



Carbone organique dissous et résidus médicamenteux vétérinaires : sources et transferts dans les agrohydrosystèmes

Anne Jaffrézic

► To cite this version:

Anne Jaffrézic. Carbone organique dissous et résidus médicamenteux vétérinaires : sources et transferts dans les agrohydrosystèmes. Sciences de l'environnement. Université rennes 1, 2017. tel-03653196

HAL Id: tel-03653196

<https://hal.inrae.fr/tel-03653196v1>

Submitted on 27 Apr 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Mémoire présenté
en vue de l'Habilitation à Diriger des Recherches
Université de Rennes 1

Carbone organique dissous et résidus médicamenteux
vétérinaires : sources et transferts dans les
agrohydrosystèmes.

Anne JAFFREZIC

UMR AGROCAMPUS OUEST INRA Sol, Agro et hydrosystème, Spatialisation

Le 8 juin 2017

Pierre BENOIT, directeur de recherche INRA Paris,	rapporteur
Edith PARLANTI, chargée de recherche, Université Bordeaux	rapporteuse
Laurent PFISTER, directeur de recherche, Luxembourg	rapporteur
Chantal GASCUEL, directeur de recherche, INRA Rennes	examinatrice
Gérard GRUAU, Directeur de recherche, Université de Rennes 1	examineur
Anne PROBST, directeur de recherche, CNRS Toulouse	examinatrice

Résumé étendu

Les flux de carbone sous forme de carbone organique dissous (COD) exportés des bassins versants (BV) élémentaires sont faibles comparés aux flux produits sous forme gazeuse. Cependant ils contribuent à la qualité des hydrosystèmes en aval et sont donc une composante importante du cycle du carbone dans les écosystèmes. Dans les systèmes naturels, les sols hydromorphes sont identifiés comme les principales sources de COD. Dans les agro-hydrosystèmes en contexte d'élevage, le recyclage des effluents sur les sols peut contribuer aux exportations de C sous forme dissoute. Les concentrations moyennes annuelles de COD dans les rivières sont très variables spatialement et temporellement. Par ailleurs, les tendances long terme montrent des augmentations mais parfois également des diminutions et cela pose la question des facteurs de contrôle des évolutions temporelles et spatiales du COD dans les bassins versants.

Mes travaux de recherche ont pour objectif d'identifier les processus responsables de la production et du transfert de COD dans des mosaïques paysagères agricoles contenant des zones humides, identifiées comme hotspot potentiel de production de COD, mais également des parcelles cultivées recevant des effluents d'élevage. J'ai privilégié les bassins versants d'ordre 1, 2 ou 3 où le lien sol rivière contrôle fortement la qualité de l'eau. Les travaux s'appuient essentiellement sur l'Observatoire de Recherche en Environnement (ORE Agrhys Kervidy Naizin) de 5 km². Les marqueurs de fluorescence EEM 3D développés en laboratoire en conditions contrôlées puis testés à l'échelle de la parcelle puis du BV ont permis i) de différencier le COD provenant des sols de celui des effluents d'élevage, ii) de distinguer la contribution des sols cultivés de celle des sols peu ou pas impactés par l'activité agricole. Même dans les systèmes agricoles intensifs, les principales sources de COD sont bien les sols hydromorphes des zones humides considérés comme des réservoirs illimités. Cependant, un réservoir, cette fois limité, les sols hydromorphes cultivés, contribuent également aux exportations de COD. Les effluents d'élevage contribuent de manière directe seulement lors des crues très ruisselantes de printemps en période d'épandage mais peuvent contribuer de manière indirecte en contrôlant la teneur en matière organique dans les sols.

La variabilité intra-annuelle du COD sur le BV de Kervidy-Naizin peut être expliquée par la variation du toit de la nappe superficielle, en relation avec deux réservoirs de COD, l'un situé dans les zones humides, prairies permanentes ou zones boisées, et l'autre dans les sols hydromorphes localisés dans les bas de versants cultivés. L'étude du fonctionnement du bassin versant est réalisée selon des hydropériodes définies par des niveaux de nappe dans les versants. En période A, la zone humide est reconnectée à la rivière lorsque la nappe remonte vers la surface du sol. Le COD transféré à la rivière dérive principalement de l'activité microbienne des sols et notamment d'une accumulation de composés durant la désaturation. Les concentrations très élevées à la reprise des écoulements diminuent rapidement. En période B, la nappe connecte un deuxième réservoir localisé dans le versant. Des transferts latéraux rapides se mettent en place et la concentration en COD dans ce

réservoir diminue d'autant plus vite que le gradient hydraulique est fort. Les exportations de COD ont lieu pendant les crues et les maxima mesurés au cours des crues diminuent au cours de la saison B. En période hors crue, la rivière est alimentée par les écoulements de la nappe de versant qui traversent la zone humide et contrôlent la concentration dans la rivière. Ces sols hydromorphes de versant souvent cultivés, constituent le réservoir au caractère limité, alors que la zone humide a un caractère illimité.

La variabilité inter-annuelle de la concentration en COD de la rivière est contrôlée par la dynamique de la nappe de versant qui connecte ou déconnecte les sources et la rivière. L'étude de treize années de données hautes fréquences débit, niveau de nappe et concentrations journalière des anions et COD dans la rivière montre que les flux annuels de COD sont contrôlés par la lame drainante. La concentration moyenne annuelle est contrôlée par la durée et l'intensité (baisse de la nappe) de la période où la nappe quitte les horizons organo-minéraux dans les zones humides (saison D). Une baisse des niveaux de nappe dans les zones humides en saison D favorise la production de COD plutôt microbien dans les sols, ce stock est d'autant plus important que la saison D est prolongée.

Les travaux de traçage des MOD ont conduit, en collaboration avec plusieurs partenaires, à étudier l'origine des contaminations fécales et à contribuer à la production d'une boîte à outil pour l'étude de ces contaminations, notamment dans les bassins versants littoraux. J'ai développé des recherches sur l'occurrence des résidus médicamenteux vétérinaires dans les eaux superficielles. Une synthèse sur le prélèvement et le conditionnement des échantillons pour l'analyse a tout d'abord été publiée. Puis la hiérarchisation des molécules à rechercher en contexte d'élevage a été réalisée par des enquêtes auprès des vétérinaires. Ces travaux complètent les études produites à partir de données de vente nationales et permettent de proposer un menu analytique des molécules à rechercher dans les agrohydrosystèmes. La quantification de cinq molécules à usage exclusivement vétérinaire qui sont la sulfaméthazine, la flunixin, l'enrofloxacin, la tylosine et l'éprinomectine confirme une contamination des eaux par les résidus médicamenteux vétérinaires sur deux bassins versants. Parmi les molécules majoritairement prescrites, certaines peuvent être fréquemment quantifiées comme l'oxytétracycline, la lincomycine ou le triméthoprime et la flunixin. En revanche, d'autres molécules ne le sont jamais comme l'amoxicilline, le florfenicol, l'altrénogest ou la benzylpénicilline.

Le modèle conceptuel de transfert du COD construit sur l'ORE Agrhys s'est révélé pertinent pour expliquer les transferts de phosphore dissous. Les zones humides jouent un rôle de stockage du phosphore particulaire transféré des versants vers la rivière en crue par le ruissellement. Le phosphore est ensuite déstocké des sols vers la rivière via la nappe superficielle sous forme dissoute. Ce modèle de stockage/déstockage du COD et du P dans les mosaïques paysagères pourrait se révéler pertinent pour expliquer la variabilité temporelle des concentrations en RMV dans les agrohydrosystèmes.

Glossaire

ACL : Articles dans des revues internationales avec comité de lecture répertoriées par l'AERES ou dans les bases de données internationales (Web of Knowledge, Pub Med...)

ACLN : Articles dans des revues avec comité de lecture non répertoriées dans des bases de données internationales.

ACTI : Communications avec actes dans un congrès international.

ACTN : Communications avec actes dans un congrès national.

AFF : Communications par affiche dans un congrès international ou national.

ASCL : Articles dans des revues sans comité de lecture.

COM : Communications orales sans actes dans un congrès international ou national.

DT : Documents de transfert et de contribution aux débats de société

EFESE : Evaluation Française des Ecosystèmes et Services Ecosystémiques

FMA : Forum des Marais de l'Atlantique

INV : Conférences données à l'invitation du Comité d'organisation dans un congrès national ou international.

ORE : Observatoire de Recherche en Environnement

OS : Ouvrages scientifiques (ou chapitres de ces ouvrages).

OV : Ouvrages de vulgarisation (ou chapitres de ces ouvrages).

PRO : Produit Résiduaire Organique

SOERE : Système d'Observation et Expérimentation au long terme pour la Recherche en Environnement

RM : résidus médicamenteux

RMV : résidus médicamenteux vétérinaires

SE : Service Ecosystémique

TICE : Technologie de l'Information et de la Communication pour l'Enseignement

Présentation du candidat

Sol et qualité de l'eau dans les agrohydrosystèmes

Ingénieur en chimie analytique

Docteur en Sciences de l'environnement

Maitre de conférences en sciences du sol

Maitre de conférences de l'enseignement supérieur agricole
Agrocampus Ouest (AO) centre de Rennes, Science du sol, section 2 CNECA
UMR INRA AO 1069 Sol Agro et hydrosystème Spatialisation (SAS)
Agrocampus Ouest, Unité pédagogique Science du Sol
Département Milieu Physique Paysage, Territoire (MilPPaT)
65, rue de Saint Briec 35042 Rennes Cedex

Tel : 00 (33) 2 23 48 54 20 ; E-mail : anne.jaffrezic@agrocampus-ouest.fr

Cursus Professionnel

Septembre 2011-juillet 2012 : mobilité UMR Géoscience CNRS Université Rennes 1
Depuis septembre 1998 : Maître de conférences science du sol, Agrocampus Ouest Rennes
Aout 97- Avril 98 : Chercheur contractuel à l'U.R de Sciences du Sol et de Bioclimatologie INRA Rennes.
Novembre 93-avril 97 : Doctorante à l'U.R de Sciences du Sol et de Bioclimatologie INRA Rennes
Février - septembre 93 : mission recherche au laboratoire de spectrométrie de masse, UR 31 du CNRS à Strasbourg.
Mai 92 – Aout 92 : Rhone Poulenc Aubervilliers – service chimie analytique.

