Rhône-Alpes (Atmo Auvergne, **2005 et 2006**).

En Auvergne les niveaux de concentrations relevés en milieu rural sont 1,7 fois plus importants qu'en milieu urbain. Dans les régions françaises les concentrations relevés en milieu rural pour les grandes cultures (cas du site de Chautagne) sont données ci-après (Fédération Atmo, **2006**).

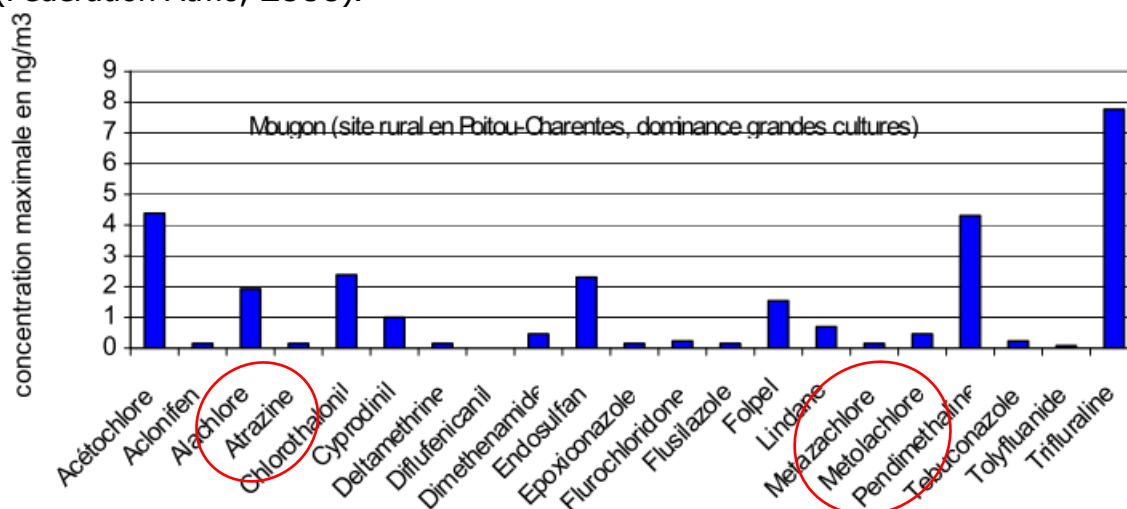


Figure 1. Concentrations moyennes en pesticides retrouvés en Poitou-Charentes (Atmo Auvergne, **2006**).

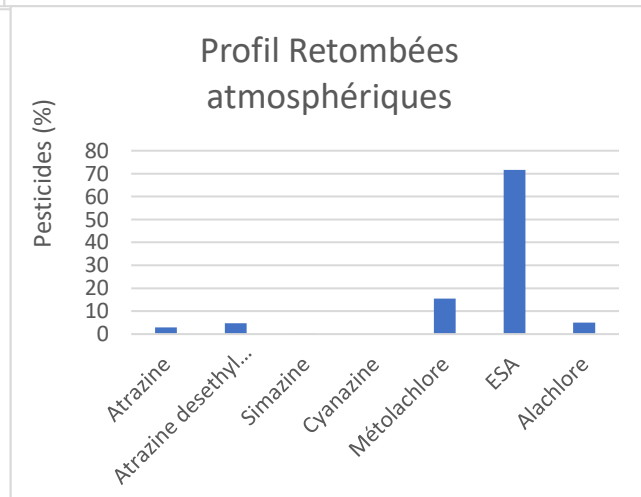
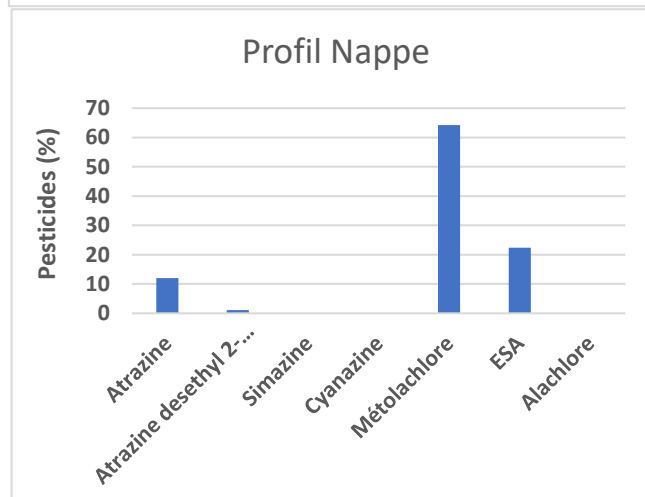
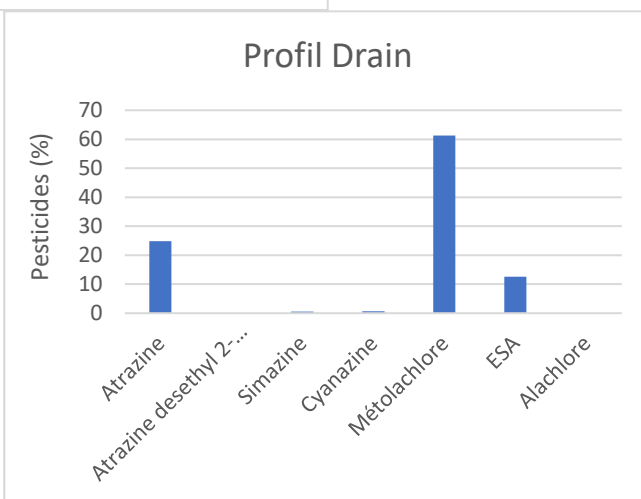
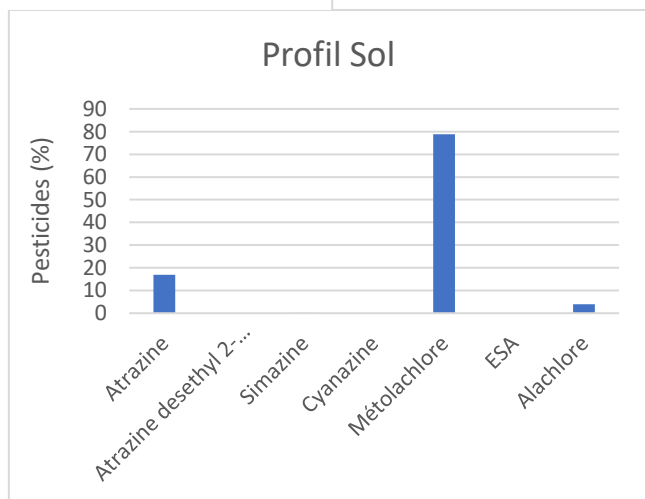
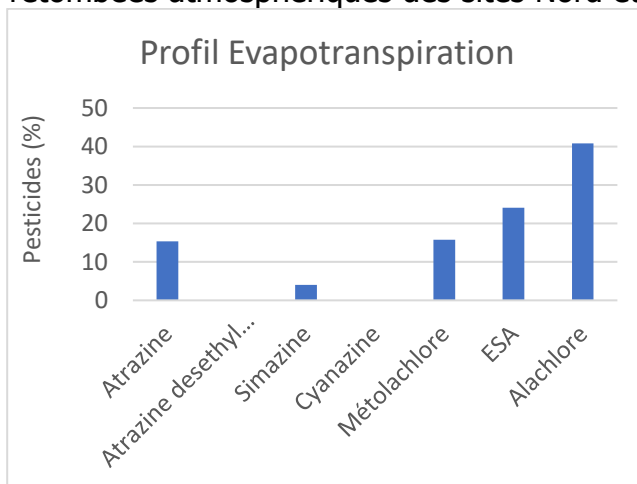
Les concentrations en atrazine et métolachlore sont respectivement 0,25 et 0,50 ng/m³. Cette dernière étude donne par ailleurs des niveaux de flux de pesticides issus de retombées atmosphériques mesurés en zone urbaine de Lyon et en zone arboricole à proximité. Les flux de métolachlore apparaissent équivalents dans les deux zones à 80 et 89 ng/m²/j respectivement.

Bibliographie :

Fédération Atmo (**2006**) Contamination de l'air par les pesticides : nouvelle composante de la pollution de l'air, dans Revue officielle de la fédération nationale des AASQA.

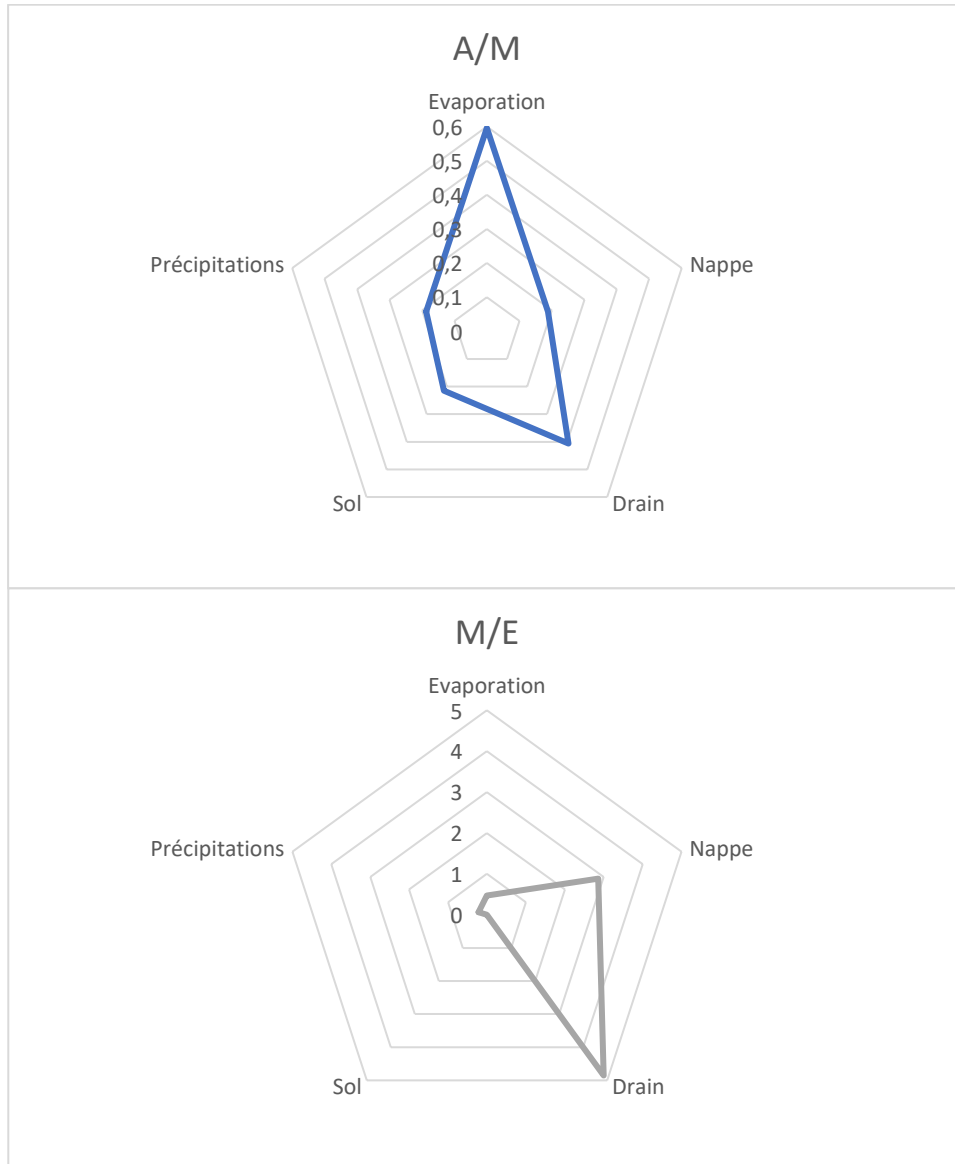
ANNEXE 7 - Profils des flux de pesticides dans les différents compartiments.

Profils de flux de pesticides retrouvés dans les compartiments : eaux d'évapotranspiration, drains, nappe, le sol et retombées atmosphériques des sites Nord et Sud de Chautagne.



ANNEXE 8 - Rapport de concentrations A/M et M/E dans différentes phases aqueuses.

Rapport de concentrations dans les différentes phases aqueuses émises ou reçues au niveau du sol. A/M = Atrazine / Métolachlore ; M/E = Métolachlore / ESA du site Témoin de Chautagne.