Titres Universitaires

1997 : Doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Rennes, mention Sciences de l'Environnement. « *Géochimie des éléments métalliques, des nitrates et du carbone organique dissous dans les eaux et les sols hydromorphes* ». *Agriculture intensive et qualité des eaux en Bretagne* »
1993 : DEA Chimie physique option Chimie appliquée à l'Environnement. Université Louis Pasteur, Strasbourg.
1993 : Diplôme d'Ingénieur chimiste. Option Chimie analytique appliquée à l'Environnement. Ecole Européenne des Hautes Etudes des Industries Chimiques de Strasbourg. (groupe des ENSC, école trilingue).

1.2 Encadrement de jeunes chercheurs

1.2.1 Doctorat

Nom	Période	Titre	Responsabilité scientifique	Collaboration majeures	Financement	Production scientifique*	Devenir
Morel Bruno.	2006-2009	Transport de carbone organique dissous dans les bassins versants à nappe superficielle, étude expérimentale et modélisation.	Co-encadrement 30%, Directeur P. Durand, G. Gruau		Ministère de la recherche	[A.7]	Chef de projet marketing
Bilal Muhammad	2007-2010	Traçage des matières organiques dissoutes par fluorescence dans les bassins versants agricoles	Co-encadrement Directeur C. Walter		Egide	[A.11, 13] [COM.13]	Enseignant chercheur Université Faisalabad, Pakistan
Humbert Guillaume	2012-2015	Déterminisme hydro-climatique de la production de carbone organique dissous dans les bassins versants agricoles	Co-encadrement, Directeur P. Durand	S. Inamdar, T. Parr (University Delaware, USA)	Ministère de la recherche	[A.20, 21, 23] [COM.19, 20, 21] [AFF.4,5]	post doc

**Références des productions scientifiques dans la partie 8*

1.2.2 Post-doctorat

Nom	Période	Titre	Responsabilité scientifique	Collaboration majeures	Financement	Production scientifique	Devenir
Rouxel Mathieu	janvier 2011-juillet 2011	Modélisation des transferts de COD dans les bassins versants agricoles. Effet du climat	Co-encadrement (G. Gruau)		Projet Climaster	[AFF.2] [OS.4]	Chargé mission bureau d'étude environnement Nouvelle Calédonie
Mompelat Sophie	septembre 2011-aout 2012	Contamination des eaux superficielles par les produits pharmaceutiques	Encadrement	Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique (EHESP, Rennes)	ONEMA	[A.15] [DT.4]	Chargée de recherche ANSES

1.3 Encadrement ingénieur d'étude, chargé de mission

Nom	Période	Projet	Collaboration majeures	Financement	Production scientifique
Soulier Annie	2013-2015	REMEDES (Résidu Médicamenteux dans les Eaux de Surface)	Géosciences Rennes, EHESP, syndicat bassin versant	ONEMA INRA 2013-2015	Rapport d'étude R.8 Guide méthodologique[DT.5]
	2015	CREAM Contamination fécale et RESidus de médicAMents	Géosciences Rennes, EHESP, syndicat production d'eau du bassin rennais	Agence de l'Eau Loire Bretagne	Rapport d'étude [ACLN.5.] Transfert / animation gestionnaire de bassins versants , échelle régionale
Vidal S./ Caro B	2015/2017	Réhabilitation des zones humides : Evaluation de la fonction de dénitrification	Forum Marais de l'Atlantique	Conseils régional et généraux	Adaptation logiciel pour l'évaluation de la dénitrification, typologie des zones humides

1.4 Autres stages encadrés

Mémoire de Master 2 :

- Jarrige G, (2000), Mobilité des éléments traces dans les sols limoneux acides impact de l'activité de la microflore DAA Génie de l'Environnement, option Sol et Aménagement, ENSAR.
- Vidy A., (2001), Le transfert du Cu et du Zn dans un petit bassin versant agricole breton (Kervidy, 56) : le rôle des facteurs physiques et bioclimatiques dans le comportement source/puits de la zone humide. DAA Génie de l'Environnement, option Sol et Aménagement, ENSAR
- Piedvache C., (2002) Phosphore dans le bassin versant de l'Ognon : diagnostic sur la pollution agricole diffuse. DAA Génie de l'Environnement, option Sol et Aménagement, ENSAR.
- Fauvel Y., (2006). Caractérisation fonctionnelle de la matière organique soluble. Mémoire diplômant CNAM. 110p.(100%)
- Foucault Y., (2009). Rôle du chaulage sur la solubilisation de la matière organique à l'interface eau sol : approche expérimentale. Mémoire master H³, Université Rennes1.30p (50%)
- Floch A.L, (2010). Rôle de l'humidité et de la température sur la production de carbone organique dissous par le sol. Mémoire M2 Sciences de la mer et du littoral. Université de Bretagne Occidentale. 20p.(50%)
- Carrera L., (2013). Contamination fécale et transport de produits pharmaceutiques dans les bassins versants. Mémoire de fin d'étude Génie de l'environnement Agrocampus Ouest Rennes.(100%)
- Vidal S. (2015) Evaluation de la dénitrification dans des zones humides ripariennes réhabilitées, Mémoire Master2 Hydrogéologie Hydrobiogéochimie Hydropédologie, Université de Rennes 1. (100%)

Mémoire de Master 1 :

- 2010 : Julien Moronval : cartographie des horizons organo-minéraux dans les zones humides potentielles. Université Rennes 1, 30p.(100%)

Mémoire de licence professionnelle

- Gandubert B. (2007): transfert de MOD après épandage d'effluent d'élevage. Mémoire de licence PARTAGER, 50p. (100%)
- Guillard L. (2010) Origine des matières organiques dissoutes dans les rivières en période d'étiage. Mémoire de licence Partager, 50p. (100%)

Mémoire L2

- Pignard E. (2004). Biomasse microbienne : optimisation du protocole de mesure. Mémoire d'IUT saint Brieuc. (30%)
- Le Duault S. (2004). Nouvelle méthode de caractérisation des matières organiques apportées sur les sols. IUP biologie Rennes. (20%)

2 Participations à des projets

Type	Période	Titre	Porteur	Participants
GIS INRA Porcherie verte	2001-2003	Ac 43 a : quantification des flux d'éléments à risques : azote, phosphore et éléments traces métalliques	T. Morvan (INRA Rennes)	T. Morvan (INRA Rennes) M. Lineres (INRA Bordeaux)
Agence de l'eau- région Bretagne Groupe d'Etude des Pollutions des Eaux par les Matières Organiques (GEPMO)	2006-2008	Pollution des Captages d'Eau Brute en Rivière de Bretagne par les Matières Organiques : étude de l'impact des épandages de déjections animales par analyse moléculaire, spectroscopique et isotopique de la matière organique	G. Gruau / A. Jaffrezic	CNRS Géosciences Rennes INRA- ENSAR Région Bretagne, Conseil Général, DRASS, Véolia, Syndicats de bassins versants
	2010	Pollution des captages superficiels d'eaux brutes de Bretagne par les matières organiques : une étude du rôle du chaulage et du climat, analyse du rôle du sol.	G. Gruau	
Initiative Structurante EC2CO <i>Ecosphère Continentale et Côtière</i>	2011-2013	PRODYNAMOS Production et dynamique de la matière organique soluble des sols	AC Pierson-Wickmann (Université Rennes 1)	UMR Géosciences Rennes (G. Gruau, L. Jeanneau) UMR SAS (A. Jaffrézic, P. Durand) UMR SENAH (J.N Thibault)
AFFSET Programme Environnement Travail Santé	2006-2008	Traceurs de contamination fécale des eaux de surface : TRACE Recherche de marqueurs microbiologiques et chimiques de l'origine de la contamination fécale du milieu aquatique	A.M Pourcher (IRSTEA)	M. Gourmelon (IFREMER) E. Jardé (UMR Géosciences Rennes) A. Jaffrézic (UMR SAS Rennes) N. Wery (LBE Narbonne) Communal P. Y (Université Angers)

AFFSET Programme Environnement Travail Santé	2009-2010	Recherche de marqueurs de l'origine de la contamination fécale des eaux de surface : adaptation des outils aux eaux de baignade TRACE 2	A.M Pourcher (IRSTEA)	
ONEMA INRA	2012	Contamination des eaux par les produits pharmaceutiques	A. Jaffrézic	UMR Géosciences Rennes (E. Jardé)
ONEMA-INRA	2013-2015	REsidus MEdicamenteux Dans les Eaux de Surface (REMEDES)	A. Jaffrezic	UMR Géosciences Rennes (E. Jardé) Ecole Hautes Etudes de la santé Publique de Rennes (EHESP) (B. Le Bot)
ANR Agrobiosphère	2012-2016	Approche à l'échelle du paysage de la dynamique des Matières Organiques des Sols dans des systèmes Agricoles Intensifs liés à l'élevage, et dans un contexte de Changements globaux (MOSAIC)	V. Viaud, S. Menasseri (UMR SAS°)	UMR 1347 Agroécologie Dijon, UMR 6282 Biogéosciences UMR 7618 BIOEMCO UMR 6118 Géosciences Rennes
Agence de l'eau Loire Bretagne	2015-2016	Contamination fécale et REsidus de médicAMents (CREAM)	A. Jaffrezic	UMR Géosciences Rennes (E. Jardé) EHESP (B. Le Bot)
Agence régionale de santé	2016_2017	ExpoVéto	B. Le Bot	EHESP, Région Bretagne
ANR SoilServ	2016-2021	Evaluation multi échelle des services écosystémiques des sols au sein d'agroécosystèmes., (WP1, coresponsable tâche 1)	C. Walter	UMR SMART, US 1106 Infosol, INRA, SCE bureau d'étude Nantes Agriculture and Agri-Food Canada

3. Participation à des réseaux, conseils/commissions

Représentante pour l'UMR au chantier national de réflexion sur les ETM de 2000 à 2005.
Membre élue suppléante CNECA 2 de 2006 à 2010

Futur GIS médicaments en construction

Réseau Cost "Integrating waterborne pathogen risks and socio-ecological systems under climate change" (projet déposé décembre 2016)

Membre GEPMO (Groupe d'Etude des Pollutions par les Matières Organiques)

Nommée au Comité Consultatif de l'Environnement, conseil général 35, en juin 2015.

Nommée conseil scientifique PNR Morbihan

Conseillère municipale commune 1200 habitants, 2000-2013 : membre bureau Syndicat des eaux du Couesnon, commissions environnement, habitat, transport, communauté de Commune, Syndicat Bassin de l'Ille, Syndicat Mixte intercommunal de Traitement des Ordures Ménagères, création restauration collective bio.

4. Expertise scientifique

Lecteur arbitre pour des revues scientifiques internationales.
Chemosphere, Science of the Total Environment.

Evaluation de projets scientifiques.
ANR, projet BARD

Comité de pilotage de thèse

Ablain F., (2002) Rôle des activités lombriciennes sur la redistribution des éléments traces métalliques issus de boue de station d'épuration dans un sol agricole. Thèse Université de Rennes1. Directeur D. Cluzeau.

Coulon A. (2009-2012). Rôle des sédiments organiques sur le fonctionnement hydrodynamique des bassins d'infiltration d'eaux pluviales. Thèse Agrocampus Ouest, EPHOR, Angers, Directeur S. Charpentier.

Lambert T.(2009-2013) Sources, production et transfert du carbone organique dissous dans les bassins versants élémentaire sur socle : apport des isotopes stables du carbone. Thèse Université Rennes 1, directeur G. Gruau.

Tete E. (2011-2014) Modélisation de la minéralisation des sols hydromorphes. Thèse Agrocampus Ouest, directeur C. Walter, V. Viaud.

Charuaud L. (2015-2018) Résidus de médicaments vétérinaires dans les eaux destinées à la consommation humaine : cas de bassins versants bretons, directeur B. Le Bot, E. Jardé.

Ecrepont S. (2015-2018), Modélisation à base géomorphologique de dynamiques hydrochimiques en bassins-versants ruraux, directeur C. Cudennec, UMR SAS.

Jury de concours de recrutement

jury de recrutement de maitre de conférence AgroPariTech 2006.

jury de recrutement de maitre de conférence INH Angers science du sol.2007.

Organisation colloque

Comité scientifique du colloque organisé par le Réseau Matières Organiques (RESMO) en février 2018 à Rennes.

5. Missions enseignement, recherche à l'étranger

Workshop Fluorescence 3D, Birmingham, 5 jours, octobre 2008

co encadrement stage M1 sept-dec 2011 L. Carrera, collaboration J. Hawkins, R. Bol, *Rothamsted Research*, Monitoring du COD dans les rivières par sonde UV.

Voyage d'étude 2015, *Université du Delaware, USA* dans le cadre de la mobilité de G. Humbert, collaboration Prof S. Inamdar. Séminaire invitée et visite de dispositif expérimentaux.

6. Activités d'enseignement

6.1 Responsabilités de formation

2004-2011 : Responsable pour Agrocampus Ouest de la **licence professionnelle PARTAGER** (Pratiques agricoles, aménagement rural, techniques alternatives et gestion écologique des ressources) réalisation du dossier d'habilitation et coordinatrice pédagogique avec trois partenaires, l'université de Rennes 1, le LEGTA Rennes du Rheu et Agrocampus Ouest centre de Rennes. (20 étudiants / an)

2008-2015 : Co-Responsable du **M2 Sol Eau Hydrosystème**.

co-animation du projet de formation d'une option de la spécialisation d'ingénieur Génie de l'Environnement. Dans une équipe pluridisciplinaire d'une dizaine d'enseignants chercheurs, (science du sol, hydrologie, hydraulique, hydrobiologie), structuration du M2 issu du regroupement de trois formations M2 en 2007 et coordination pédagogique. (12 étudiants/an).

2016 : Responsable de la **spécialisation d'ingénieur Génie de l'Environnement** (40 étudiants/an, équipe pédagogique pluridisciplinaire sciences sociales et sciences de l'environnement, 20 EC). Participation au comité de réforme du master 1 pour la

spécialisation Génie de l'Environnement en 2013, puis en 2017, co-animation de la réflexion collective sur le nouveau projet (redéfinition des contenus et formes pédagogiques des unités d'enseignement, mutualisation Agrocampus Ouest centre d'Angers, internationalisation des enseignements, création d'un M2 en anglais sur l'agroécologie).

Responsabilité seule ou associée de 7 unités d'enseignement de 25 à 50h en L3, M1 et M2

6.2 Participation formation continue

Assainissement, Sol et transfert de polluants, Qualité des sols, Fonctionnalités des zones humides, Agroécologie outils de diagnostics.

6.3 Enseignement numérique

Responsable TICE pour le comité d'expert Agrocampus Ouest pour le campus numérique ENVAM Environnement et Aménagement (depuis 2013)

Création de supports numériques pour ENVAM (3 modules, un MOOC), UVED (3 modules)

Membre expert groupe de travail ressources numérique en science du sol Agreenium 2016

7. Responsabilités au sein de AO et de l'UMR

Pour Agrocampus Ouest :

Elue conseil des enseignants (2000-2017)

Elue membre Comité Technique Paritaire (2007-2010)

Membre bureau spécialisation Génie de l'Environnement (2008-2015)

Membre comité de formation AO (2013, depuis 2017)

Pour l'UMR :

Responsable pôle analytique (5 techniciens) de 1998 à 2002 de l'UMR SAS,

Membre élu conseil de service de 2000 à 2008, 2012-2016.

Représentante au chantier national de réflexion sur les éléments traces métalliques (2000-2005)

GIS Médicaments en constitution.

8. Production scientifique.

ACL : Articles dans des revues internationales avec comité de lecture répertoriées par l'AERES ou dans les bases de données internationales

[A.1] Leize, E.; **Jaffrezic, A.**; Van, Dorsselaer, A. .1996 Correlation between solvation energies and electrospray mass spectrometry response factors. Study by electrospray mass spectrometry of supramolecular complexes in thermodynamic equilibrium in solution.. *J. of Mass Spectrometry* : VOL.31, P.537-544. (IF 2,54)

[A.2] Genin, J.M.R.;Bourrié, G.;Trolard, F.;Abdelmoula, M.;**Jaffrezic, A.**; Refait, P.;Maitre, V.;Humbert, B.;Herbillon, A. 1998 Thermodynamic equilibria in aqueous suspensions of

synthetic and natural Fe(II)-Fe(III) Green Rusts: Occurrences of the mineral in hydromorphic soils.. *Environmental Science and Technology* : 32 (8), p.1058-1068 (IF 5,39)

[A.3] Bourrié, G.; Trolard, F.; Genin, J.M.R.; **Jaffrezic, A.**; Maitre, V.; Abdelmoula, M. .1999 Iron control by equilibria between hydroxy-green rusts and solutions in hydromorphic soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* : 63 (19/20), p.341-3427 (IF 4,87)

[A.4] Olivié-Lauquet, G.; Gruau, G.; Dila, A.; Riou, C.; **Jaffrezic, A.**; Henin, O. .2001 Release of trace elements in wetlands : role of seasonal variability. *Water Res.* : 35 (4), p.943-952. (IF 6,76)

[A.6] Lichtfouse, E.; Lichtfouse, M.; **Jaffrezic, A.** .2003 ^{13}C values of grasses as a novel indicator of pollution by fossil-fuel-derived, greenhouse gas CO_2 in urban areas.. *Environmental Science and Technology* : 37 (1), p.87-89. (IF 5,39)

[A.7] Morel B., Durand P., **Jaffrezic A.**, Gruau G. and Molénat J. (2009) Stormflow DOC dynamics and sources of DOC in a small agricultural catchment. *Hydrological Processes*, 23: 2888-2901. (IF 2,76)

[A.8] Jardé E., Gruau G. and **Jaffrezic A.** (2009) Tracing and quantifying sources of fatty acids and sterols in amended cultivated soils. *Journal of Food and Agricultural Chemistry*, 57: 6950-6956. (IF 2,85).

[A.9] Pierson-Wickmann A-C., L. Aquilina, C. Martin, L. Ruiz, J. Molénat, **A. Jaffrezic**, C. Gascuel-Odoux (2009) High chemical weathering rates in first-order granitic catchments induced by agricultural stress, *Chemical Geology*, 265: 369-380. (IF 4,11)

[A.10] Cudennec C., Pouget J.C., Chargui S., Boudhraâ H., **Jaffrezic A.**, Slimani M., 2009. *Geomorphology-structured hydroinformatics for downward basin modelling with flexible accounting for net rainfall variability*. IAHS Publ. 331, 254-260,

[A.11] Bilal M., **Jaffrezic A.**, Dudal Y., Le Guillou C., Menasseri S., Walter C., 2010. Discrimination of farm waste contamination by fluorescence spectroscopy coupled with multivariate during biodegradation study. *Journal of Food and Agricultural Chemistry*, 58,5, 3093-3100. (IF 2,85)

[A.12] Gourmelon M., Caprais M.P., Mieszkina S., Marti R., Wery N., Jardé E., Derrien M., Jadas-Hecart A., Communal P.Y., **Jaffrezic A.**, Pourcher A.M. (2010) Development of microbial and chemical MST tools to identify the origin of the faecal pollution in bathing and shellfish harvesting waters in France. *Water Research*. volume 44, Issue 16, special issue, 4812-4824 DOI: 10.1016/j.watres.2010.07.061 (IF 6,76)

[A.13] **Jaffrezic, A.**, Jardé E., Pourcher A-M, Gourmelon M., Caprais M-P, Bilal M., Derrien M. Marti R. and Mieszkina S. (2011) Microbial and chemical markers : runoff transfer in pig slurry and cattle manure-amended soils, *Journal of Environmental Quality* , 40, 3, 959-968. (IF 2,97)

[A.14] Lambert T., Pierson-Wickmann A.C, Gruau G. Thibault J.N, **Jaffrézic A.** (2011). Carbon isotopes as tracers of dissolved organic carbon sources and water pathways in headwater catchments. *Journal of hydrology*. Volume: 402 Issue: 3-4 Pages: 228-238 DOI: 10.1016/j.jhydrol.2011.03.014 (IF 3,88)

[A.15] Mompelat, S.; **Jaffrézic, A.**; Jardé, E.; Le Bot, B. (2013). Storage of natural water samples and preservation techniques for pharmaceutical quantification. *Talanta* 109 (0): 31-45 (IF 3,75).