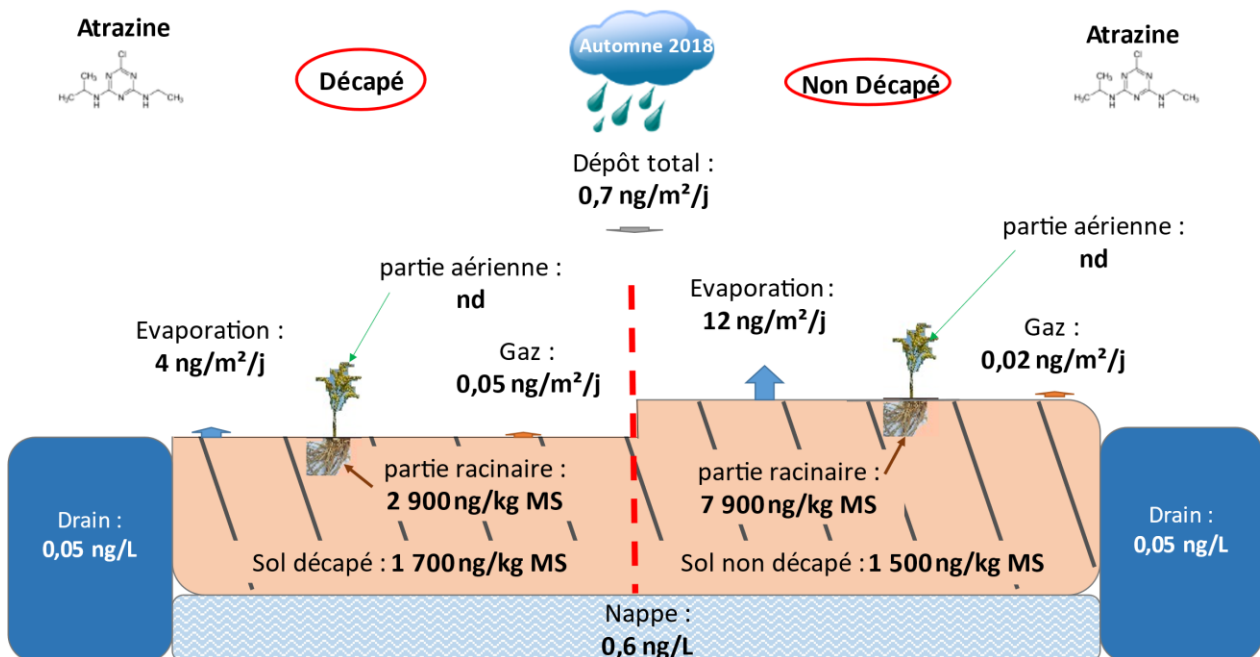
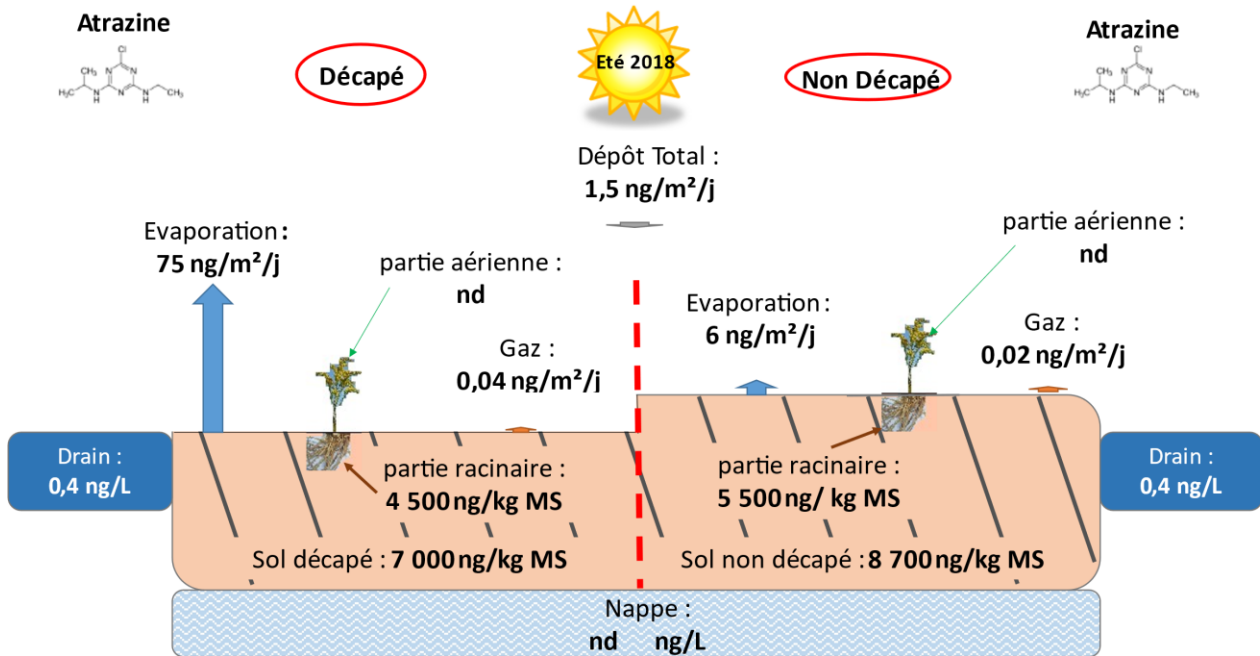


Z A B R

Zone Atelier Bassin du Rhône

ANNEXE 9 - Schémas conceptuels de l'Atrazine et du Métolachlore, années 2018 et 2019, et saisons été automne.

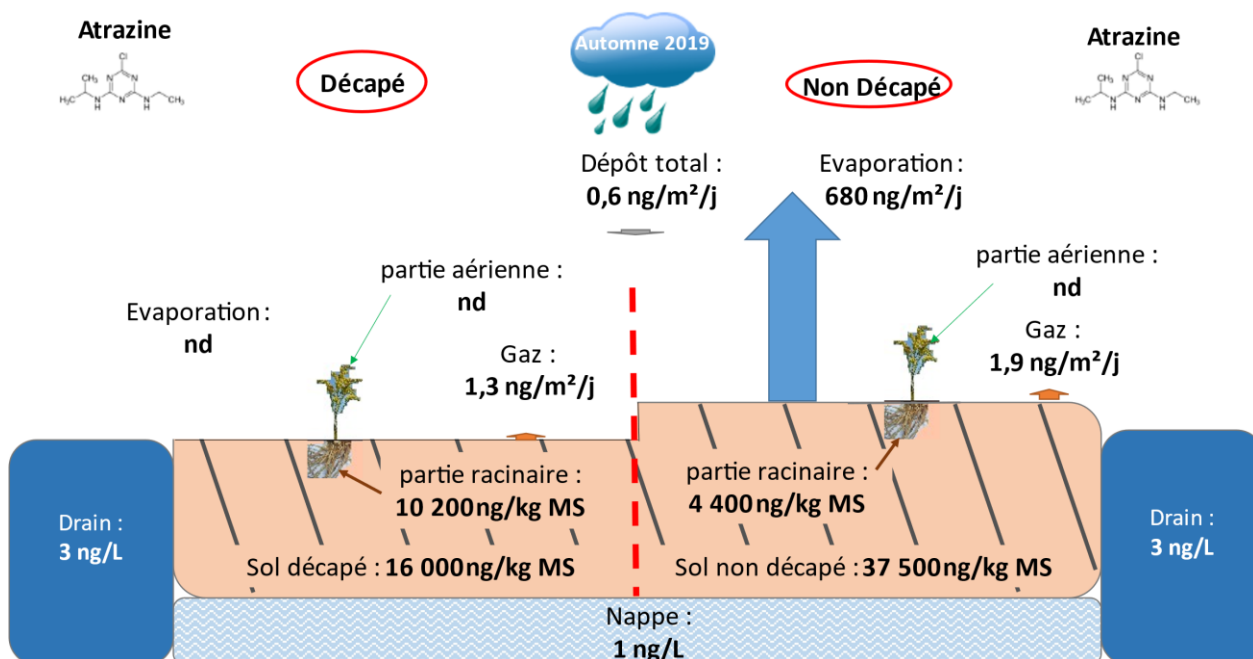
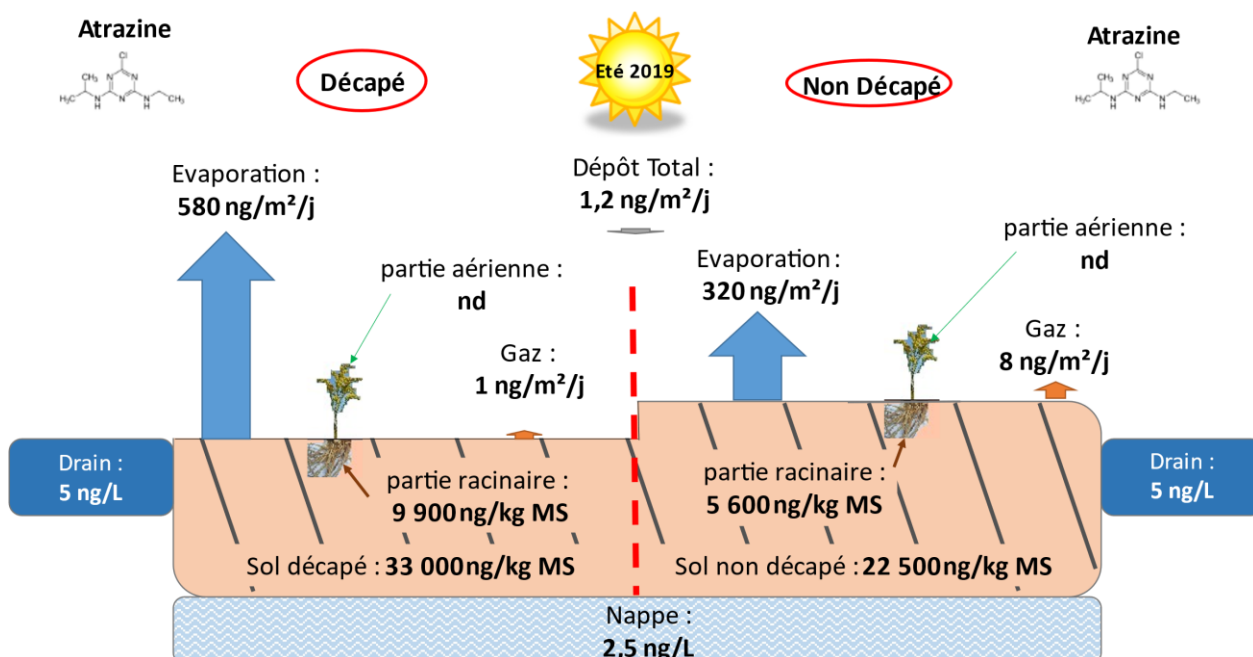
Schéma conceptuel : **Atrazine**, année **2018**, été et automne, zone décapée ou non.



Z A B R

Zone Atelier Bassin du Rhône

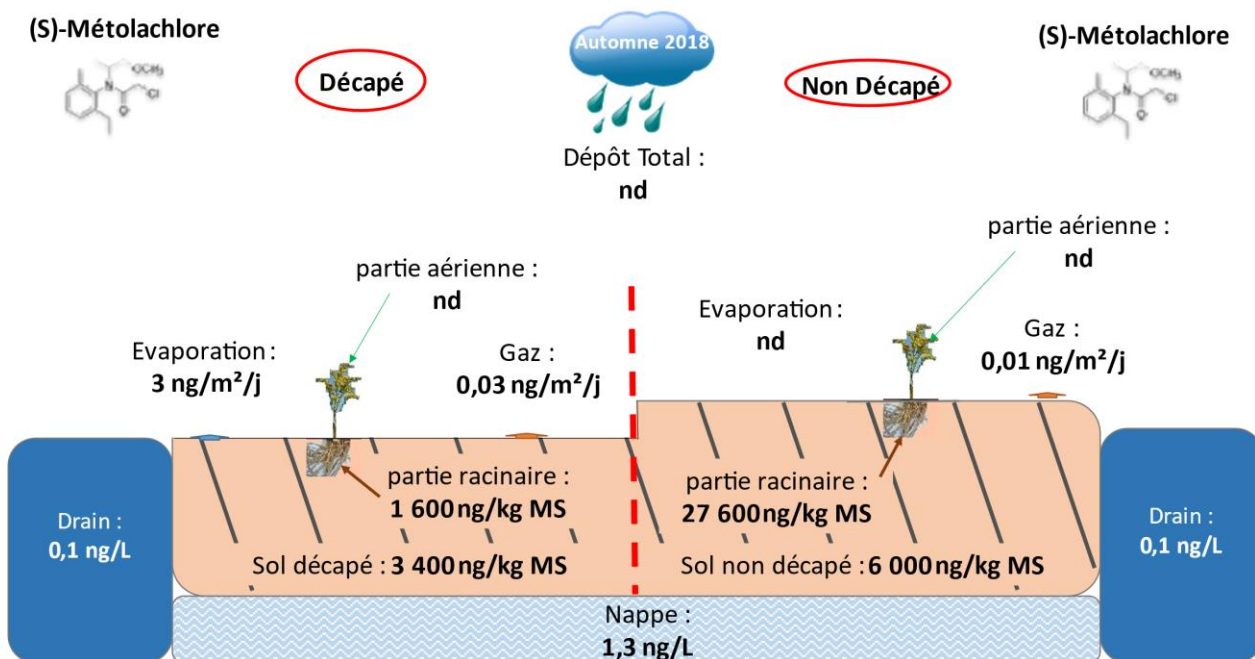
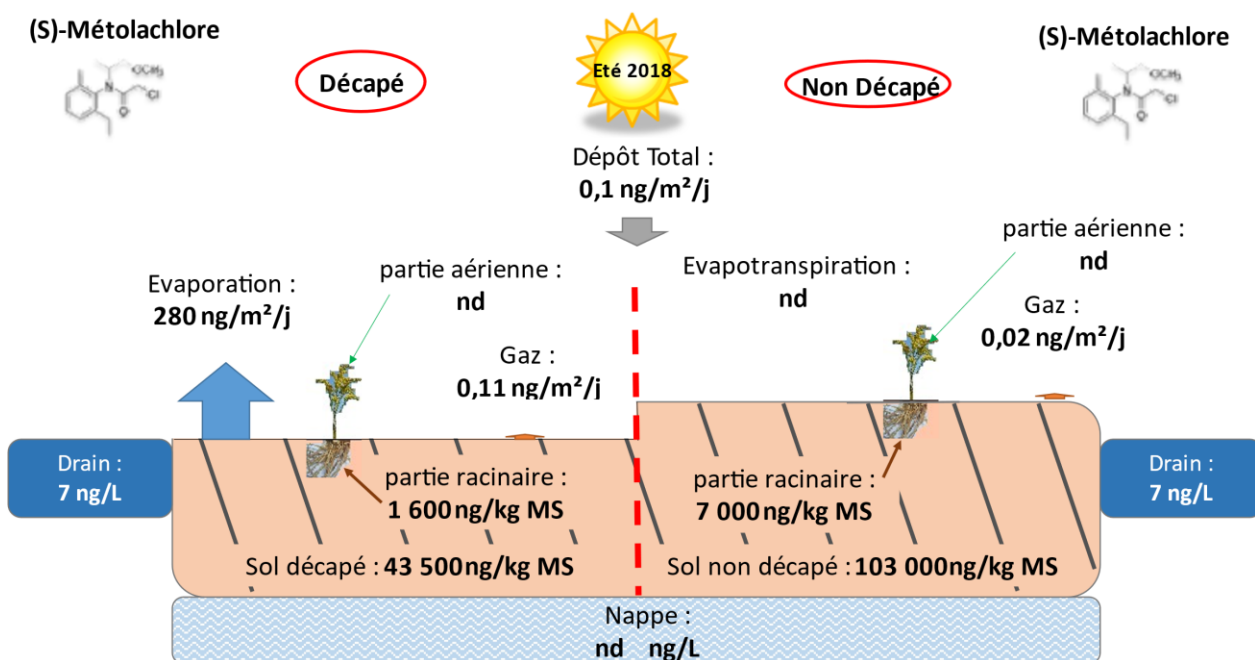
Schéma conceptuel : **Atrazine**, année **2019**, été et automne, zone décapée ou non.