[A.16] Aubert, A.H.; Gascuel-Oudou, C.; Gruau, G.; Akkal, N.; Faucheux, M.; Fauvel, Y.; Grimaldi, C.; Hamon, Y.; **Jaffrézic, A.**; Lecoz-Boutnik, M.; Molénat, J.; Petitjean, P.; Ruiz, L.; Merot, P. 2013. Solute transport dynamics in small, shallow groundwater-dominated agricultural catchments: insights from a high-frequency, multisolute 10 yr-long monitoring study. *Hydrology and Earth System Sciences*. 17 (4), 1379-1391 10.5194/hess-17-1379-2013. (IF 3,99)

[A.17] Lambert, T.; Pierson-Wickmann, A.C.; Gruau, G.; **Jaffrézic A.**, Petitjean, P.; Thibault, J.N.; Jeanneau, L. 2013. Hydrologically driven seasonal changes in the sources and production mechanisms of dissolved organic carbon in a small lowland catchment. *Water Resources Research*. 49 (9), 5792-5803 DOI: 10.1002/wrcr.20466 (IF 3,79)

[A.18] Lambert, T.; Pierson-Wickmann, A.C.; Gruau, G.; **Jaffrézic, A.**; Petitjean, P.; Thibault, J.N.; Jeanneau, L. 2014. DOC sources and DOC transport pathways in a small headwater catchment as revealed by carbon isotope fluctuation during storm events. *Biogeosciences*. 11 (11), 3043-3056 10.5194/bg-11-3043-2014. (IF 3,7)

[A.19] Jeanneau, L.; **Jaffrézic, A.**; Pierson-Wickmann, A.C.; Gruau, G.; Lambert, T.; Petitjean, P. 2014. Constraints on the Sources and Production Mechanisms of Dissolved Organic Matter in Soils from Molecular Biomarkers. *Vadose Zone Journal*. 13 (7) 10.2136/vzj2014.02.0015. (IF 2,24)

[A.20] Humbert G., **Jaffrézic A.**, Fovet O., Gruau G., Durand P., 2015 : Dry season length and runoff control annual variability in stream DOC dynamics in a small, shallow groundwater-dominated agricultural watershed., *Water Resources Research* 51, 10.1002/2015WR017336. (IF 3,79)

[A.21] Dupas R., Gruau G., Sen Gu, Humbert G., **Jaffrézic A.**, Gascuel-Oudou C.. Groundwater control of biogeochemical processes causing phosphorus release from riparian wetlands. *Water Research*, 2015, 84, 307-31 <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.07.048>. (IF 6,76)

[A.22] Humbert G., Parr T., Jeanneau L., Dupas R., Inamdar S., Viaud V., Akkal N., Gruau G., Pierson-Wickmann A-C., Denis M., Durand P., **Jaffrézic A.** Agricultural practices and hydrologic conditions shape the temporal pattern of soil and stream water dissolved organic matter *Agriculture, Ecosystems and Environment, en révision*. (IF 4,23)

[A.23] **Jaffrezic A.**, Lambert T. Gruau G. Pierson Wickmann A.C., Racape A., Floch A.L. Variability of soil DOC response to temperature rise: is the soil C/N ratio the key driver? *Soumission soil use and management*

[A.24] Fovet O, Humbert G, Dupas R, Grimaldi C, Gruau G, Gascuel-Oudou C, Thelusma G, Faucheux M, Gilliet N, Hamon Y, **Jaffrezic A** and Durand P. Capturing the seasonal variability of stream water quality response to storm events using high-frequency data, soumis à *Water Resources Research*

ACL/ en préparation

Humbert G., **Jaffrézic A.**, Jeanneau L., Durand P., Petitjean P., Gruau G. Topographic control of DOC sources and transfer in an agricultural headwater catchment. *soumis à Hydrological processes en juin 2017*

Jaffrézic A., Soulier A., Carrera L., Le Bot B, Jardé E. Occurrence of veterinary pharmaceutical in mixed urban and agricultural watershed. *soumis à Science of the total environnement en avril 2017, numéro special.*

Jardé E., Soulier A., Carrera L., Le Bot B, **Jaffrézic A.** Fecal contamination and occurrence of veterinary pharmaceutical in an agricultural catchment. *Soumis à Water Resources Research, en juin 2017*

Jaffrézic A., Jardé E., Le Bot B. Soulier A., Priorization of veterinary pharmaceutical in intensive breeding context. Pour soumission à Integrated Environmental Assessment and Management.

ACLN : Articles dans des revues avec comité de lecture non répertoriées dans des bases de données internationales.

[ACLN.1] Curmi, P.; Bidois, J.; Bourrie, G.; Cheverry, C.; Durand, P.; Gascuel-Oudou, C.; Germon, J.C.; Hallaire, V.; Henault, C.; **Jaffrézic, A.**; Merot, PH.; Trolard, F.; Walter, C.; Zida, M. .1997 Rôle du sol sur la circulation et la qualité des eaux au sein de paysage présentant un domaine hydromorphe. *Etudes et Gestion des Sols* : 4 (2), p.95-114

[ACLN.2.] Jondreville, C.; Revy, P.S.; **Jaffrezic A.**,Dourmad, J.Y. .2002 Le cuivre dans l'alimentation du porc : oligo-element essentiel, facteur de croissance et risque potentiel pour l'homme et l'environnement.. *INRA Productions Animales* : 15 (4), p.247-265

[ACLN.3.] Pourcher, A-M., Jardé E., Caprais M-P., Wéry N., Jadas-Hécart A., Communal P.Y., **Jaffrezic A.**,. Marti R, Mieszkina S., M. Derrien, O. Solecki, L. Jeanneau et M. Gourmelon (2012) Sélection de marqueurs microbiologiques et chimiques de traçage des sources microbiennes. Application à des eaux de rivière potentiellement contaminées par des rejets ponctuels ou diffus en France. *Revue Techniques Sciences Méthodes*, 3, 43-55.

[ACLN.4.] Berthier, L.; Chaplot, V.; Dutin, G.; **Jaffrezic, A.**; Lemerrier, B.; Racapé, A.; Walter, C. 2014. Diagnostic in situ de la réduction du fer dans les sols par l'utilisation d'un test de terrain colorimétrique. *Etude et Gestion des Sols*. 21, 51-59

E »'

[ACLN.5.] Soulier A., Jardé E., Le Bot B., Carrera L., **Jaffrezic A.**, Résidus médicamenteux vétérinaires: quelles molécules rechercher dans les eaux superficielles en contexte d'élevage intensif ? *Techniques Sciences Méthodes*, 2016, 11, 69-92.

OS : Ouvrages scientifiques (ou chapitres de ces ouvrages)

[OS.1] Trolard, F.; Bourrié, G.; **Jaffrezic, A.** .2002 Distribution spatiale et mobilité des ETM en région d'élevage intensif. In : *Les éléments traces métalliques dans les sols. Approches fonctionnelles et spatiales*, Baize D., Terce M. (Ed), INRA Editions, 2002 : p.183-200

[OS.2] Lamy I., Sterckeman T., Cambier P., **Jaffrezic A.**, Van oort F., Baize D., Chaussod R., Denaix L., Cornu S. 2005. Présence et impact des éléments en traces dans les sols. In *Sol et Environnement*, Girard et al., Dunod, 2005.

[OS.3] Durand P., Clement B., **Jaffrezic A.**, Charnay M.P. 2005 Les zones humides et leurs sols. In *Sol et Environnement*, Girard et al., Dunod, 2005.

[OS.4] Gruau G., Viaud V., Denes J., Durand P., **Jaffrezic A.**, Panaget T., Pierson-Wickmann AC., Rouxel M. 2012. Chapitre 10 Matière organiques dans les sols et les eaux. Changement climatique dans l'Ouest, P. Merot, Presse Universitaire de Rennes 457p.

ACTI : Communications avec actes dans un congrès international.

[ACTI.1] Pierson-Wickmann, AC; Aquilina, L; Martin, C; et al. Conference: 14th Annual V M Goldschmidt Conference Location: Univ Copenhagen, Copenhagen, DENMARK JUN 05-11, 2004, High chemical weathering induced by agricultural pressure *Geochimica et Cosmochimica Acta*_Volume: 68 Issue: 11 Supplement: S Pages: A430-A430

[ACTI.2] Durand P., Gruau G., Jaffrezic A., Molenat J. Modelling daily DOC concentrations in a agricultural headwater catchment : test of simple hypotheses. EGU General Assembly 2010, May 2010, Vienne (AUT), Austria. 12 (EGU2010-3990), 1 p., 2010. <hal-00729669>

COM : Communications orales sans actes dans un congrès international ou national.

[COM.1] **Jaffrezic, A.**; Trolard, F.; Bourrié G. .1998 A biogeochemical factor limiting denitrification process in wetland. Congrès mondial de science du sol, Montpellier.

[COM.2] Robin, P.; Morvan, T.; **Jaffrezic, A.**; Florentin, B.V. .2002 Range of nitrous oxide emission after application of pig slurry. *The 10th International Conference of the FAO European Research Networks on recycling agricultural, municipal and industrial residues in agriculture, 14-18 mai 2002, Strbské Pleso; Slovak Republic : Session 4 "Measurement, modelling and control of gaseous emissions"* 4p.

[COM.3] **Jaffrezic, A.**; Bourrie, G. .1996 Compartimentation du carbone organique, du fer, de l'aluminium, du cuivre et du zinc en solution dans les sols hydromorphes.. *In " 5ièmes journées Nationales d'Etude des Sols ", Rennes, 22-25 Avril 1996. : 0*

[COM.4] Genin, J.M.R.; Abdelmoula, M.; Refait, P.; Humbert, B.; Bourrié, G.; Trolard, F.; **Jaffrezic, A.**; Maitre, V.; Herbillon, A. .1997 Occurences of the natural Fe(II)-Fe(III) green rust mineral in hydromorphic soils from Mössbauer spectroscopy. . *American Geophysical Union Fall Meeting, San Francisco, V22C-7 : p. F770.*

[COM.5] Genin, J.M.R.; Bourrié, G.; Trolard, F.; Abdelmoula, M.; **Jaffrezic, A.**; Refait, P.; Maitre, V.; Humbert, B.; Herbillon, A. .1997 Soil water equilibria with Fe(II)-Fe(III) Green Rust fougérite mineral in hydromorphic soils of Brittany and their relation with the cycle of iron.. *European Science Foundation, Girona, Espagne, 6-9 Octobre 1997.*

[COM.6] **Jaffrezic, A.** .1997 Impact des épandages de lisier de porcs sur la qualité des eaux dans les zones humides. . *Journée Jeunes Chercheurs Association Française d'Etude des Sols, Paris, 13 juin 1997 .*

[COM.7] **Jaffrezic, A.**; Bourrié, G.; Trolard, F. .1998 Transfer and becoming of organic and metallic compounds issued from pig slurry in hydromorphic soils. *8ème Conférence Internationale, RAMIRAN 98, Rennes, 26-29 Mai 1998.*

[COM.8] Gruau, G.; Riou, C.; Olivié-Lauquet, G.; Dia, A.; **Jaffrezic, A.**; Molenat, J. .1999 Transport of trace metals : linking the role of colloids, redox conditions and hydrology. *ICOBTE, 11-15 Juillet 1999, Vienne :*

[COM.9] Gruau, G.; Vidy, A.; Dia, A.; Molenat, J.; **Jaffrezic, A.**; Petitjean, P.; Henin, O.; Lecoz-Bouhnik, M. .2001 Role of seasonal and interannual variability on the cycling and transport of DOC and trace metals across the Wetland-stream, as Eos Trans.. *AGU, fall meet. suppl. : 82 (47), H11B-0241*

[COM.10] **Jaffrezic, A.**; Jarrige, G.; Fauvel, Y. .2001 Heavy metal mobilisation in soil after slurry spreading.. *2nd European Meeting on Environmental Chemistry, Dijon, France, 12-15 decembre 2001 .*

[COM.11] **Jaffrezic, A.**, Cornu S., Racape .A, PetitjeanP., 2004. Trace element speciation in farming organic wastes and risk of mobility in soil. Eurosoil, Freiburg, 6-10 septem. 2004.

[COM.12] **Jaffrezic, A.**, Michot D., Walter C., Troccaz O., Cluzeau D., Nocera-Picand C. 2004. On line soil science course : a tool for professional certification. Eurosoil, Freiburg, 6-10 sept.. 2004.

[COM.13] Bilal, M. and **Jaffrézic, A.** 2008. Fate of fluorescent dissolved organic matter (FDOM) released from poultry manure applied in cultivated soils: A biodegradation study. Eurosoil, Vienne aout 2008.

[COM.14] Jardé E, Gruau G., Pierson-Wickmann A.C et **Jaffrezic A.** 2009. Les stérols: marqueurs de l'impact des pratiques d'épandage de déjections animales sur la composition chimique des sols. Réseau matière organique et environnement, colloque Sainte Maxime. Poster.

[COM.15] Gourmelon M., Caprais M.P., Mieszkin S., Marti R., Wery N., Jardé E., Derrien M., Jadas-Hecart A., Communal P.Y., **Jaffrezic A.**, Pourcher A.M. Development of Microbial and Chemical MST Tools to Identify the Origin of the Faecal Pollution in Bathing and Shellfish Harvesting Waters in France. Water Research Conference Lisbonne, avril 2010.

[COM.16] Pourcher A-M., Marti R., Dabert P., Gourmelon M., Caprais M-P., Mieszkin S., Jardé E., Gruau G., Petitjean P., **Jaffrezic A.**, Wery N., Communal P-Y., Jadas-Hécart A., Durand G. Détermination de l'origine des contaminations fécales : exemple d'outil développés dans le cadre du projet « traceur de contamination fécale ». Premières rencontres gestions des baignades en eaux douces. Cahors, juin 2010.

[COM.17] Pourcher A.M., Jardé E., Caprais M.P., **Jaffrezic A.**, Marti R., Mieszkin S., Solecki O., Derrien M., Gourmelon M. Identification of livestock faecal contamination in surface waters using chemical and microbiological tools. 14th Ramiran International conference, Lisboa sept. 2010.

[COM.18] Fovet O., **Jaffrezic A.**, Durand P., Gruau G., Pierson-Wickmann A.C. 2013. Soil control on the spatial variability of DOC concentration in headwater catchments: a comprehensive modeling approach to the annual dynamics of stream DOC concentration. Hydroeco, may 2013, Rennes.

[COM.19] O. Fovet , G. Thelusma, G. Humbert, R. Dupas, **A. Jaffrezic**, C. Grimaldi, M. Fauchaux, N. Gilliet, Y. Hamon, G. Gruau (2015), Characterizing seasonal variability of storm events based on very high frequency monitoring of hydrological and chemical variables: comparing patterns in hot spots and hot moments for nutrient and sediment export European Geosciences Union (EGU) General Assembly, Vienne, Autriche.

[COM.20] G. Gruau, R. Dupas, G. Humbert, S. Gu, L. Jeanneau, O. Fovet, M. Denis, C. Gascuel-Odoux, A. Jaffrezic, M. Fauchaux, N. Gilliet, Y. Hamon, P. Petitjean (2015), Synchronous DOM and dissolved phosphorus release in riparian soil waters: linking water table fluctuations and biogeochemical processes, AGU Fall Meeting, San Francisco, USA.

[COM.21] M. Denis, L. Jeanneau, G. Gruau, G. Humbert, **A. Jaffrezic**, P. Petitjean, A.C. Pierson-Wickmann (2015), Is there a size-limited dissolved organic matter reservoir activated by the rise of the water-table and transfer across the landscape from upland to stream? 5th International Symposium on Soil Organic Matter, Göttingen, Allemagne,

[COM.22] L. Charruau, B. Le Bot, E. Jardé, **A. Jaffrézic**. Prioritisation of veterinary pharmaceuticals prior to a monitoring campaign: Case of Brittany, an intensive husbandry area. 1st International Conference on Risk Assessment of Pharmaceuticals in the Environment - ICRAPHE 08-09 septembre 2016, Paris (75), France.

[COM.23] L. Charruaud, B. Le Bot, E. Jardé, **A. Jaffrézic**. -Résidus de médicaments vétérinaires dans les eaux destinées à la consommation humaine en zones d'élevage intensif : cas de bassins versants bretons. Journées Information Eaux, 11-12-13 octobre 2016, Poitiers

AFF : Communications par affiche dans un congrès international ou national.

[AFF.1] Jardé E, Gruau G., Pierson-Wickmann A.C et **Jaffrézic A.** 2009. Les stérols: marqueurs de l'impact des pratiques d'épandage de déjections animales sur la composition chimique des sols. Réseau matière organique et environnement, colloque Sainte Maxime.

[AFF.2] **Jaffrézic A.**, Rouxel M., Gruau G., Durand P., Pierson-Wickmann A.C., Walter C. 2012. Soil control on the spatial variability of DOC concentration in headwater catchments Eurosoil Bari 5-12 juillet 2012

[AFF.3] Faucheux M., Fauvet O., Gruau G. **Jaffrézic A.**, Petitjean P., Gascuel-Odoux C. Ruiz L. 2013. Real time high frequency monitoring of water quality in river stream using a UV visible spectrometer : interest, limits and consequence for monitoring strategies. EGU Vienna, April 2013

[AFF.4] Humbert, G.; **Jaffrézic, A.**; Fovet, O.; Gruau, G.; Durand, P. 2014. Hydroclimatic control of stream dissolved organic carbon in headwater catchment. EGU General Assembly 2014 - European Geosciences Union General Assembly 2014. Vienne, Autriche, 27/04-02/05/2014.

[AFF.5] Humbert, G.; **Jaffrézic, A.**; Fovet, O.; Gruau, G.; Durand, P. 2014. Climatic and Hydrological Controls on Stream DOC Concentrations in Headwater Catchments as Revealed by Long-term, High Frequency Data. AGU fall meeting. San Francisco, US, 15-19 December 2014

[AFF.6] **A. Jaffrézic**, A. Soulier, L. Carrera, B. Le Bot, E. Jardé (2016) Impact of agricultural practices on veterinary pharmaceutical occurrence in superficial waters. 1ere conférence internationale sur l'évaluation des risques des résidus de médicament dans l'environnement. 8-9 septembre, Paris (France).

[AFF.7] E. Jardé, L. Yonnet, P. Petitjean, A. Soulier, B. Le Bot, **A. Jaffrézic** (2016) Co-occurrence of veterinary antibiotics and fecal source markers in Brittany superficial waters: an experimental study. 1ere conférence internationale sur l'évaluation des risques des résidus de médicament dans l'environnement. 8-9 septembre, Paris (France).