Z A B R

Zone Atelier Bassin du Rhône

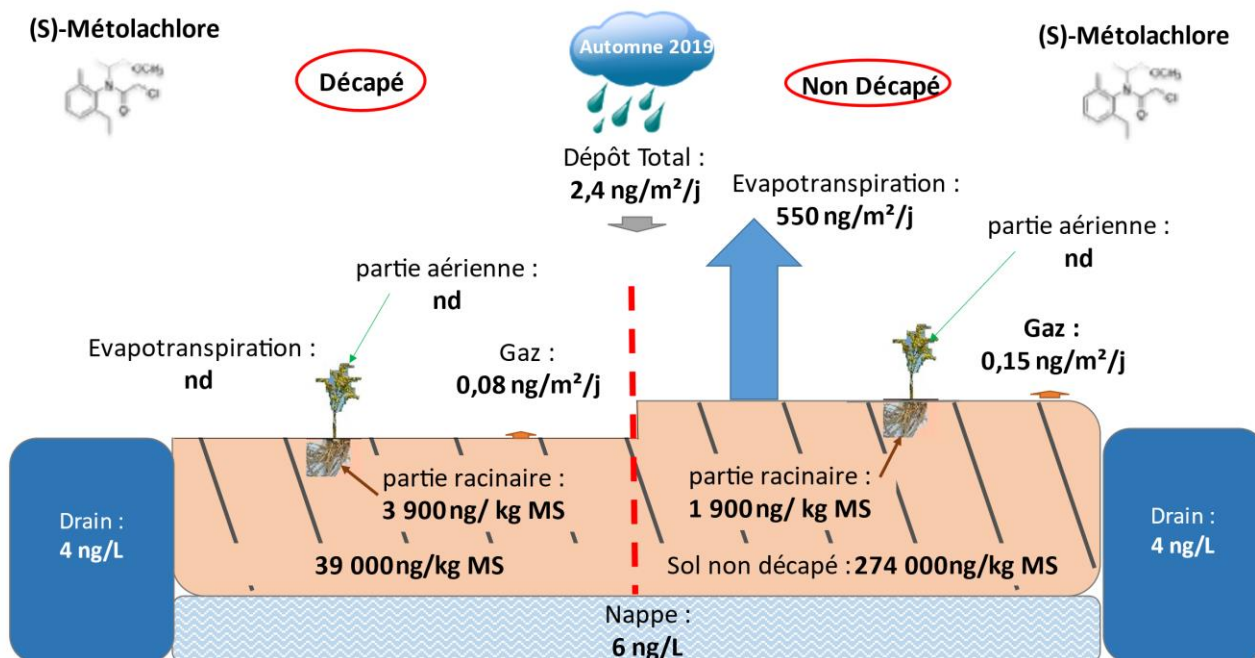
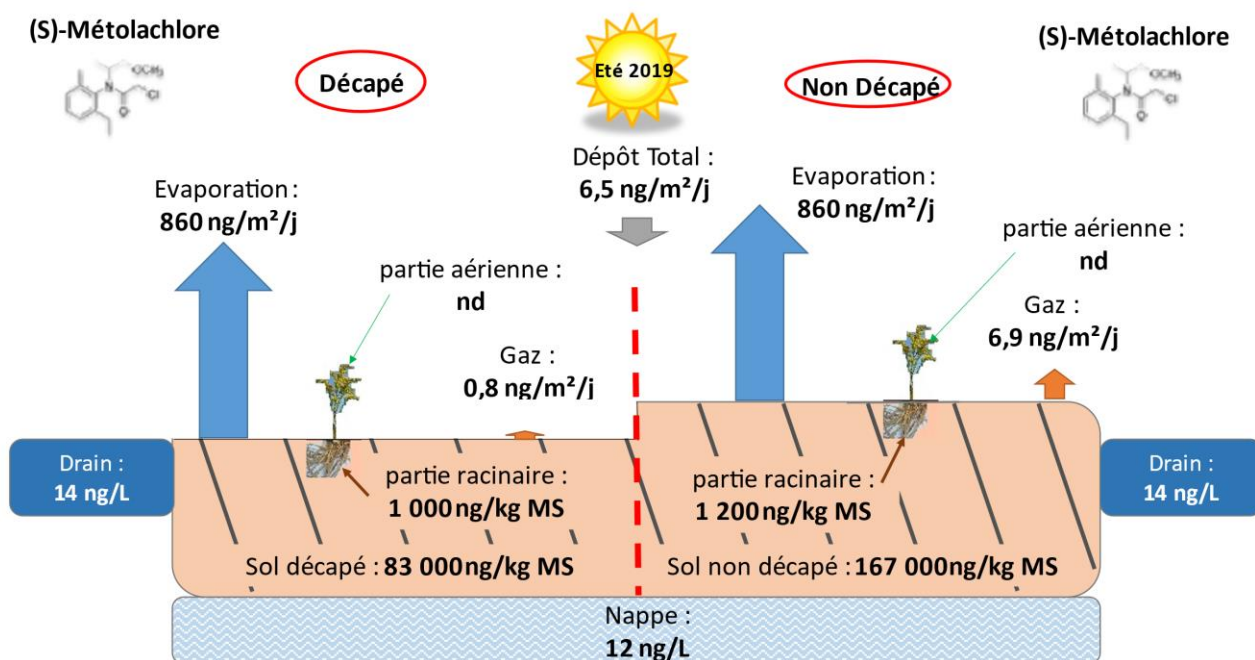
Schéma conceptuel : **(S) Métolachlore**, année **2018**, été et automne, zone décapée ou non.



Z A B R

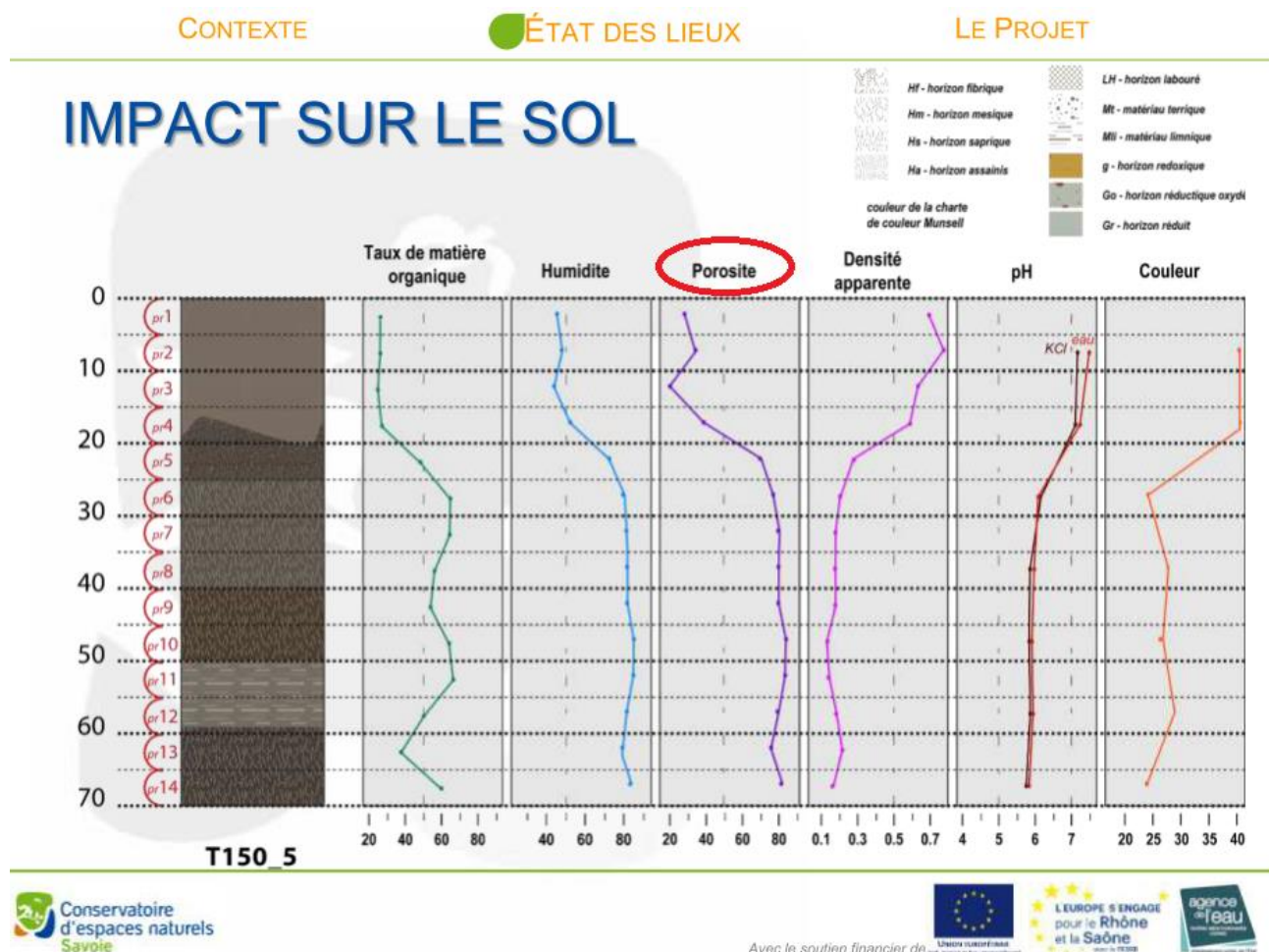
Zone Atelier Bassin du Rhône

Schéma conceptuel : **(S) Métolachlore**, année **2019**, été et automne, zone décapée ou non.



ANNEXE 10 - Porosité du sol en fonction de la profondeur.

Evolution de la porosité du sol en fonction de la profondeur d'après Porteret (2018).



Bibliographie :

Porteret J. (2018) Marais de Chautagne : restauration d'une zone Humide et transformation des pratiques Agriculture et zones humides, quelles perceptions et synergies dans les territoires ? Journée d'échanges techniques, La Voulte-sur-Rhône (Ardèche) 17 janvier 2018.

ANNEXE 11 - Transfert des phytosanitaires, approche par modélisation.

1. Rappel du contexte en Chautagne

La gestion des anciennes terres agricoles de Chautagne par le CEN a conduit ce dernier à étudier différentes stratégies de réhabilitation de cette zone de 60 ha possédant 23 km de drains (Porteret, **2018**). Dans le but de retrouver un fonctionnement équivalent à celui d'une zone humide, le CEN a choisi de décapier l'horizon de surface minéralisé sur 15 cm et d'utiliser cette terre pour reboucher les drains qui asséchaient la zone. Cette opération engendrera un rehaussement du niveau de la nappe. Des questions relatives à l'hydrologie du site se posent, ainsi que sur le devenir des produits phytosanitaires épandus au sol après 30 ans d'activité agricole et le développement de la végétation. Cette préoccupation est originale et légitime car aucune étude à notre connaissance n'a été réalisée sur la dynamique de transfert des pesticides lors de la mise en place d'un tel processus de restauration en zone humide.

La présence de pesticides en Chautagne est ancienne et a fait l'objet de rapports de la part du CISALB (**2011**). Une liste de 14 composés a été établie, pour lesquels les quantités épandues dépassaient les 50 kg. Parmi ces composés, le (S)-Métolachlore (6^{ème} pesticide le plus utilisé en Chautagne) a été retrouvé dans les sols lors d'études préliminaires, ainsi que l'atrazine. Ces deux pesticides appartiennent à la famille des herbicides organochlorés et ont été très utilisés dans la culture du maïs. L'atrazine a été interdit d'utilisation en France et dans l'Union Européenne en 2003. Le (R)-Métolachlore a également été interdit et remplacé par le (S)-Métolachlore moins toxique. Le rôle principal des herbicides est de bloquer la photosynthèse en tant qu'accepteur d'électrons conduisant à l'inhibition totale du transfert d'électrons impliqué dans le processus. Les deux herbicides ciblés sont couramment utilisés comme phytosanitaires de pré-levée nécessitant leur bonne disponibilité dans la solution du sol pour une absorption efficace par les racines des jeunes adventices.

Après un diagnostic initial du site, un décapage de surface sur 65 m² a été effectué sur différents exclos localisés à différents emplacements du site. Les principaux processus de transfert des contaminants inter-compartimentaux ont alors été suivis expérimentalement pendant deux années sur le terrain. Un dispositif a été spécialement conçu pour évaluer les différents types d'émission à partir du sol et des prélèvements d'échantillons (sol, plantes, eau, air) ont été collectés à la fois en zone décapée et en zone non décapée.

Les transferts de pesticides étudiés sont représentés sur la **figure 1**, ils s'effectuent :

- du sol vers le milieu aqueux (ruissellement vers les drains et infiltration vers la nappe),
- du sol vers les plantes (absorption),
- du sol vers l'atmosphère (évapotranspiration),
- de l'atmosphère vers le sol (précipitations, retombées atmosphériques).

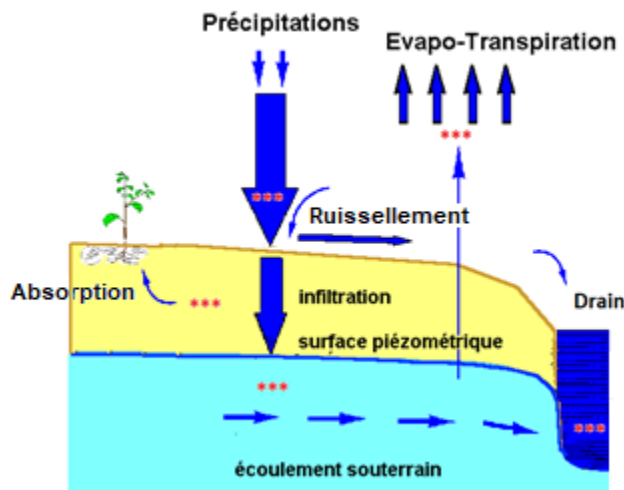


Figure 1. Transferts de pesticides en zone humide. *** = Pesticides. Connexion drain et nappe en automne, déconnexion en été.

Un premier diagnostic réalisé en 2016 montre que le sol de Chautagne stocke du métolachlore en quantité plus importante que l'atrazine (**figure 2a**). Les concentrations de métolachlore stocké dans le sol diminuent drastiquement de 2016 à 2018, et demeurent faibles pour l'atrazine sur cette période (4 µg/kg). Un effet de lessivage continu des sols semble s'être établi sur le site par l'intermédiaire du ruissellement de l'eau vers les drains et de l'écoulement de la nappe. Cependant d'autres processus de transfert peuvent être envisagés. Sur l'année 2019 une augmentation des concentrations à la fois en métolachlore et en atrazine est observée (**figure 2b**). Elle a été attribuée à la submersion des terres intervenue entre la campagne de 2018 et 2019. La crue a probablement mobilisé des phytosanitaires provenant des sites agricoles voisins, voire à plus grande distance.

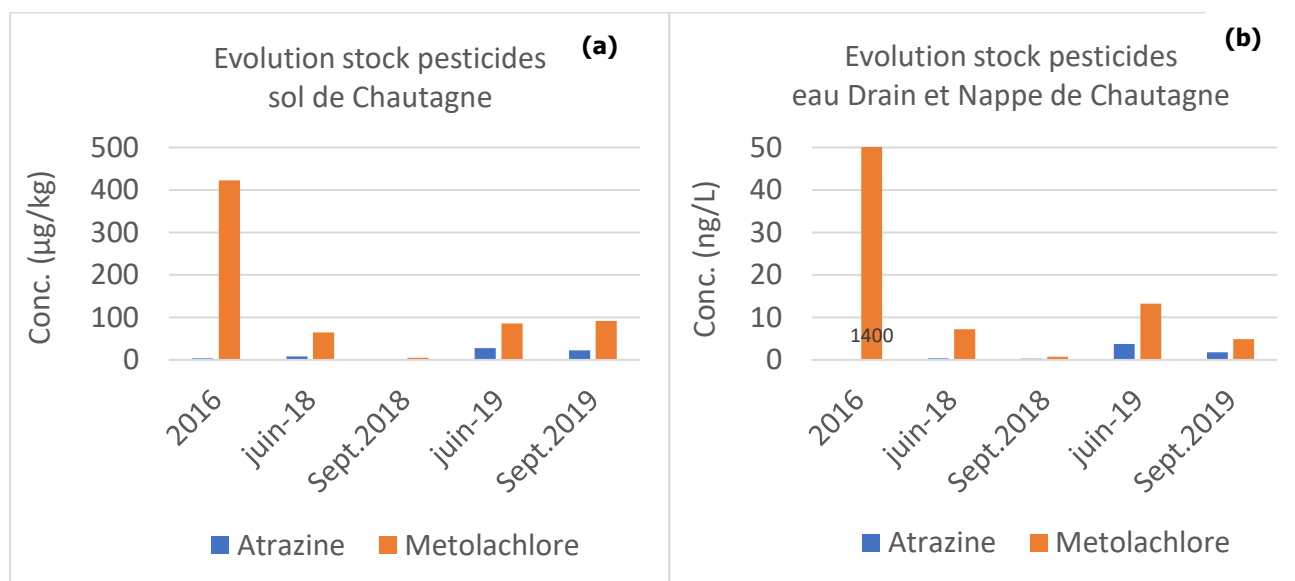


Figure 2. Evolution des concentrations en atrazine et métolachlore (a) dans le sol et (b) dans l'eau des drains et la nappe du site de Chautagne (moyennes saisonnières).

Le suivi des concentrations en pesticides dans les plantes de 2018 à 2019 a montré que ceux-ci étaient présents uniquement dans la partie racinaire (racine et rhizome) et non dans la partie aérienne. Le métolachlore est mieux absorbé en fin de saison (automne) qu'en cours de saison (été), alors que l'atrazine est stocké à son optimum dès l'été (**figure 3**). La submersion de 2019 a entraîné une absorption supplémentaire d'atrazine dans la partie racinaire des plantes. Ce phénomène n'est pas constaté pour le métolachlore où une baisse de l'absorption est observée de 2018 à 2019.

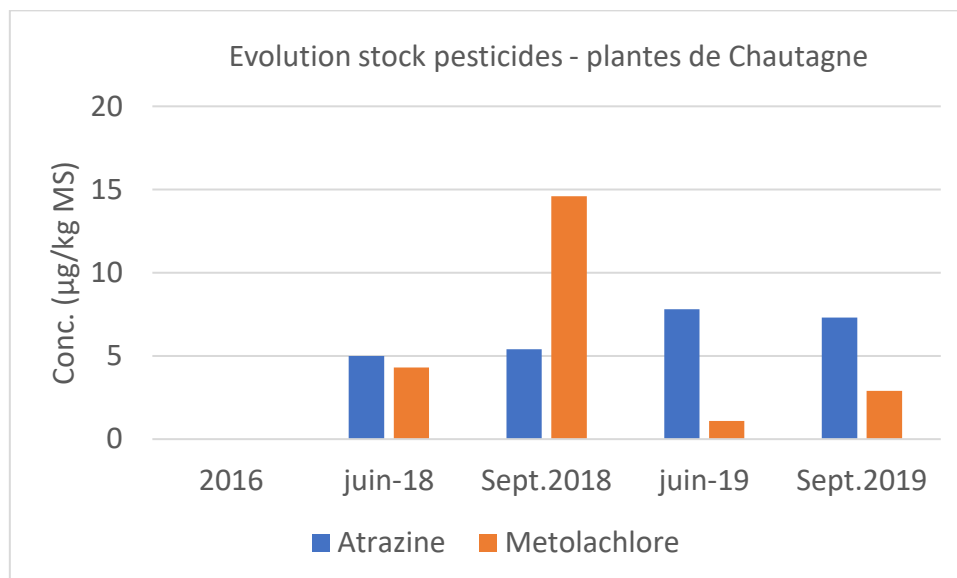


Figure 3. Evolution des concentrations en atrazine et métolachlore dans les racines et rhizomes des plantes (moyennes saisonnières).

2. Devenir des pesticides : approche basée sur l'étude des propriétés physicochimiques

Le devenir des pesticides dans un environnement soumis à d'importantes contraintes dépend des propriétés physicochimiques des pesticides présents et des caractéristiques hydrologique, pédologique propres au site. A partir de ces propriétés, il est possible de prévoir la répartition des composés entre les principaux compartiments : sol, eau, plante et atmosphère.

Les principales données physicochimiques des deux pesticides ciblés sont regroupées dans le **tableau 1**.

Composé	MM (g.mol ⁻¹)	S _w à 20°C (mg.L ⁻¹)	P _v à 20°C (Pa)	C gaz du sol à 20°C (µg.m ⁻³)	K _H (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	K _{oc} (L.kg ⁻¹)	log(K _{ow})
Atrazine	215,7	30	3,99.10 ⁻⁵	3,54	15.10 ⁻⁵	86-100	2,6
(S)Métolachlore	283,8	485	4,26.10 ⁻³	496	91.10 ⁻⁵	488,5	2,9

Tableau 1. Propriétés physicochimiques de l'atrazine et du métolachlore. MM : masse molaire ; S_w : solubilité dans l'eau ; P_v : pression de vapeur ; $C_{\text{gaz du sol}}$: concentration dans les gaz du sol ; K_H : Constante de Henry ; K_{oc} : constante de partition carbone organique-eau (INERIS, **2017** et **2019**).

2.1 Solubilité des pesticides

Les deux pesticides possèdent une solubilité aqueuse élevée, supérieure à 1 mg.L^{-1} , valeur seuil au-dessus de laquelle une substance est considérée comme soluble (ECHA, **2008**). Le transfert des deux pesticides en phase aqueuse est un processus favorable.

2.2 Pression de vapeur des pesticides, concentration dans les gaz du sol

Les pressions de vapeur des deux pesticides étant largement inférieures à la valeur seuil de 133 Pa fixée par le BRGM (**2008**), l'atrazine et le métolachlore peuvent être considérés comme des composés non volatils.

Par ailleurs, il est possible d'estimer la concentration des deux pesticides dans les gaz du sol à partir de la relation suivante :

$$C_{\text{gaz du sol}} = \frac{MM.P_v}{R.T}$$

dont les grandeurs sont définies dans la légende du **tableau 1**.

Les concentrations calculées en atrazine ($3,5 \mu\text{g.m}^{-3}$) et métolachlore ($496 \mu\text{g.m}^{-3}$) sont relativement importantes notamment au regard des concentrations retrouvés dans l'atmosphère en milieu rural pour l'atrazine, en moyenne $0,20 \text{ ng.m}^{-3}$, et $0,5 \text{ ng.m}^{-3}$ pour le métolachlore (Atmo Auvergne, **2006**). La concentration de métolachlore apparaît 140 fois plus importante que l'atrazine au niveau des gaz du sol. Le transfert des deux pesticides dans les gaz du sol par volatilisation serait donc un processus à prendre en considération, contrairement à l'indication fournie par la valeur seuil de la pression de vapeur précédente.

2.3 Partition des pesticides entre solution du sol et gaz du sol

La constante de Henry K_H traduit l'équilibre de partition d'un composé présent en phase aqueuse (état dissous) avec la phase gazeuse. Selon le BRGM (**2008**), le critère de volatilité d'une substance à partir de la phase aqueuse donne, pour une constante de Henry K_H exprimée en $\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$:

- $K_H < 100$: composé faiblement volatil à partir de la phase aqueuse
- $100 \leq K_H < 500$: composé volatil à partir de la phase aqueuse
- $K_H \geq 500$: composé fortement volatil à partir de la phase aqueuse

Les valeurs de K_H des deux pesticides sont très largement inférieures à $100 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$, démontrant qu'ils ne se volatilisent pas à partir de la phase aqueuse. Les pesticides sont donc attendus demeurés dissous en phase aqueuse.

2.4 Adsorption des pesticides sur le sol

L'affinité d'une substance à s'adsorber sur un sol dépend entre autres, de sa constante de partition K_{oc} (carbone organique / eau). K_{oc} est le rapport entre la quantité d'un composé adsorbé par unité de masse de carbone organique du sol et sa concentration en solution aqueuse à l'équilibre. Selon Dulio et Andres (**2014**), une substance est considérée comme :

- mobile si K_{oc} est inférieur à 100 L.kg^{-1}
- moyennement mobile si K_{oc} est compris entre 100 et 500 L.kg^{-1}
- très peu mobile si K_{oc} est supérieur à 500 L.kg^{-1}

D'après le **tableau 1**, l'atrazine apparaît comme mobile et le métolachlore comme moyennement à faiblement mobile. L'utilisation de K_{oc} seul comme unique critère d'adsorption des composés sur le sol est possible en particulier pour de faibles valeurs de f_{oc} , la fraction de carbone organique du sol. Cette dernière modifie grandement la sorption d'une substance à la surface du sol. Or puisque l'horizon de surface du site de Chautagne est riche en matière organique (MO) avec une $f_{oc} = 0,17$, l'adsorption de l'atrazine et du métolachlore sera favorisée sur le MO du sol. Pour de valeur de f_{oc} élevée, il peut être utile d'utiliser le coefficient de partition sol - eau, $K_d = C_{sol}/C_{eau}$. Cette grandeur rend compte des deux paramètres précédents, avec la relation :

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc}$$

Les valeurs calculées sont : $K_d = 16 \text{ L/kg}$ pour l'atrazine et 83 L/kg pour le métolachlore. Il n'existe pas de valeur guide pour K_d à des fins de prévision. Des abaques mettant en relation K_d avec le rapport des concentrations sol/solution, permettent cependant d'estimer le pourcentage d'adsorption du composé sur le solide (**figure 4**, selon OCDE, **2000**).

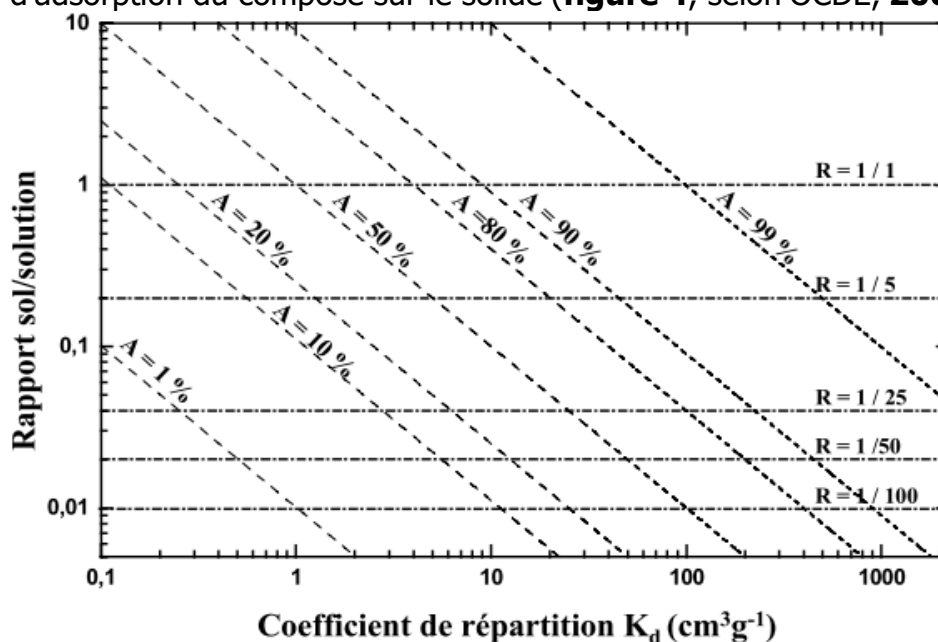


Figure 4. Relation entre les rapports sol/solution pour différents pourcentages de substance adsorbée (A) et le coefficient K_d de partition sol - eau (d'après OCDE, **2000**).

Dans les conditions observées en fin de campagne de 2019, cela conduit à des % d'adsorption sur le sol de l'atrazine et du métolachlore supérieur à 95%. Le sol serait donc un puits de stockage pour ces deux phytosanitaires.

2.5 Absorption des pesticides par les plantes

L'absorption d'une substance par la partie racinaire d'une plante peut être examinée grâce au coefficient de partition $K_{ow} = C_{octanol} / C_{eau}$

qui caractérise le caractère lipophile d'un composé donné. Lorsque $\log(K_{ow}) > 3$, le composé est considéré comme se concentrant dans les tissus organiques riches en lipides.

L'atrazine avec une valeur de $\log(K_{ow}) < 3$, est faiblement absorbé par la partie racinaire des plantes, tandis que le métolachlore serait potentiellement absorbé. Les résultats expérimentaux de la **figure 3**, montre que le métolachlore se bioconcentre plus que l'atrazine en 2018, en accord avec les valeurs de K_{ow} . La tendance s'inverse cependant en 2019, ce qui rend difficile l'utilisation seule de K_{ow} comme indicateur d'absorption par les plantes.

2.6 conclusions

Le **tableau 2** dresse une correspondance entre propriétés physicochimiques des substances et présence ou non dans un compartiment donné. Au sein de la tourbière de Chautagne riche en matière organique, les deux pesticides peuvent être considérés comme majoritairement adsorbés à la surface du sol et présents en phase aqueuse (drains et nappe). Une présence dans les gaz du sol est également envisageable. L'absorption par les plantes est envisagée uniquement pour le métolachlore.

Composé	Soluble	Volatil vs phase aqueuse	Volatilité (BRGM)	Adsorption sol	Adsorption plante
Atrazine	Oui	Non	Non	Moyennement adsorbé	Non
(S) Métolachlore	Oui	Non	Non	Oui	Moyennement adsorbé

Tableau 2. Prévion du comportement de l'atrazine et du métolachlore à partir des propriétés physicochimiques.

Cette prévision est globalement cohérente avec les résultats expérimentaux (**figure 2a, 2b**). Les pesticides sont majoritairement retrouvés dans le sol et dans l'eau. La solubilisation assure la lixiviation progressive des pesticides des sols, observée sur la période de 2016 à 2018 (**figure 2b**), et permet leur transport par la nappe et par les drains (ruissellement de surface, infiltration). L'écoulement des eaux du site (drains et nappe) se fait en direction de l'exutoire débouchant sur le canal de Savières.

Quelques désaccords apparaissent entre le prévisible et le constat environnemental :

- L'atrazine qui est attendu être présent dans l'eau se retrouve expérimentalement davantage adsorbé sur le sol, ce qui suggère que le paramètre solubilité est moins prépondérant que l'adsorption pour ce composé.
- L'absorption des pesticides par la partie lipophile des plantes des plantes (racine, rhizome) qui n'est pas théoriquement favorisée, notamment pour l'atrazine, est finalement bien observée expérimentalement à des niveaux de concentrations suffisants pour influencer le bilan de masse des pesticides entre les différents compartiments, dans la mesure où la biomasse accumulée par les plantes s'avérait être suffisante.
- Si la volatilisation des pesticides sous forme gazeuse n'a pas à être considérée, cette première approche ne permet pas d'envisager d'évaluer le phénomène d'évapotranspiration.