(R) : Rapport de contrat de recherche

- [R.1] Trolard, F.; **Jaffrezic A.**; Bourrié, G.; Robin, P. .1999 Pollution diffuse en zone d'agriculture intensive. . *Rapport final de la convention ADEME/INRA n°97 75 004*, : 45 p. et annexes.
- [R.2] Chaussod, R.; Henault, C.; Jarrige, G.; Lemerrier, B.; **Jaffrezic, A.**; Vertes, F.; Walter, C. .2002 Indicateurs microbiologiques : biomasse microbienne et activités de dénitrification. *Programme de recherche GESSOL, Fonctionnement environnementales des sols, Rapport final, WALTER C., CHAUSSOD R., CLUZEAU D., CURMI P., HALLAIRE V. (Eds), INRA-ENSAR UMR SAS, INRA Dijon-CMSE, CNRS Université Rennes 1 UMR Ecobio, 2002* : p. 93-112
- [R.3] Morvan T., **Jaffrezic A.**, Lineres M., 2005. Rapport de l'action A43-C. Gestion des effluents au champs, Programme Porcherie Verte.
- [R.4] **Jaffrezic A** et al., 2008. Pollution des captages superficiels d'eaux brutes de Bretagne par les matières organiques, traçage des matières organiques dissoutes. GEPMO, 100p.
- [R.5] Floch A.L., Gruau G. , **Jaffrezic A.**, Foucaud Y., Monchy A., 2010 Rôle du climat et du chaulage sur la production de MOD. 53 p. GEPMO.
- [R.6] Mompelat S., **Jaffrezic A.**, Jarde E., Le bot B., 2013. Stabilité des résidus pharmaceutiques dans les eaux naturelles. Synthèse sur l'impact du prétraitement et du stockage. ONEMA, 45p.
- [R.7] **Jaffrezic A.**, Mompelat S., Jarde E., Le Bot B., 2013. Quantification des résidus pharmaceutiques à usage vétérinaire sur l'ORE AGRHYS. ONEMA, 45p.
- [R.8] Soulier A., Carrera L., Jardé E., Le Bot B., de Lavenne A., **Jaffrezic A.**, 2015. Occurrence des résidus médicamenteux d'origine vétérinaire et traceurs de contamination fécale dans les eaux de surface dans deux bassins versants bretons. Rapport projet REMEDES ONEMA.

(DT) Document à vocation de transfert

- [DT.1] Merot, P.; Durand, P.; Gascuel-Oudou, C.; **Jaffrezic, A.**; Kao, C.; Pinay, G. .2004 Construire une typologie des petites zones humides riveraines intégrant l'hydrologie et la géochimie : les acquis du programme "TY-FON". In : *Programme National de recherche sur les zones humides : PNRZH, Les actes du colloque de Toulouse 22-24 oct. 2001* : 76-81
- [DT.2] Dupond C., Grayo D., **Jaffrezic A.**, Lemerrier B., Peres G., Ticot S., Walter C., 2004. Les sols en Bretagne, Chambre D'agriculture du Morbihan, 12 mn.
- [DT.3] Gruau G., **Jaffrezic A.** Module matière organique démarche terri'eau - 2008-
http://agro-transfert-bretagne.univ-rennes1.fr/Territ_eau/
- [DT.4] Mompelat S. **Jaffrezic A.**, Jarde E., Le Bot B., 2013 Stabilité des résidus pharmaceutiques dans les eaux naturelles. Recommandations opérationnelles pour la conservation des échantillons ONEMA, <http://www.onema.fr/>

[DT.5] Soulier A., Carrera L., Jardé E., Le Bot B., de Lavenne A., **Jaffrezic A.**, 2015. Guide Méthodologique : diagnostiquer les pollutions diffuses des eaux superficielles par les résidus médicamenteux d'origine vétérinaire

TICE

[DT.6] **Jaffrezic, A.**, Michot D., Walter C., Cluzeau D. – 2005. Cours de Science du Sol. Module en e-learning du campus Numérique de Bretagne, ENVAM (*Campus Numérique Environnement et Aménagement*) : www.envam.org.

[DT.7] Davranche M. Peres G. **Jaffrezic A.** - 2008. Comprendre et modéliser les impacts de composants biologiques et minéraux sur la solution du sol- Module en e-learning du campus Numérique de Bretagne, ENVAM : www.envam.org.

[DT.8] Menasseri S., Angers D., Cluzeau D., Peres G., T.Morvan, V. Parnaudeau, Viaud V.,**Jaffrezic A.**, Walter C. 2011. Dynamique des matières organiques dans les sols. Module en e-learning du campus Numérique de Bretagne, ENVAM (Environnement et Aménagement), www.envam.org

[DT.9] **Jaffrezic A.**, Gascuel C., Troccaz O., Guyet S., Jalam G. - 2013 Rôle de la structure du paysage sur la qualité de l'eau – grain pédagogique – 4h. Université Virtuelle Environnement Développement Durable UVED www.UVED.org

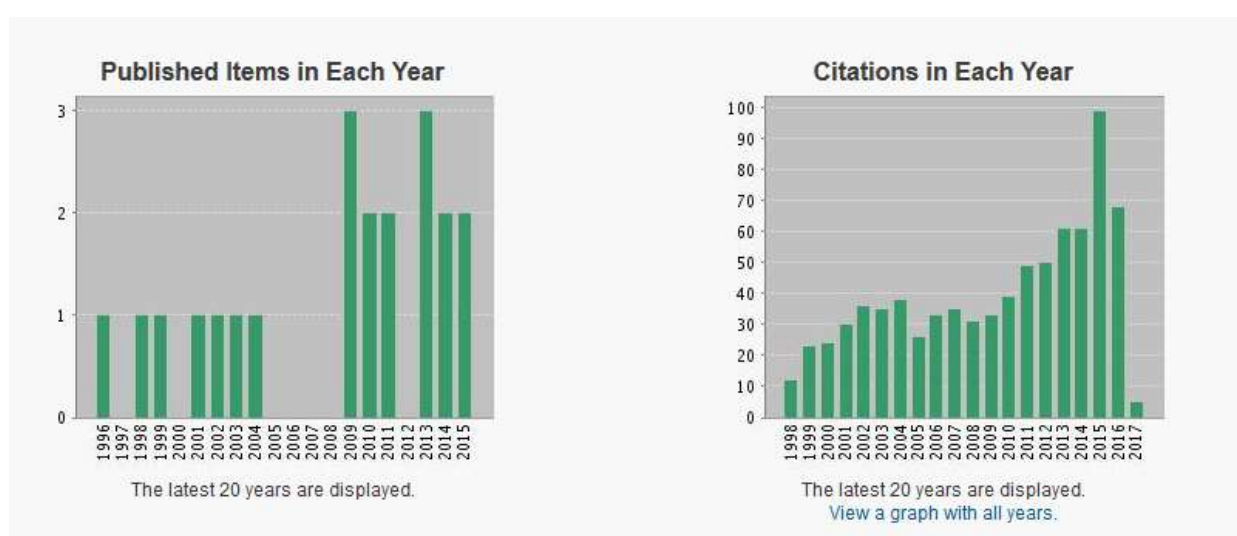
[DT.10] **Jaffrezic A.**, Gascuel C., Troccaz O., Guyet S., Jalam G. - - 2013 Diagnostic des transferts d'azote dans les bassins versants agricoles – grain pédagogique – 4h. Université Virtuelle Environnement Développement Durable UVED, ressource libre, www.UVED.org

[DT.11] Baudry J., et al. 2016. MOOC Paysage, ENVAM sur Fun .réalisation vidéo et Quizz.

[DT.12] Coordinatrice Projet COSMOS COMprendre et gérer les Stocks et flux de carbone dans les MOSaïques paysagères, module d'enseignement numérique UVED, 2016-2018. Livraison d'une ressource type pédagogie active, 20h.

Synthèse des principales activités de recherche et responsabilité d'enseignement et indicateurs bibliométriques

Activités recherche	2004	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	2017
Transferts de COD dans les BV			These B. Morel											
					Thèse M. Bilal									
								Post doc Rouxel		Thèse G.Humbert				
			Localisation des sources dans le BV					Rôle du climat et des pratiques agricoles sur les transferts						
Résidus médicamenteux								Post doc S. Mompelat			Mission ingénieur A. Soulier			
Fonctions des zones humides												Restauration zone humide (4 mois ingénieur d'étude)		
Responsabilités enseignement	Responsable Agrocampus Ouest licence professionnelle PARTAGER (20 étudiants/an)													
					Co responsable option Sol Eau Hydrosystème, spécialisation Génie de l'Environnement (GE) niveau M2 (12 étudiants/an)							Responsable spécialisation ingénieur GE (40 étudiants/an)		
Réalisation ressources TICE	ENVAM Cours de Science du Sol.				ENVAM Biogéochimie			ENVAM Dynamique des MO dans les sols	UVED Territ'eau				MOOC paysage	UVED Cosmos



Synthèse scientifique

Sommaire

Introduction.....	37
1. Sources de COD dans les agrohydrosystèmes.....	42
1.1 La zone humide, un réservoir non limité en crue.....	43
1.2 Fluorescence EEM 3 D : discriminer le COD des effluents de celui du sol	45
1.2.1 Evolution temporelle des indices de fluorescence en biodégradation contrôlée	45
1.2.2. Traçage de la contamination des eaux de ruissellement	47
1.3 Retour dans le bassin versant : la saisonnalité des transferts, un cadre conceptuel pour étudier les transferts de solutés.....	52
1.3.1 Les sols hydromorphes ; deux réservoirs distinct de COD selon la position topographique ...	52
1.3.2 Analyse temporelle de chroniques multi solutés : schéma conceptuel de fonctionnement du bassin versant.....	59
1.4 Impact des pratiques agricoles, de la topographie et du climat sur les transferts de COD	62
1.4.1 Pratiques agricoles et hydrologie contrôlent la qualité des MOD dans les sols et la rivière ...	62
1.4.2 Le caractère limité du réservoir de versant	67
2. Les facteurs de contrôle de la variabilité spatiale et temporelle des flux et concentrations annuels de COD dans les agrohydrosystèmes	72
2.1 Les facteurs pédologiques	72
2.1.1. La distribution des horizons organo-minéraux dans les zones humides.....	72
2. 1.2 L'impact de la température sur la production de MOD est modulé par le C/N	75
2. 2 Les facteurs de contrôle des évolutions interannuelles.....	79
3 .COD, contamination fécale et résidus médicamenteux vétérinaires (RMV).....	84
3.1 La fluorescence 3-D, outil de traçage des contaminations fécale : développement d'une boîte à outil pour tracer les sources de contamination fécale dans les BV	84
3.2 Transfert de résidus médicamenteux.....	86
3.2.1 Synthèse sur le conditionnement des échantillons pour l'analyse des résidus médicamenteux.....	87
3.2.2 Occurrence des résidus médicamenteux et origine de la contamination fécale	90
3.2.2.1 Hiérarchisation des molécules à rechercher dans les eaux superficielles	91
4.2.2.2 Variabilité temporelle et spatiale de l'occurrence des RMV dans les eaux	93
4 . Quels hot spots et hot moments dans les agrohydrosystèmes pour les différents polluants COD, phosphore, résidus médicamenteux et nitrates ?	99
4.1 Hot spots et hot moments pour le COD	99
4.2 Hot spot et hot moment des émissions d'orthophosphates	100