Cette approche théorique fournit une première prévision de partition des contaminants dans les différents compartiments de l'environnement. Ces estimations ne permettent pas de prendre en compte des événements exceptionnels, comme la submersion des terres fin intervenue entre 2018 et 2019, qui impacte fortement le milieu (**figures 2 et 3**). Cela implique de revoir les prévisions de partition à chaque changement environnemental majeur, en effectuant un nouveau diagnostic.

Une fiche excel est mise à disposition afin d'accéder au bilan dressé dans le **tableau 2**, applicable à toute substance dont les propriétés physicochimiques seraient renseignées dans le tableur (**FC-Dynamot-Prévision partition Environnement**).

3. Modélisation du devenir des pesticides dans l'environnement

L'étude des propriétés physicochimiques des pesticides permet d'appréhender de manière globale leur distribution dans les différents compartiments de l'environnement. Cette approche possède des limites dont l'une, concerne la caractérisation fine du sol entre matière minérale et matière organique. Afin d'obtenir de meilleures prévisions sur le devenir des contaminants, il est nécessaire de modéliser l'ensemble des transferts possibles entre les différents compartiments : le sol (matière minérale et organique), la solution du sol, la phase gazeuse du sol, les plantes et l'atmosphère, et de prendre en compte les processus de ruissellement et d'infiltration. Pour obtenir ces renseignements il est indispensable de connaître les différents modèles proposés dans la littérature et de choisir le plus adapté au milieu étudié.

3.1 Panorama de modèles disponibles dans la littérature

La modélisation est un outil d'aide à la décision qui doit permettre de prévoir le devenir d'une substance introduite dans un milieu donné, en termes de transfert entre compartiments (sol, eau, sédiments, air, plantes) et de transport au sein d'un même compartiment. C'est par le calcul des bilans de masse que la partition d'une substance peut être estimée pour chaque compartiment environnementaux (Le Gall, **2004**). De nombreux travaux ont été publiés sur

la modélisation de la dispersion de contaminants dans l'environnement et de la détermination la plus appropriée d'un modèle prédictif et de sa consolidation vis-à-vis des données expérimentales (Lemière et al. **2001** , Bourgois et al. **1997**, Queyrel **2017** , Tedoldi **2017**). Pour l'essentiel, les modèles présentent des niveaux de complexité très différents qui nécessitent pour la plupart une forte expertise. Ils sont tous confrontés au problème de l'estimation de certains paramètres, au choix d'un modèle de transport, en vue des objectifs fixés par la modélisation, et, possèdent tous des limites. *In fine*, la validité des modèles repose essentiellement sur la confrontation des estimations faites avec les mesures expérimentales.

Mckay (**2001**) définit 4 niveaux de complexité croissante :

- **Niveau 1** : Système fermé à l'équilibre sans échange avec l'extérieur. Seuls les échanges instantanés entre compartiments sont envisagés sans variation dans le temps et sans pertes par dégradation. Il permet de déterminer les principaux compartiments dans lesquels la substance sera présente et donne des valeurs approximées des concentrations.
- **Niveau 2** : Système ouvert, avec échange de flux de matière entre le système et l'extérieur. Le modèle travaille en régime permanent, sans fluctuation dans le temps, et, prend en compte les processus d'élimination de la substance. Résultats obtenus semblables à ceux du niveau 1 tout en connaissant la persistance de la substance dans les milieux.
- **Niveau 3** : Système ouvert fonctionnant hors équilibre. Il n'y a pas d'équilibre entre compartiments mais la détermination d'un ou de plusieurs processus de transfert prédominants d'un milieu vers un autre. Les résultats dépendent étroitement du compartiment d'où la substance est émise et de l'importance relative des processus de transport. Les résultats montrent la persistance et le transport à longue distance de la substance et donne la concentration de celle-ci dans chacun des compartiments.
- **Niveau 4** : utilisable en recherche, trop complexe dans une mise en œuvre opérationnelle.

Les modèles ciblés dans cette étude ne prennent pas en compte l'aspect écotoxicité des substances, ni ne traitent de l'aspect sanitaire. Ils se basent principalement sur les transferts apparaissant sur la **figure 5**.

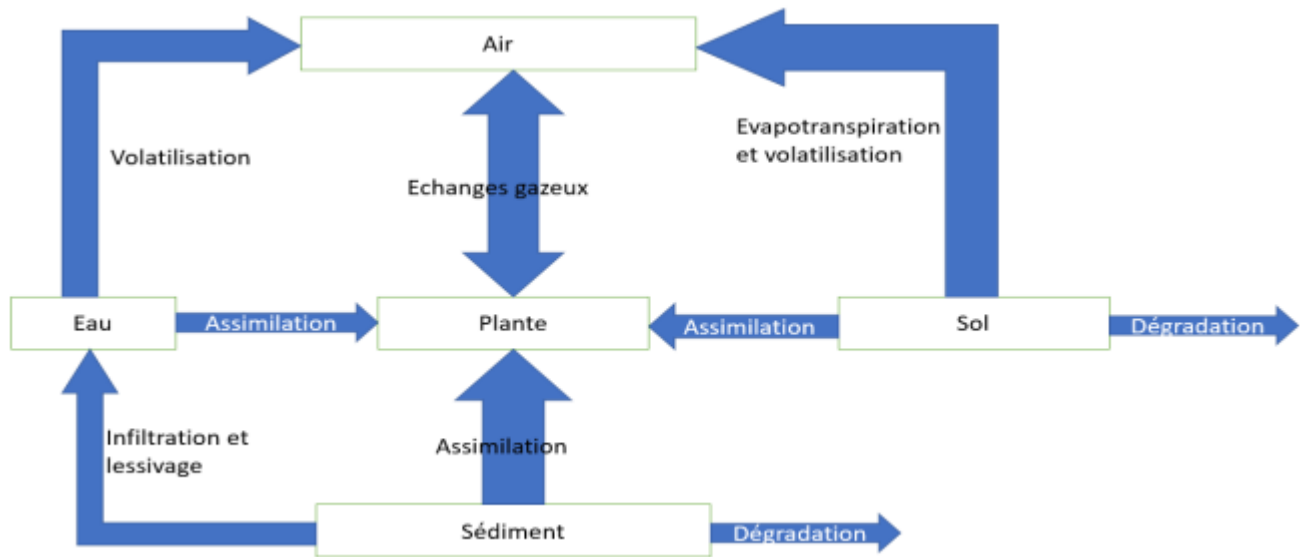


Figure 5. Transferts inter-compartmentaux pris en compte dans les modèles.

3.1.1 MODELE EQC (EQUILIBRIUM CRITERION)

Ce modèle de niveau 3, simule le devenir d'une substance dans les 4 compartiments : air, sol, eau douce et sédiments et prévoit leur concentration dans chacun d'eux. Il a été développé par Mackay et al. (1996) plus particulièrement pour les grands lacs nord-américains. Les données environnementales sont fixées et seules les propriétés physicochimiques des substances peuvent être introduites dans le modèle (figure 6). Ce modèle est relativement simple d'utilisation, et prend en compte les échanges et transferts entre compartiments.

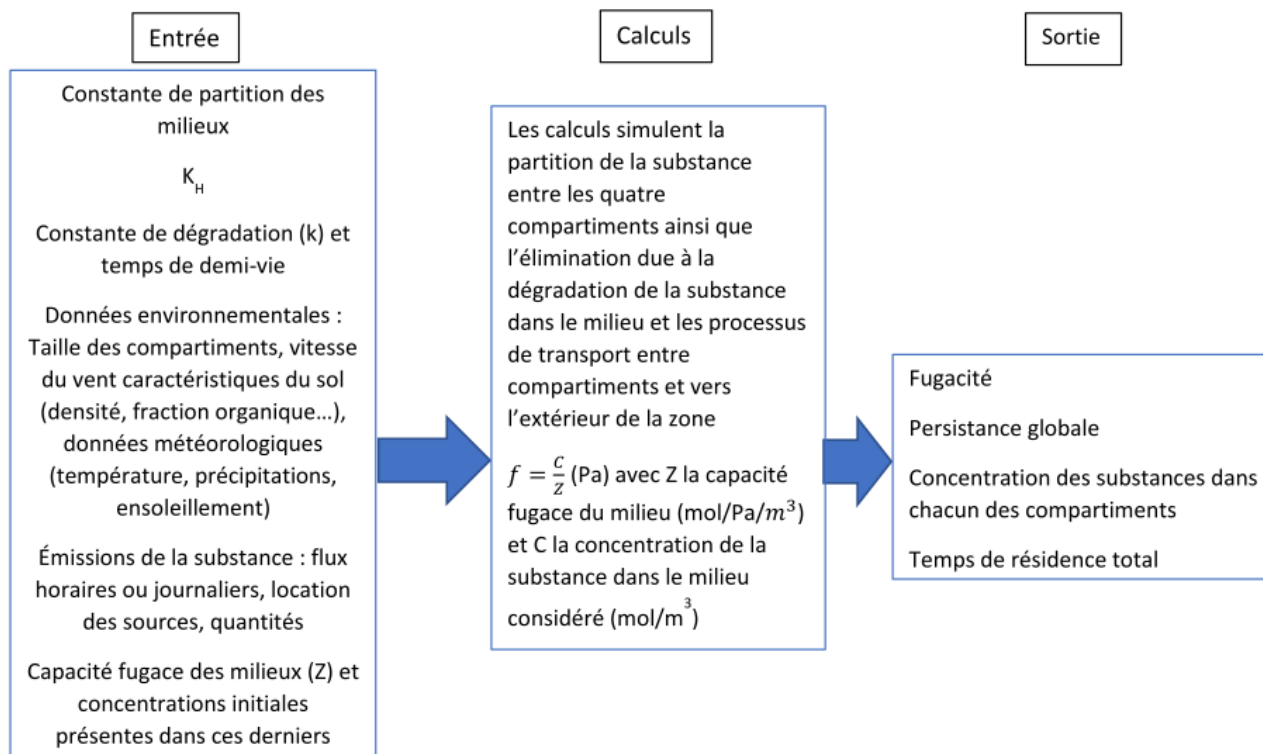


Figure 6. Représentation schématique du modèle EQC (d'après Besse-Deleaval, 2003).

EQC possède trois degrés de complexité différent, avec les Level I et II qui supposent le milieu en équilibre thermodynamique avec en plus pour le Level II, l'ajout d'un processus d'advection et de réactivité. Le Level III travaille hors-équilibre pour aboutir à un état stationnaire probable traduisant le devenir des substances. EQC est disponible librement à l'adresse : <https://www.trentu.ca/cemc/resources-and-models/eqc-equilibrium-criterion-model> (consulté le 04/06/2018).

Le modèle EQC Level III sera testé par la suite.

3.1.2 Modèle SimpleBox

Le modèle SimpleBox 4.0 travaille à trois échelles différentes : régionale (40 000 km²), continentale (3,56 millions km², Europe de l'Ouest) et globale (352 millions km², continent européen). Il permet d'accéder à la concentration d'une substance pour 10 compartiments différents : air, eaux douces et marines, sédiments, sol agricole, sol forestier, sol industriel, végétation sur sol naturel, végétation sur sol agricole, avec la possibilité de créer des sous-compartiments (séparation de la phase du sol en matière organique et matière minérale, horizon de porosité différente etc.). Les données environnementales peuvent également être modifiées par l'utilisateur à partir de milieux prédéterminés. Ce modèle est plus complexe que l'EQC et nécessite un grand nombre de données d'entrées (**figure 7**).

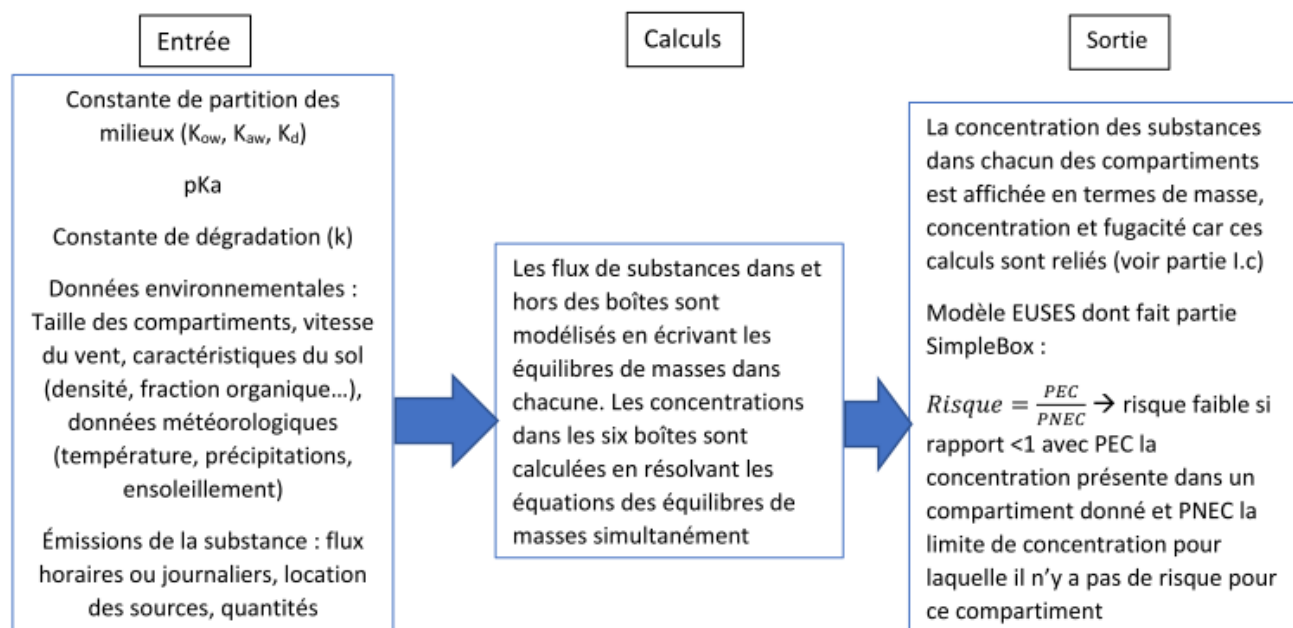


Figure 7. Représentation schématique du modèle SimpleBox. Avec K_{aw} le coefficient de partition eau-gaz $K_{aw} = K_H/RT$ et K_d le coefficient de partition sol - eau, avec $K_d = C_{sol}/C_{eau}$ (d'après Besse-Deleaval, **2003**).

Le modèle SimpleBox 4.0 est accessible librement sur le site de la RIVM (Institut national Hollandais de la santé publique et de l'environnement) à l'adresse : <https://www.rivm.nl/en/soil-and-water/simplebox>. Le niveau 3 d'expertise est élevé et la compréhension de la mise en œuvre est complexe.

3.1.3 Modèle PlantX

Le modèle PlantX est destiné à l'étude des transferts de contaminants organiques du sol vers les plantes (Trapp et Mc Farlane, **1995** ; Trapp, **2004** ; Denys, **2002, 2005**). Le processus d'assimilation dépend des propriétés de la substance concernée (abordée comme un électrolyte faible ou composé neutre), de la physiologie, et de la morphologie de la plante. Les herbicides et pesticides sont considérés comme des électrolytes faibles (faiblement dissocié). Plant X possède 4 compartiments supposés homogènes : racine, tige, feuille et fruit, et, distingue 5 processus de transferts (**figure 8**) :

- Absorption du polluant par la plante depuis le sol et translocation vers les feuilles,
- Echanges gazeux feuilles/atmosphère,
- Translocation du fruit vers les feuilles par courant d'assimilation,
- Transformation et dégradation,
- Dilution du polluant avec la croissance de la plante.

Z A B R

Zone Atelier Bassin du Rhône

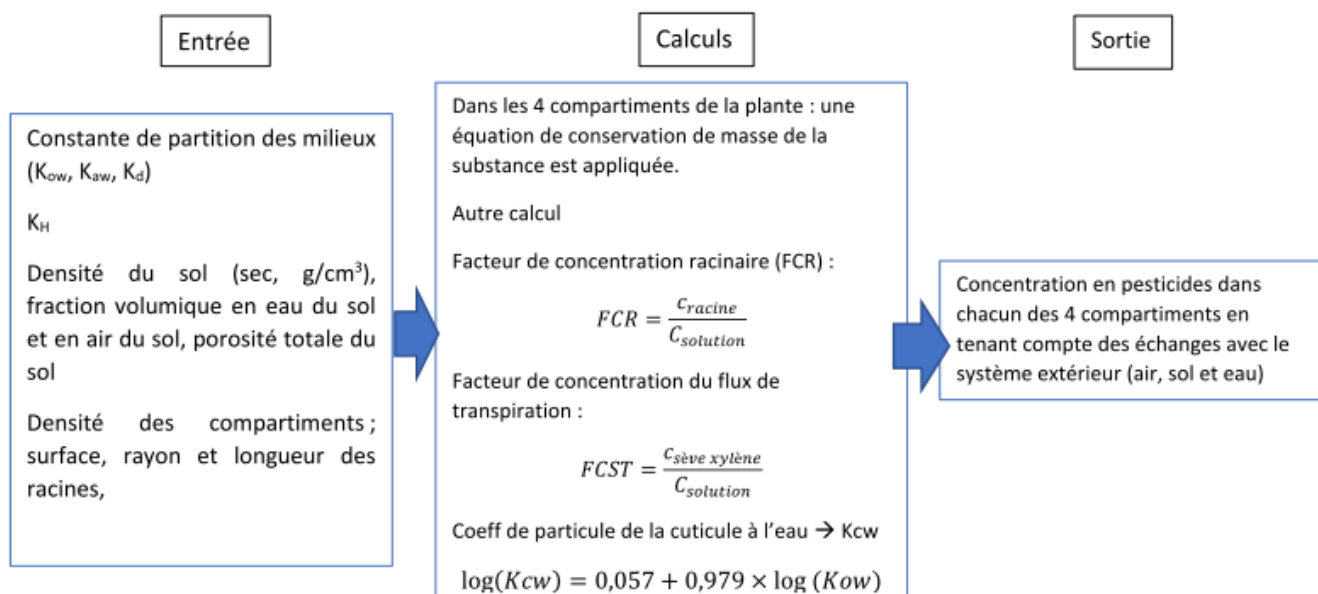


Figure 8. Représentation schématique du modèle PlantX (d'après Besse-Deleaval, **2003**).

Le modèle permet d'obtenir des facteurs de concentrations dans les racines et pour les flux transpirés. PlantX est géré par l'Université Osnabrück en Allemagne (page non consultable au 21/10/2021).

3.1.4 Modèle CEMOS-Plant

Le modèle Cemos-Plant est issu du modèle PlantX (S. Denys, **2002, 2005**). Il se focalise sur la partie aérienne des végétaux et considère les concentrations en pesticides dans le sol et dans l'air en équilibre. Le champ d'action est limité et Cemos-Plant nécessite des données difficiles à mesurer (**figure 9**).

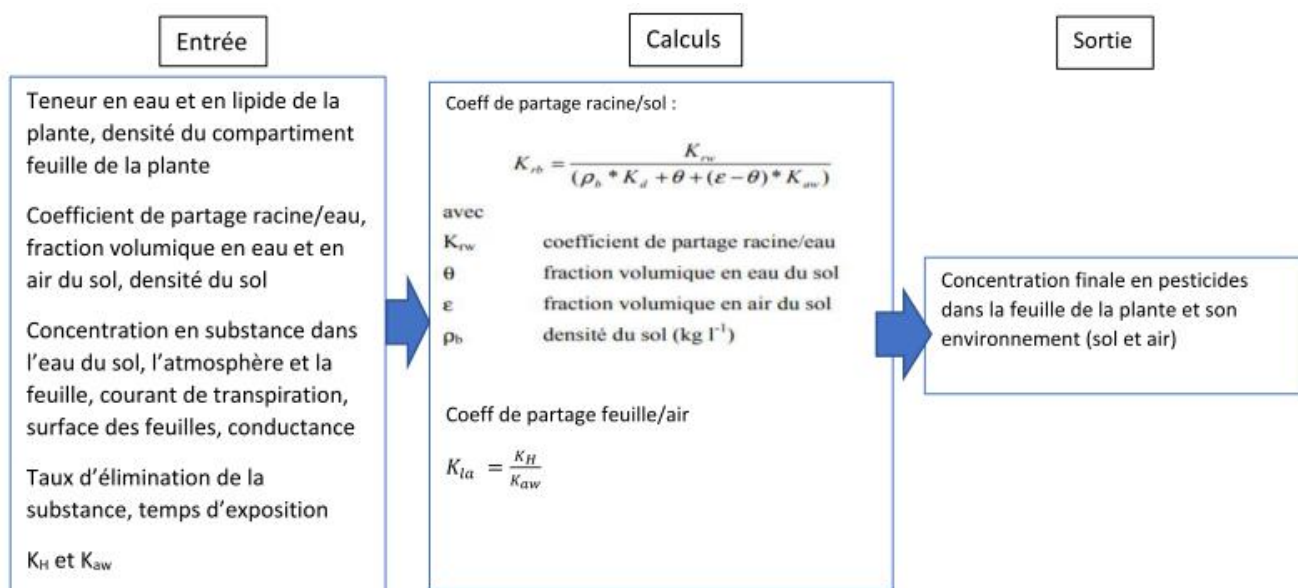


Figure 9. Représentation schématique du modèle Cemos-Plant (d'après Besse-Deleaval, **2003**). Une étude comparée de PlantX et CEMOS Plant a été réalisée par l'INERIS (**2005**). Elle montre que de meilleures prédictions du transfert d'un polluant organique (HAP, BTEX) vers la partie aérienne (feuille) sont obtenus avec PlantX plutôt que CEMOS Plant.

3.1.5 Modèle VOLT'AIR

Ce modèle, initié pour les émissions d'ammoniac issues du sol, décrit la volatilisation d'une substance grâce à la prise en compte des conditions d'humidité du sol et de la nappe, les deux facteurs influençant le plus le processus (Garcia et al., **2014**). L'ajout d'un coefficient d'adsorption permet de prendre en compte l'adsorption solide-gaz du pesticide :

$$K_{ads} = SSA \cdot K_{s/a}$$

où SSA est la surface spécifique du sol (m²/kg) et K_{s/a} la constante d'adsorption spécifique de surface du pesticide (m³/m²). Le modèle est bien adapté à des estimations en période de pluie intense ou de sécheresse ainsi qu'aux brusques changements climatiques (**figure 10**).

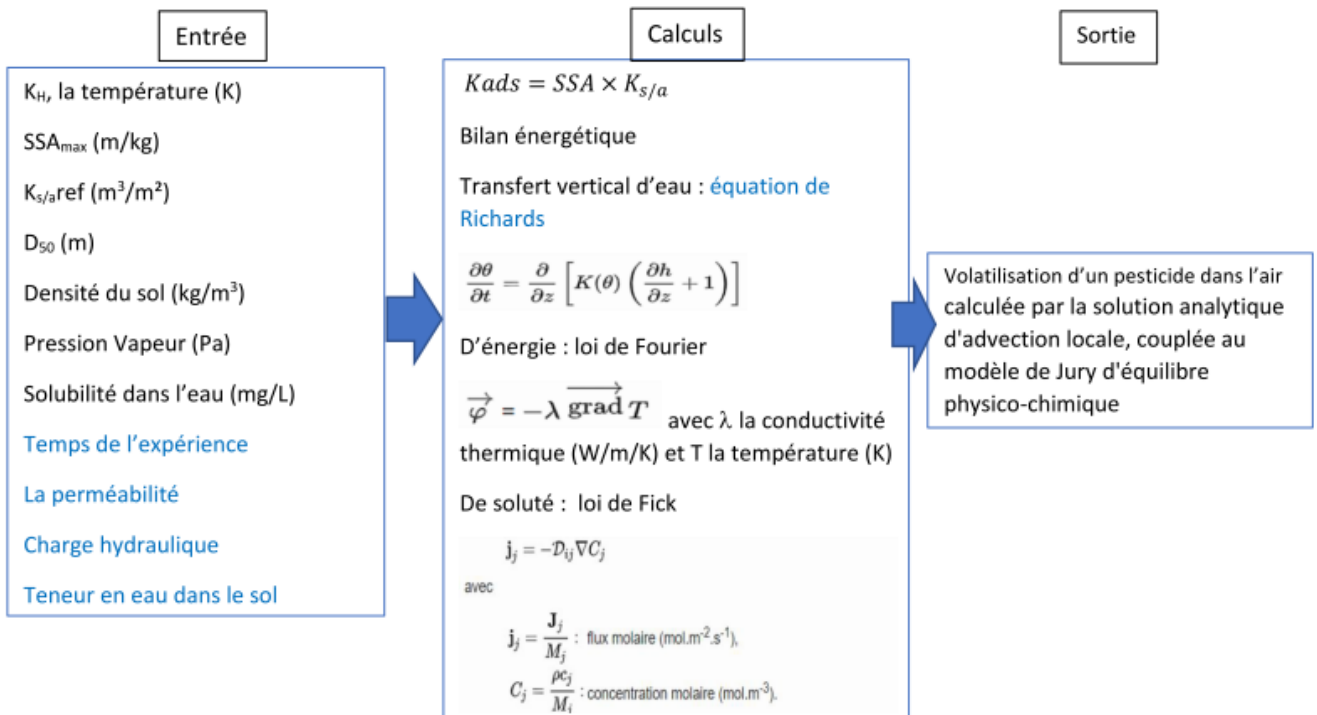


Figure 10. Représentation schématique du modèle Volt'air (d'après Besse-Deleaval, **2003**).

Le logiciel est développé par l'INRAE, AgroParisTech (UMR 1402 ECOSYS) et nécessite d'effectuer une demande de collaboration pour toute utilisation.

3.1.6 Modèle GLEAM

Le modèle GLEAM (Global Livestock Environmental Assessment Model) de l'ONU pour l'alimentation et l'agriculture est de niveau 3. Il concerne les transferts de substances des sols vers les eaux de surface à l'échelle d'un bassin versant, en prenant en compte l'influence du climat, du sol et de la nature des cultures mises en place à sa surface. Il propose d'évaluer le transfert possible des composés adsorbés sur des particules. Le modèle n'est pas très précis pour l'évaluation des concentrations car il ne prend pas en compte les écoulements sub-superficiels ou les remontées de nappes, ni l'effet de la dilution (**figure 11**). Il est cependant approprié pour reproduire la mobilité d'un produit dans le milieu (Belamie et al. **1997**).

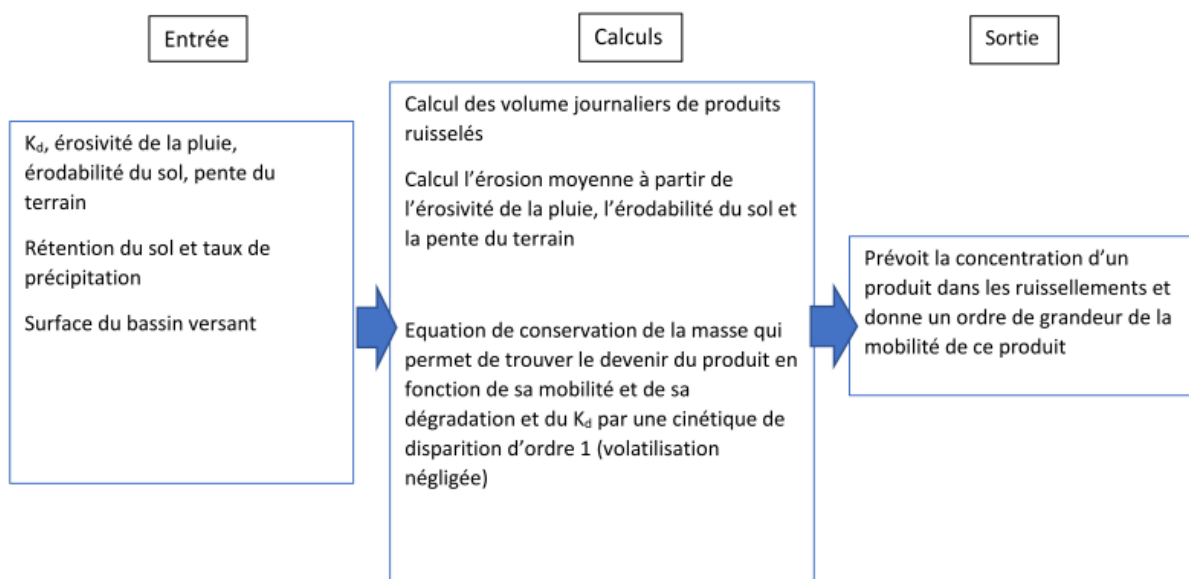


Figure 11. Représentation schématique du modèle GLEAMS (d'après Besse-Deleaval, **2003**).

Accessibilité via une demande auprès des services de l'ONU : <https://www.fao.org/gleam/resources/fr/> (consulté le 27/10/2021).

3.2 Utilisation du modèle EQC - LEVEL III ©

Le modèle LEVEL III ©, libre d'accès est téléchargeable à l'adresse : <https://www.trentu.ca/cemc/resources-and-models/level-iii-model> (au 04/06/2018). Les résultats présentés ci-après ont été finalisés en 2019 avant réactualisation de la feuille de calcul intervenue en 2021. Ce modèle a été développé par le Laboratoire canadien du « Centre of Environmental Modeling and Chemistry » à l'université de Trent. Il permet d'estimer la répartition d'un polluant entre les différentes « fractions » du sol : matière minérale, matière organique, solution du sol, gaz du sol et racines de plantes. Il permet également de prédire les voies de disparition par réaction, lixiviation et volatilisation. Le modèle utilise la notion de fugacité, qui représente la capacité pour une substance donnée à

quitter son milieu d'origine (Guenther et al., **1995**). Les principales caractéristiques du modèle, notamment au niveau des entrées et sorties du modèle, sont données sur la **figure 12**.