4.3 Implications pour la suite des études sur les transferts de résidus médicamenteux	102
4.4 Implications pour la modélisation	102
5. Bilan de la diffusion, transfert de connaissance	103
5.1 Actions de recherche avec vocation de transfert.....	103
5.2 Diffusion via l'enseignement et les TICE	104
6. Quelles priorités de recherche ?	106
6.1. Couplage et découplage des transferts de C, N P et des RMV dans les versants.	108
6.1.1. Une boîte à outil pour le traçage des MOD dans les bassins versants agricoles	108
6.1.2. Pratiques agricoles, climat, transferts de C, N, P et RMV	109
6.1.3. Résidus médicamenteux vétérinaires dans les agrosystèmes : stockage dans les sols et mécanismes de transfert sol rivière.	112
6.2 Typologie des sols et fonctions biogéochimiques	114
6.2.1 Relation entre type de sol et fonction de dénitrification	115
6.2.2 Diversité des sols hydromorphes et production de COD	118
6.3. Services écosystémiques fournis par les sols	119
6.3.1 Evaluation biophysique des SE fournis par les sols à différentes échelles spatiales.....	120
6.3.2 Le service de régulation de la qualité de l'eau : quels sont les déterminants de la variabilité spatiale des concentrations en COD et NO3 dans les eaux dans les bassins versants ?	121
Conclusion	128
Bibliographie.....	129
Annexe	136

Liste des figures

Figure 1 : Illustration des questions de recherche, sources et transferts de COD dans les BV et facteurs de contrôle de la variabilité spatiale et temporelle	40
Figure 2: débit et événements de crues échantillonnés (a) et proportion relative des différents compartiments aux flux de COD sur les 8 crues (b).....	44
Figure 3 : spectre 3D de fluorescence et indices des régions Bio et Géo (a), et des zones TRY, FL et HL.	46
Figure 4 : cinétique du COD lors de l'incubation du sol témoin (SA), avec lisier de porc (PM), paille (WS) et fumier de bovin (CM), P1 (8 jours) est marqué par des variations fortes du COD extrait. (Bilal et al., 2010)	47
Figure 5 : COD, E coli et entérocoques dans les eaux de ruissellement de la placette témoin (a), placette avec lisier de porc (b), et fumier de bovin (c).(Jaffrézic et al., 2010)	50
Figure 6 : variations (a) des concentrations en COD et (b) du $\delta^{13}\text{C}$ du COD avec la profondeur des sols pour le versant en haut (prélèvement dans les piezometres) et la zone humide en bas (solution du sol) (Lambert et al., 2011)	53
Figure 7 : illustrations des évolutions des sources de COD au cours de la crue du 3 mars 2009 à partir des données $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ mesurées dans le sol et la rivière. La taille des flèches est proportionnelle à la contribution relative des sources au flux total de COD. Les rectangles indiquent la gamme des données isotopiques mesurées dans les quatre réservoirs. (Lambert et al., 2011).....	54
Figure 8 : a) hauteur de nappe dans le versant (ligne continue) et dans la zone humide (trait pointillé). La montée de la nappe dans le versant définit la transition entre la période A et la période B , b) débit et concentration en nitrate en débit de base (cercles noir) ou en crue (cercles blanc) (d'après Humbert et al., 2015)	55
Figure 9 : bloc diagramme montrant les variations saisonnières des hauteurs de nappe moyennes mesurées sur les périodes A, B,et C sur la transect de Kerolland ainsi que les variations spatiales du $\delta^{13}\text{C}$ dans le sol (Lambert et al., 2011, 2013)	56
Figure 10 : évolution saisonnière $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ de la solution du sol dans la zone humide. Les niveaux de nappe en PK1 (bas) et PK4, haut de pente sont mesurés chaque heure. Les périodes A, B et C sont délimitées par les traits verticaux (réduction du fer en B2) (Lambert et al., 2013)	56
Figure 11 : débit et COD durant l'année hydrologique 2010-2011 (a) et variation temporelle associée du $\delta^{13}\text{C}$ dans la rivière (les marqueurs blancs représentent les conditions de débit de base, les gris les conditions de début de crue, les noirs la fin des événements de crues, le débit horaire est indiqué en b par la ligne grisée).(Lambert et al., 2013).....	57
Figure 12 : comparaison entre les données isotopiques du COD en crue et la tendance saisonnière observées dans les eaux du sol prélevées dans la zone humide (Lambert et al., 2014)	58
Figure 13 : le traçage isotopique ^{13}C est un bon outil pour différencier les sources de COD du versant de celle des zones humides (a) et permet d'estimer les contributions relatives de chacun des eux réservoirs aux flux exportés par la rivière (Lambert et al., 2014).	58
Figure 14: schéma conceptuel des compartiments qui contrôlent les concentrations en nitrate, phosphate et COD de la rivière sur un BV à nappe superficielle (Aubert et al., 2013a).....	61
Figure 15 : localisation des prélèvements de solution du sol dans les trois zones humides (K1, K3, M, G2, G3). 63	
Figure 16 : Analyse en composante principale de la composition des matières organiques fluorescentes de la rivière (cercle en période A ©, et carrés transparents en période B e) et des solutions du sol des zones humides agricoles, enherbée et boisée. Le débit et la concentration en COD sont présentés en b) et d).(Humbert et al.,soumis)	65
Figure 17 : Analyse en composante principale de la composition de la rivière en période C. les zones humides et le lisier de porcs sont représentés en période hors crue c) et dans deux crues après épandages e) et g).....	66

Figure 18: topographie des transects piézométriques de Gueriniec et Kerrolland et profondeur de la nappe (min, max, médiane) mesurée sur 10 ans.	67
Figure 19 : concentration du COD mesurée dans la zone humide boisée (Mercy) (a), les horizons organominéraux (b), des ZH enherbées (G3, G2) et cultivée (K3) représentées en fonction de la lame drainante en saison B en 2013-2014.	68
Figure 20 : évolution des concentrations du COD dans le réservoir de versant (zone humide cultivée) en a), dans les zones humides localisées dans les parties basses du paysage proche de la rivière boisées c), et enherbées (e et g) pour la période B 2013-2014 et 2014-2015.	69
Figure 21 : flux de C ($t \cdot ha \cdot an^{-1}$) apportés sur les sols via les résidus de culture et les effluents d'élevage et exporté par la rivière (moyenne sur 13 ans), variabilité interannuelle des flux de COD ($kgC \cdot ha^{-1} \cdot an^{-1}$) et des concentrations moyenne annuelle (Humbert, 2015).	71
Figure 22 : relation entre le centile trente des séries de concentrations en COD et la concentration moyenne annuelle du COD sur une cinquantaine de bassins versants en Bretagne. (Gruau et al., unpublished)	73
Figure 23 : description du module transfert de COD inclus dans Topmodel et profil de COD dans la zone humide paramétré pour une bonne simulation du COD dans la rivière sur Kervidy-Naizin et le Yar.	74
Figure 24 : débit mesuré et simulé sur Kervidy Naizin (en bleu), concentration du COD mesurée dans la rivière et concentration simulée en augmentation la concentration en COD en profondeur dans la zone humide.	75
Figure 25 : variations de la concentration du COD après 12 jours d'incubation, les valeurs négatives traduisent une consommation du COD et les valeurs positives une production accrue. Chaque point correspond à une température. Les flèches représentent le sens de l'impact d'une augmentation de température comprise entre 5 et 20 °C.	78
Figure 26 : variabilité interannuelle des flux de COD (a) et des concentrations moyennes annuelles (points noir) et journalières (points blanc) (b) sur Kervidy Naizin de 2001 à 2013 (Humbert et al., 2015)	80
Figure 27 : variabilité intra-annuelle des concentrations journalières en COD dans la rivière sur les périodes A et B (données 2001 à 2013) en fonction de la lame drainante normalisée (a), en b ,c et d) tendance des [COD] en période A et B pour des années climatiques contrastées	81
Figure 28 : régression linéaire simple entre (a) la durée de la saison D et la concentration moyenne annuelle du COD ($n=11$). Le cercle clair représente l'année 2005-2006 non inclus dans le jeu de données car sans saison A, (b) la lame drainante en saison ABC et la concentration moyenne annuelle du COD en crue. Les lignes grises représentent l'intervalle de confiance à 95%. Les résultats de la régression sont détaillés en haut des figures GW hauteur de la nappe de versant, ABCD saisons hydrologiques.(Humbert et al., 2015)	82
Figure 29. Schéma conceptuel de la mobilisation des sources de carbone organique dissous (COD) durant l'année hydrologique. Les saisons A, B et C représentent des saisons hydrologiques. Les flèches blanches représentent les dynamiques de nappe. Les flèches claires et sombres présentent les principaux transferts de COD provenant respectivement des zones humides ripariennes et des versants. Les différences interannuelles sont présentées en bleu et rouge. (Humbert, 2015).	83
Figure 30 : influence de la température de stockage sur la durée de stabilité des RM dans les eaux de surface	89
Figure 31 : Localisation des points de suivi et de la station d'épuration (haut), et variabilité spatiale des concentrations totales en RM en fonction de l'aire drainée bas).	94
Figure 32 quantification de molécules à usage mixte humain/vétérinaire l'oxytetracycline (a) et sulfadiazine(b), et spécifique vétérinaire sulfaméthazine (c) et flunixin (d) en amont (vert) et aval de la STEP (rouge).	96
Figure 33: Origine des contaminations fécales (humaine, porcine, bovine) sur le BV de Kervidy-Naizin.	98
Figure 34 : Relation entre les teneurs cumulées de tous les RMV et les concentrations en <i>E. coli</i>	99
Figure 35 : concentration du COD dans les eaux de drainage du dispositif EFELE pour les lysimètres à 40 cm de profondeur (en haut) et 90 cm de profondeur (en bas), pour l'année 2014-2015 (gauche) et 2015-2016 (droite).	110
Figure 36 : évolution des concentrations en COD (haut), nitrate (milieu) et orthophosphate (bas) sur la période de drainage 2014-2015 (gauche) et 2015-2016 (droite).	111
Figure 37 : définition des pédopaysages, UCS et UTS (Lemerancier et al., 2011).	116