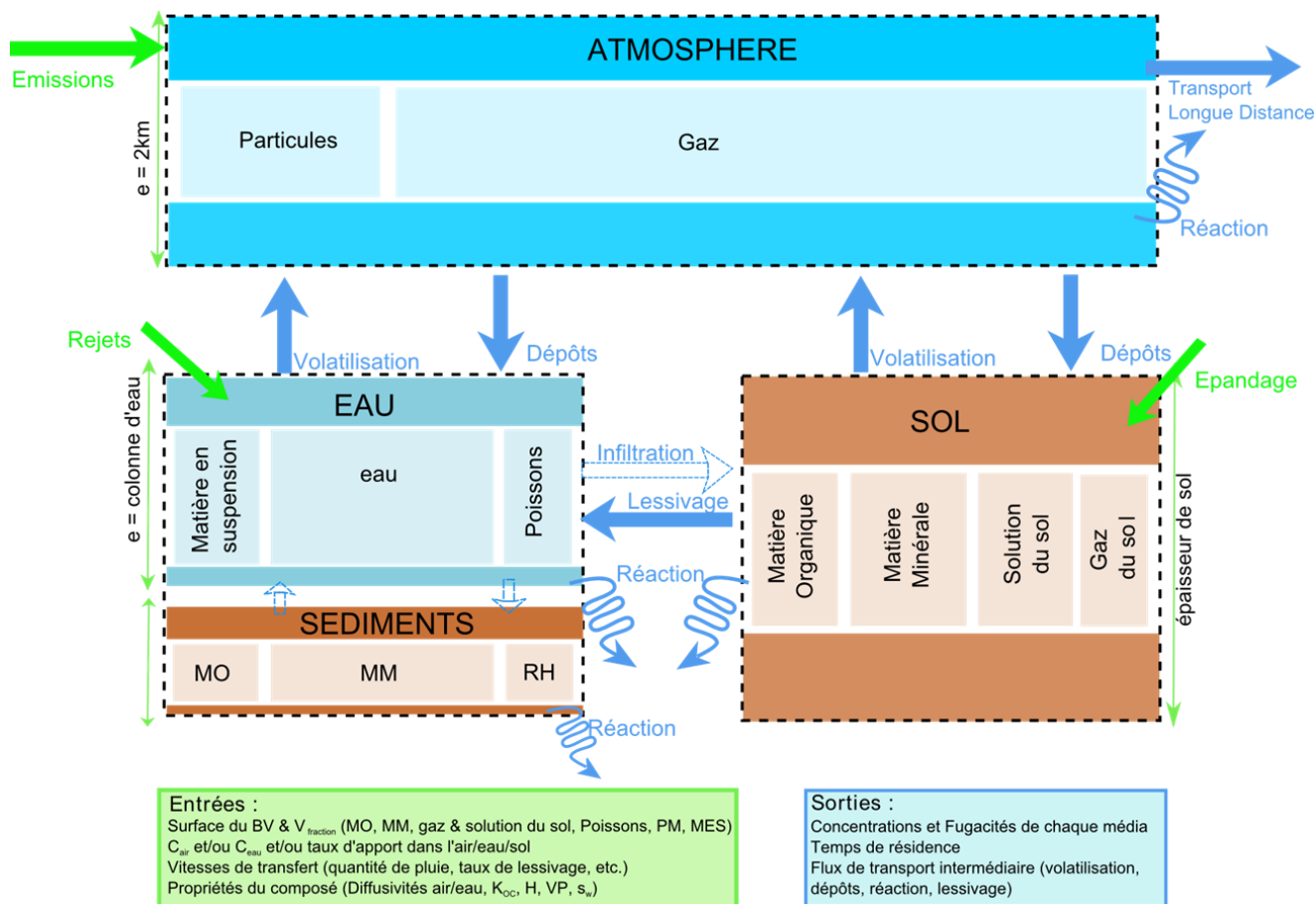


Figure 12. Présentation simplifiée des données en entrée et sortie du modèle LEVEL III (d'après Besse-Deleaval, **2013**).

Les principaux résultats de la partition de l'atrazine et du métolachlore au sein des différents compartiments de l'environnement sont donnés ci-après.

3.2.1 Répartition des pesticides au sein des différentes « fractions » du sol

A partir d'un stock initial pour chaque pesticide défini pour un épandage moyen de 1 kg/ha (moyenne nationale de 4,4 kg/ha ; Miquel **2003**) et pour un bassin versant de surface équivalente à celui du site de Chautagne de 60 ha, le modèle LEVEL III permet d'estimer la répartition de l'atrazine et du métolachlore entre les différentes fractions du sol : racines, matière minérale (MM) du sol, matière organique (MO) du sol, solution et gaz du sol. Les résultats en sortie de modèle montrent que les deux pesticides seront présents majoritairement au niveau de la matière organique du sol au détriment des autres

compartiments (**figure 13**). L'atrazine est estimée être adsorbée à 92 % et le métolachlore à 97,5 %. Le deuxième compartiment où les deux composés seront présents est l'eau, à hauteur de 3% pour l'atrazine et 1,5% pour le métolachlore.

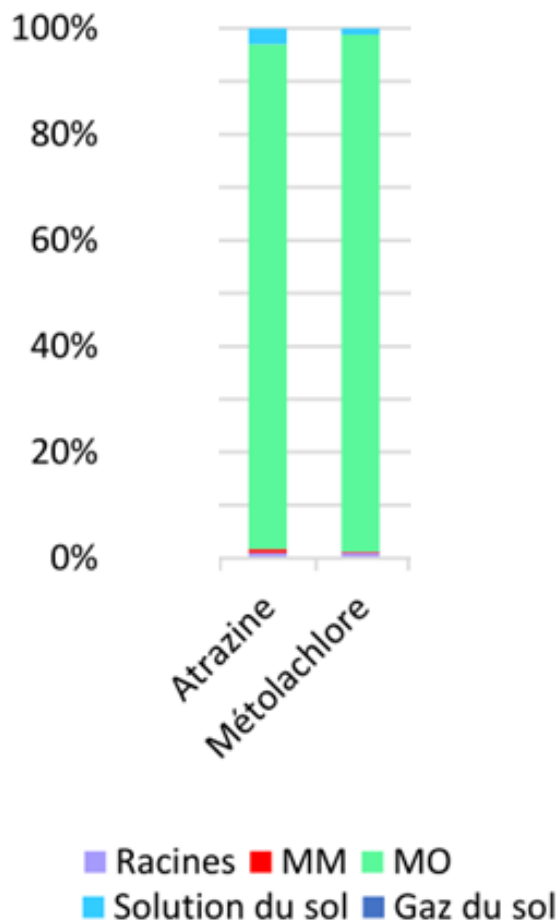


Figure 13. Répartition relative à 25 °C des pesticides dans les différentes fractions du sol. MM : matière minérale, MO : matière organique.

3.2.2 Voies de transfert et processus de disparition

La **figure 14** présente les voies de disparition par lixiviation, volatilisation et réaction pour chaque pesticide. Le modèle LEVEL III montre que la lixiviation est le processus dominant pour l'atrazine alors que le métolachlore est principalement dégradé. Les pertes par volatilisation affichées par le modèle sont négligeables pour les deux pesticides.

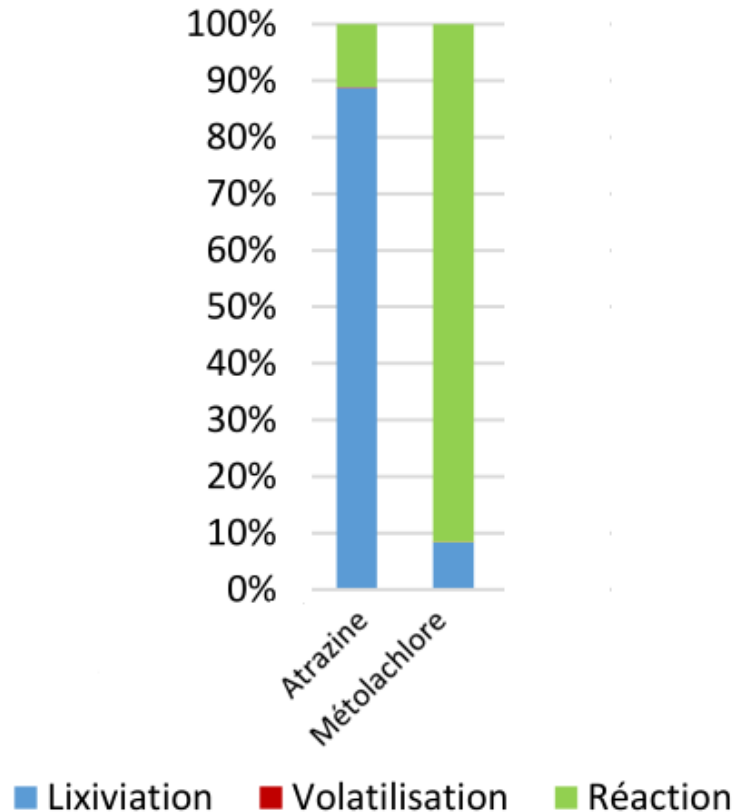


Figure 14. Principales voies de disparition de l’atrazine et du métolachlore par lixiviation, volatilisation et réaction.

3.2.3 Influence de la teneur en eau sur les processus de disparition

Le modèle EQC LEVEL III a été testé spécifiquement vis-à-vis des processus de lixiviation et de volatilisation des pesticides à 25°C pour une teneur en eau du sol variant entre 40% et 50%, correspondant au taux d’humidité rencontré sur site dans l’horizon 0-2 cm. Les flux de métolachlore et d’atrazine perdus par lixiviation restent inchangés pour les taux d’humidité du sol étudiés (non montré). Ce résultat indique que LEVEL III considère le sol en équilibre avec la solution du sol dans ce domaine d’humidité.

L’étude de la perte de pesticides par volatilisation à partir du sol, montre qu’une augmentation de l’humidité entraîne une augmentation la volatilisation du métolachlore et maintient constant le niveau d’émission de l’atrazine à partir du sol (**figure 15**). Ces résultats sont en accord avec les valeurs des constantes de Henry K_H , 6 fois plus élevée pour le métolachlore que pour l’atrazine (**tableau 1**). En valeur absolue, les flux calculés sont significatifs par rapport aux valeurs de la littérature (**cf § 4.2.1.1**).

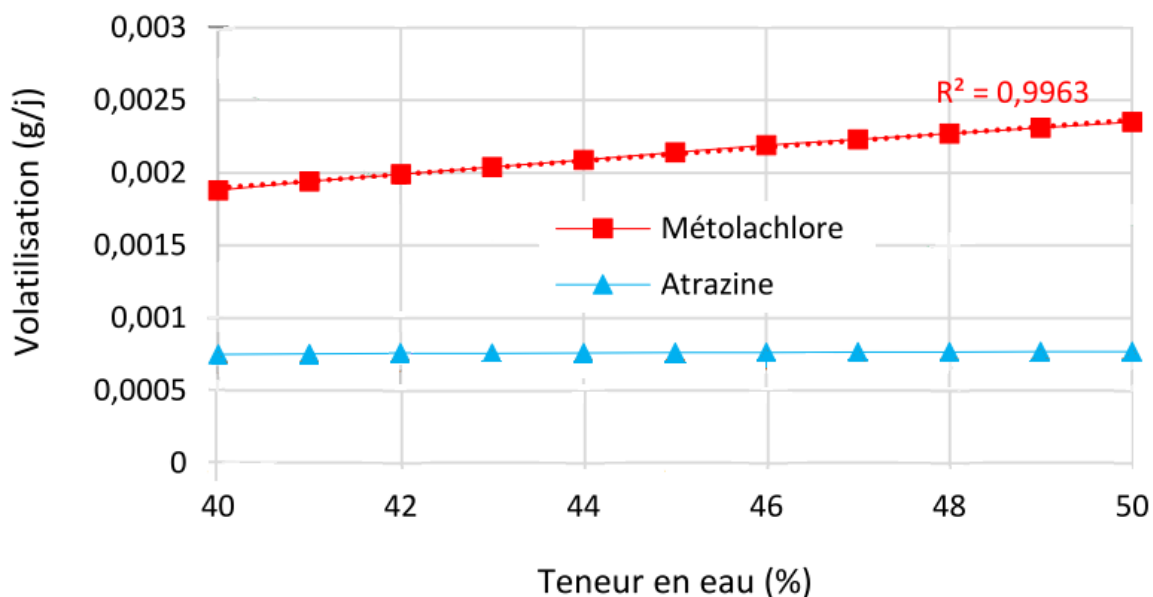


Figure 15. Volatilisation des pesticides à partir du sol en fonction de la teneur en eau du sol à 25°C.

4. Comparaison de la modélisation EQC LEVEL III © avec les résultats expérimentaux

- Les résultats de la modélisation montrent que :

- Les pesticides sont essentiellement présents dans le sol au sein de la matière organique à plus de 92%.
- La lixiviation est le principal processus de disparition de l'atrazine.
- La dégradation est le principal processus de disparition du métolachlore.
- Le transfert des composés par volatilisation en phase gazeuse dans l'atmosphère est négligeable pour les deux pesticides.
La volatilisation du métolachlore est cependant influencée par l'humidité, elle augmente quand l'humidité du sol augmente. L'humidité n'affecte pas la volatilisation de l'atrazine.
- Une variation du taux d'humidité du sol de 40 à 50%, ne modifie pas les flux de pesticides lixiviés.

- Les résultats expérimentaux montrent que :

- Les pesticides sont bien présents dans le sol mais aussi dans la partie racinaire des plantes en proportions non négligeables que le sol soit décapé ou non (**figure 16**).
La partition des pesticides entre matière organique et minérale du sol n'a pas été étudiée expérimentalement.

- Les concentrations en pesticides retrouvées dans l'eau des drains et de la nappe sont négligeables par rapport à celles dans le sol et les racines (à masse volumique égale pour chaque compartiment).

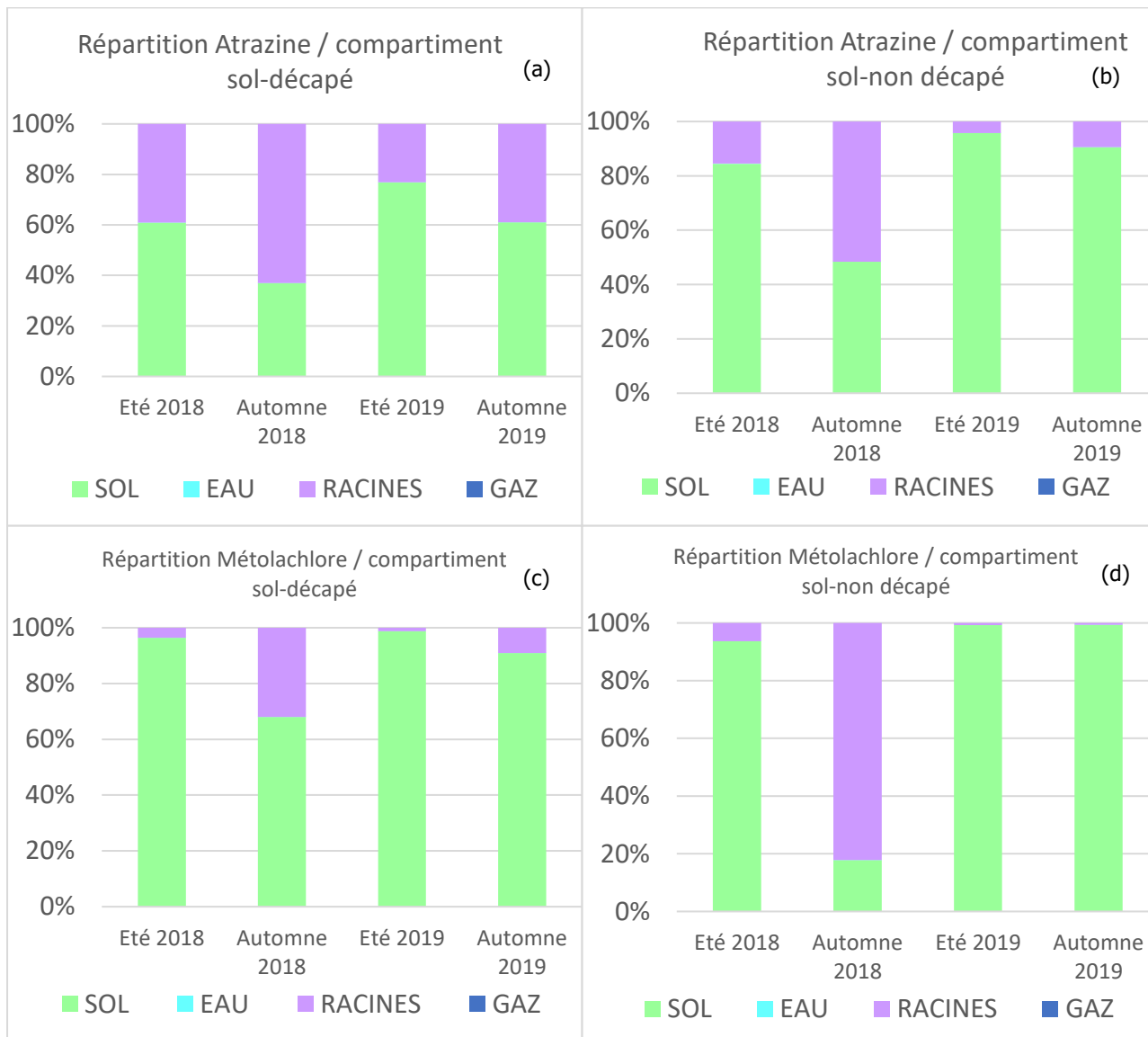


Figure 16. Répartition relative de l'atrazine (a) et (b), et du métolachlore (c) et (d) dans les différentes fractions du sol, en fonction du décapage ou non des exclos.

- L'évapotranspiration se limite au phénomène de volatilisation à partir du sol seul et non de la végétation (mono-et dicotylédones) pour laquelle le processus de translocation ne s'effectue pas. L'eau du sol et/ou de précipitation solubilisent une fraction des pesticides, et est volatilisée dans l'atmosphère en fonction des conditions de température/humidité. C'est le processus de transfert majoritaire des pesticides hors du compartiment sol (**figure 17**).

- La volatilisation directe en phase gazeuse mesurée expérimentalement, est largement négligeable vis-à-vis des processus de lixiviation, évapotranspiration et réaction (dégradation).
- Le second processus d'importance se déroulant sur la zone humide est la lixiviation, qui apparait alors en automne et exceptionnellement en été.

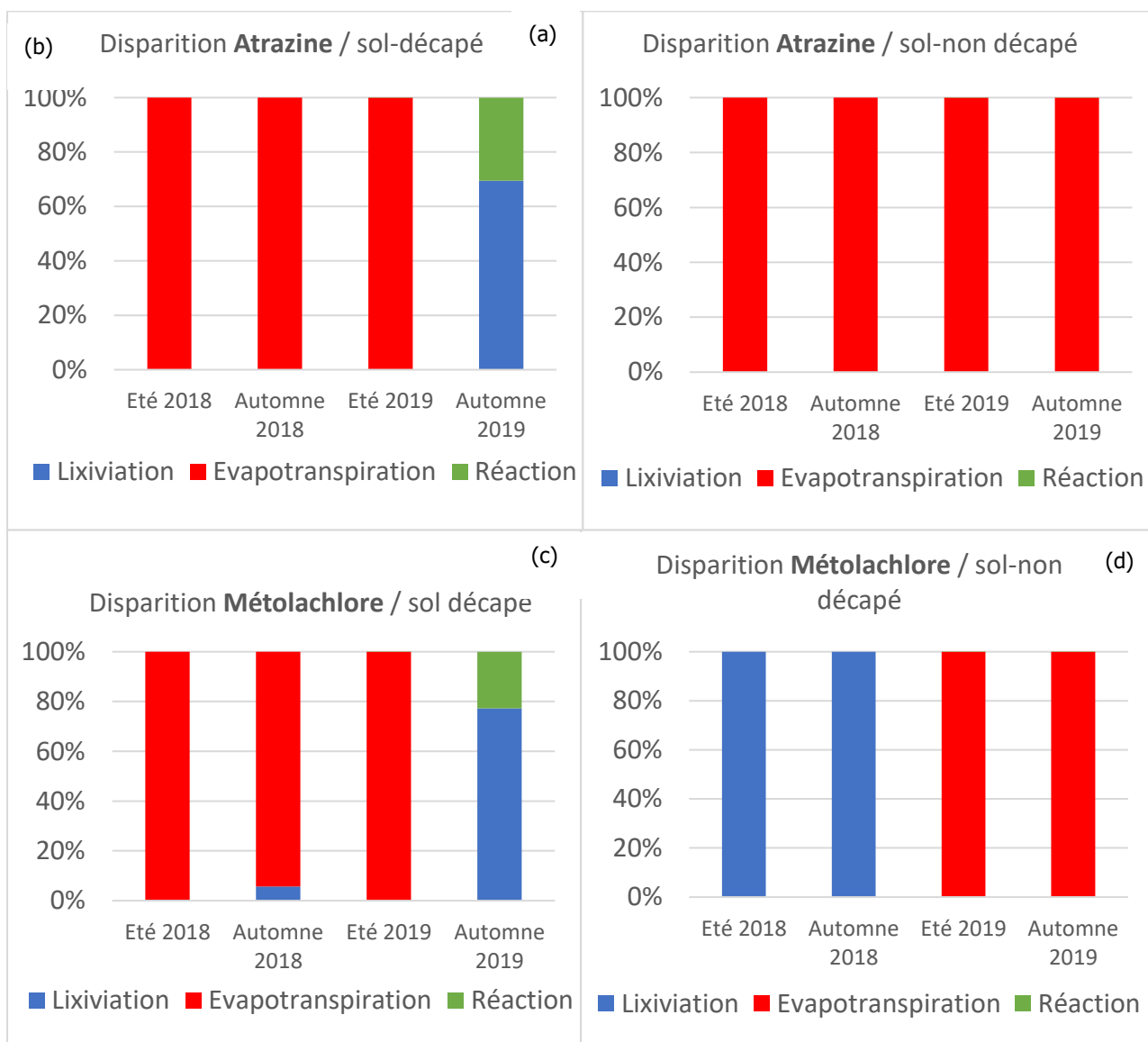


Figure 17. Principales voies de disparition de l'atrazine (a) et (b), et du métolachlore (c) et (d) par lixiviation, volatilisation et réaction, en fonction du décapage ou non des exclos.

- Le modèle EQC Level III ne permet pas de prévoir le phénomène d'évapotranspiration, ni de volatilisation par entrainement de l'eau du sol, mais seulement celui de la volatilisation directe en phase gazeuse.

- Expérimentalement, en absence de tout processus d'évapotranspiration, c'est-à-dire principalement en période automnale, la lixiviation prédomine devant le processus de réaction-dégradation. Le modèle Level III est alors presque en bon accord pour l'atrazine (**figure 17a**), mais surestime fortement la part de dégradation du métolachlore.
- La dégradation est avérée dans le compartiment eau (**figure 17a,c**): l'atrazine se dégrade en un composé hydroxylé (OHDEA) à hauteur de 20 à 25 % dans la nappe (biodégradation), et le métolachlore se dégrade à hauteur de 17 à 24 % dans les drains et la nappe (dégradation biologique et physicochimique).
- L'évolution des concentrations en pesticides entre 2016 et septembre 2018 (**figure 2**) montre une perte de 76 à 83% de métolachlore dans le sol pour le métolachlore et une perte de 75% à 80% pour l'atrazine (non visible). A l'issue de l'étude menée, ces pertes peuvent être attribuées à l'évaporation de l'eau à partir du sol ayant solubilisée les pesticides, ainsi qu'au processus de lixiviation (ruissellement vers les drains, et infiltration vers la nappe).
- La fiche de calcul proposée (FC-Dynamot-Prévision partition Environnement.xlsx) permet d'obtenir une approche de la répartition globale des substances étudiées entre les principaux compartiments de l'environnement.
 - Le principal avantage est sa simplicité d'utilisation et la rapidité d'obtention d'un résultat pouvant orienter de futurs travaux sur le terrain.
 - La principale limite réside dans la non-intégration de l'hydrologie et de la pédologie liées au site.
- La modélisation EQC Level III nécessite un nombre important de données d'entrée, parfois difficiles d'accès. Elle permet d'obtenir une partition des contaminants au sein d'un milieu complexe et d'estimer des flux de composés sortants du compartiment sol en ayant connaissance de flux entrants. Ce modèle nécessite un investissement temps important.

5. Bibliographie

Belamie R., Gouy V., Verrel J. L. (1997) Processus de transfert des produits phytosanitaires et modélisation dans les bassins versants. 26ème congrès Groupe Français des Pesticides Hydrosystèmes, Nancy, 22-23 mai 1996, France. Cemagref Editions, pp.298, 1997, 2-85362-474-9. (hal-02576995).

Besse-Deleaval J. (2013) Dynamique des micropolluants organiques semi-volatils en milieu de montagne : mécanismes de transfert à l'interface air/sol. Thèse USMB-UGA, soutenue le 27/09/2013 à l'USMB.

Bourgois J., Moszkowicz P. (1997) RECORD, Etat de l'art de la simulation des transferts de polluants dans les sols, n°95-0504/1A.

Brignon J.-M., Gouzy A. (2007) INERIS, Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Atrazine, mise à jour : 05/03/2007.

BRGM (2008) Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes – Application dans un contexte de gestion des impacts sur l'eau souterraines, BRGM 2008.

CISALB (2011) Suivi des pesticides dans le Grand Canal Suivi de la mise en place des aires de lavage et de remplissage des pulvérisateurs.

Denys S. (2002) INERIS, Modèle de transferts sol-plante des polluants organiques, Tome 1 : revue bibliographique. Référence : DRC – 02-41200/DESP-R21a.

Denys S. (2005) INERIS, Modèles de transfert sol-plante des polluants organiques, Tome 2 : Intercomparaison de modèles physiologiques (PlantX, Cemos-Plant, Mackay_97) et empirique (relation de Briggs) à partir de données expérimentales.

Dulio V., Andres S. (2014) Recommandations du Comité Experts Priorisation auprès du MEDDE pour la sélection des Substances Pertinentes à Surveiller dans les Milieux Aquatiques pour le Second Cycle de la DCE (2016-2021) document final Novembre 2014.

ECHA (2008) Chapter R.7a : Endpoint specific guidance. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. European Chemicals Agency : 428.

Garcia L., Bedos C., Genermont S., Benoit P., Barriuso E. and Cellier P. (2014) Modeling Pesticide Volatilization: Testing the Additional Effect of Gaseous Adsorption on Soil Solid Surfaces. Environ. Sci. Technol. 48, 9, 4991–4998.

Guenther A., Hewitt C. N., Erickson D., Fall R., Geron C., Graedel T., Harley P., Klinger L., Lerdau M., McKay W. A, Pierce T., Scholes B., Steinbrecher R., Tallamraju R., Taylor J. and Zimmerman P. (1995). A global model of natural volatile organic

compound emissions. Journal of Geophysical Research : Atmospheres, 100 (D5) 8873–8892.

INERIS (2005) Modèles de transfert sol-plante des polluants organiques. Tome 2 : Intercomparaison de modèles physiologiques (PlantX, Cemos-Plant, Mackay_97) et empirique (relation de Briggs) à partir de données expérimentales. Rapport d'étude du 07/10/2005, N° INERIS DRC-05-57281/DESP R01a.

INERIS (2017) Portail des substances chimiques, Atrazine, <https://substances.ineris.fr/fr/substance/nom/atrazine>, mise à jour le 06/06/2017. Consulté le 20/10/2021.

INERIS (2019) Portail des substances chimiques, S-métolachlore, <https://substances.ineris.fr/fr/substance/1239>, mise à jour le 17/01/2019. Consulté le 20/10/2021.

Le Gall A-C. (2004) INERIS, Utilisation des modèles multimédias pour l'évaluation du comportement de substances organiques dans l'environnement, Référence : DRC-MECO-ALe-N°3-2004.

Lemière B., Seguin J. J., Le Guern C., Guyonnet D., Baranger P., Darmendrail D., Conil P. (2001) BRGM, Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes, Applications dans un contexte d'évaluation détaillée des risques pour les ressources en eau. BRGM 99-F-194, février 2001.

Mackay D., Paterson S., Di Guardo A., Cowan C. E. (1996) Evaluating the Environmental Fate of a Variety of Types of Chemicals Using the EQC Model, Environ. Toxicol. Chem. 15, 9, 1627- 1637.

Mackay, D. (2001) Multimedia Environmental Models. The Fugacity Approach. CRC Press, Broken South Parkway, 2d edition.

Miquel G. (2003) Rapport sur « la qualité de l'eau et de l'assainissement en France ». Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. Sénat, session ordinaire 2002-2003, n°215.

OCDE (2000) Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de Produits chimiques : Adsorption/désorption selon une méthode d'équilibres successifs. OCDE 106, Adoptée 21 janvier 2000.

Queyrel W. (2017) Modélisation du devenir des pesticides dans les sols à partir d'un modèle agronomique : évaluation sur le long terme. Thèse UPMC soutenue le 4 juillet 2017.

Tedoldi D. (2017) Mesure et modélisation de la contamination du sol dans les ouvrages de gestion à la source du ruissellement urbain. Thèse Université Paris Est, soutenue le 3 juillet 2017.

Trapp S. and Mc Farlane J. C. (**1995**). Plant contamination: modeling and simulation of organic chemical processes. CRC Press, Inc., Lewis Publishers, pp 107-244.

Trapp S. (**2004**) Plant Uptake and Transport for Neutral and Ionic Chemicals, Environ. Sci. & Pollut. Res., 11, 33.