Figure 38 :photos de profil de sols, Epaisseurs et teneurs en MO des 270 horizons organominéraux de sol de zones humides (haut) et dénitrification estimée par le modèle BRT (Oehler et al., 2010) sur les 191 horizons dans le domaine de validité du modèle	117
Figure 39 : boxplot du COD mesuré sur divers profils de sols (wtd water table depth, no gw : no groundwater) (Grabs et al., 2012)	119
Figure 40 : concentrations du COD sur le BV du Couesnon (35)(haut) et nitrates sur la Loire (bas) en fonction de l'aire des bassins versants. Dans les deux cas, les BV sont emboîtés.	122
Figure 41 : relation COD NO3 sur le bassin du Blavet (56). Un certain nombre de BV sont emboîtés. La taille des ronds représentent l'aire drainée exprimée en km ² . La taille varie de 5 à 1800 km ²	123
Figure 42: concentration en COD et nitrate sur 350 BV du bassin Loire Bretagne durant la période de connexion versant rivière par la nappe (décembre à avril, saison B) (S. Ecrepont, 2017)	124
Figure 43: Structure du modèle Nutting N (legeay et al.,2015). Le coefficient B correspond au coefficient d'abattement entre versant et cours d'eau par différent processus (dénitrification, stockage interne au BV).	126

Liste des tableaux

Tableau 1 : marqueurs de contamination fécale dans les eaux de ruissellement (sur les 10 premiers litres de ruissellement STEP 1, en fin de simulation STEP 2).....	51
Tableau 2: classification générique des motifs temporels des éléments et de leur déterminants. Les lignes noires représentent la concentration intercrue dans la rivière, les bleu la réaction de la concentration durant les crues.	60
Tableau 3: description et comparaison avec la bibliographie des cinq composantes PARAFAC. Les composantes similaires décrites dans d'autres études et reportées dans ce tableau présentent un coefficient de tucker >0.95 avec celle de notre étude (comPARAFAC R package, Parr et al., 2014)....	64
Tableau 4 : résumé des principales caractéristiques physico-chimiques et des conditions d'incubation pour notre étude et dans les publications de référence.....	77
Tableau 5 paramètres microbiologiques et chimiques testées pour l'identification des sources de contamination fécale.....	85
Tableau 6 : Niveau de prescription des molécules dans les élevages bovins et porcins et fréquence de quantification des RMV sur le BV 56 (élevage porcin et bovin) (fréquence >50% : rouge, de 20 à 50% : noir , < 20% : bleu , 0% - non quantifiée : vert) (les molécules soulignées appartiennent à la liste AFSSA, le V indique un usage strictement vétérinaire).	92
Tableau 7 : quantification et moyenne des concentrations des RM sur des BV emboîtés de 6 à 82 km ²	95
Tableau 8 : fréquence, moyenne et maxi des concentrations en RMV en crue et hors crue sur Kervidy Naizin	97

Introduction

J'ai abordé la chimie de l'environnement en dernière année de l'Ecole Européenne des Hautes Etudes des Industries Chimiques de Strasbourg. En 1992, cette nouvelle formation résultait de la collaboration entre les enseignants-chercheurs en chimie analytique de l'école et le centre de géochimie de la surface. Après un DEA en physico-chimie sur l'intérêt d'utiliser la spectrométrie de masse électrospray pour l'étude des complexes non covalents [A.1], j'ai souhaité sortir du bécher et des systèmes contrôlés pour travailler dans le milieu naturel. La thèse au laboratoire de science du sol de Rennes m'a effectivement permis d'aborder les sciences de l'environnement au sens large (science du sol, hydrochimie du bassin versant) et de me confronter au terrain, de découvrir les premiers profils de sols et les campagnes de terrain. Le passage du bécher, du milieu contrôlé, aux systèmes ouverts, dynamiques a été très enrichissant. J'ai bénéficié d'une dynamique collective, liée à plusieurs chercheurs sur un site atelier. En effet, au début des années 1990, les premiers travaux sur l'impact des activités agricoles sur la qualité des sols et des eaux ont débuté à Rennes grâce au programme fédératif CORMORAN (Caractérisation, ObseRvation et MODélisation des tRansferts en milieu Agricole iNtensif) qui avait pour objet de contribuer à la connaissance et à la maîtrise de la pollution agricole diffuse.

Centré sur le bassin versant du Coët-Dan à Naizin, qui allait devenir 20 ans plus tard un ORE (Observatoire de Recherche en Environnement), des études intensives étaient menées sur les plans géomorphologique, pédologique, hydrologique, géochimique et agricole. Les principaux travaux portaient sur le rôle de la topographie dans le contrôle des facteurs du milieu, la définition de zones actives par rapport à différents processus, et notamment le transfert de polluants, l'importance des zones de sol hydromorphes dans le contrôle de la pollution azotée et les conséquences en termes d'aménagement.

Les objectifs de ma thèse était de caractériser l'effet des zones tampons et notamment la zone humide sur la mobilité du cuivre et du zinc. Ces deux éléments étaient administrés aux animaux pour prévenir des maladies de peau et comme facteur de croissance. Cependant, les apports répétés d'effluents sur les sols conduisaient à des accumulations et parfois à de la phytotoxicité.

J'ai mis en œuvre un suivi in situ de la dynamique saisonnière du carbone organique dissous, du fer et des éléments traces dans une zone humide. Ces travaux ont conduit à deux publications [A.2 et A.3] sur le contrôle des formes du fer dans la solution en utilisant des modèles thermodynamique d'équilibre en solution. Une situation conflictuelle avec mes encadrants de thèse ont empêché la valorisation des travaux sur les éléments traces. Entre 1998 et 2002, j'ai continué à travailler sur cette problématique dans le cadre de deux projets de recherche Gessol et Porcherie verte. Durant ces années, j'ai dû consacrer beaucoup de temps à l'enseignement car enseigner la science du sol quand on est chimiste de formation, demande un peu d'investissement ! En 2002, le département Environnement INRA a revu la cartographie des recherches sur les éléments trace en France et a décidé de ne pas soutenir

les activités à Rennes du fait du départ de deux collègues géochimistes. C'était le début du CAREN, Centre Armoricaire de Recherche en Environnement qui fédérait les laboratoires de Rennes travaillant sur toutes les disciplines liées à l'environnement. Mes collègues de Géosciences Rennes commençaient des recherches sur les transferts d'éléments traces et de matière organique dans les bassins versants. J'ai progressivement travaillé en collaboration avec eux, notamment avec G. Gruau, et me suis spécialisée sur le COD.

Plusieurs publications sur les éléments traces restées dans les cartons pouvaient encore être valorisées. C'est pourquoi j'ai choisi de faire la synthèse de mes activités de recherche débutées en 2004 sur la problématique du transfert de COD dans les bassins versants.

Pourquoi étudier les transferts de COD des sols vers les rivières ? Les flux de COD dérivés des plantes et des sols contribuent significativement au bilan global de carbone et connectent les écosystèmes terrestres et aquatiques. Dans les rivières ou les océans, les MOD représentent le réservoir le plus important de carbone organique et excèdent largement les stocks de C compris dans la biomasse. Le COD est l'intermédiaire le plus important dans le cycle global du carbone et une source d'énergie conséquente pour les écosystèmes aquatiques (Battin *et al.*, 2008).

Cependant, les MOD posent aussi des problèmes environnementaux et de santé publique. Ces molécules complexes peuvent en effet i) favoriser la mobilisation des polluants métalliques ou organiques des sols vers les écosystèmes aquatiques (Ravichandran, 2004), (Barriuso *et al.*, 2011), ii) interagir avec le chlore dans les filières de potabilisation et produire des trihalométhanes (THM) cancérigènes (Sirivedhin and Gray, 2005). Dans le cadre de la DCE, ce paramètre est déclassant dans de nombreux bassins versants et remet en cause l'atteinte du bon état écologique des masses d'eau.

Entre 1990 et 2000, plusieurs articles mettent en évidence i) le rôle majeur des sols dans les exportations de COD, notamment les sols des zones humides (Eckhardt and Moore, 1990), ii) des tendances à l'augmentation dans de nombreux BV mais pas dans tous ((Worrall *et al.*, 2004b). Les recherches internationales sur cette thématique se sont donc orientées principalement sur l'origine des sources dans les bassins versants et sur les facteurs de contrôle des augmentations des concentrations en COD dans les eaux de rivière (facteurs climatiques, diminution des hauteurs de nappe dans les tourbières, facteurs anthropiques, réduction des dépôts soufrés sur les sols et augmentation des pH, ...). Les apports allochtones de carbone organique sont bien identifiés comme le processus dominant contrôlant les concentrations dans les eaux superficielles des têtes de bassins versants. Pour mieux identifier les processus responsables de la production et du transfert de COD, l'échelle d'étude à privilégier est donc celle des têtes de bassins versants où le lien sol rivière contrôle fortement la qualité de l'eau, c'est-à-dire les bassins d'ordre 1-2 ou 3.

La plupart des travaux ont été conduits dans des milieux naturels, peu perturbés par les activités agricoles. Dans un contexte d'élevage intensif, il était nécessaire d'appréhender les sources et les transferts de COD dans des mosaïques paysagères contenant des zones humides, identifiées comme hot-spot potentiel de production de COD, mais également des

parcelles cultivées recevant des effluents d'élevage. J'ai abordé trois questions principales qui sont illustrées sur la figure 1 et présentées dans les parties 1 et 2 de la synthèse des travaux:

Quelles sont les sources de COD dans les bassins versants agricoles ?

Quelle est la contribution du recyclage des effluents d'élevage aux flux de COD dans les têtes de bassins versants ?

Peut-on identifier des facteurs de contrôle de la variabilité spatiale et temporelle des concentrations en COD dans la rivière ?

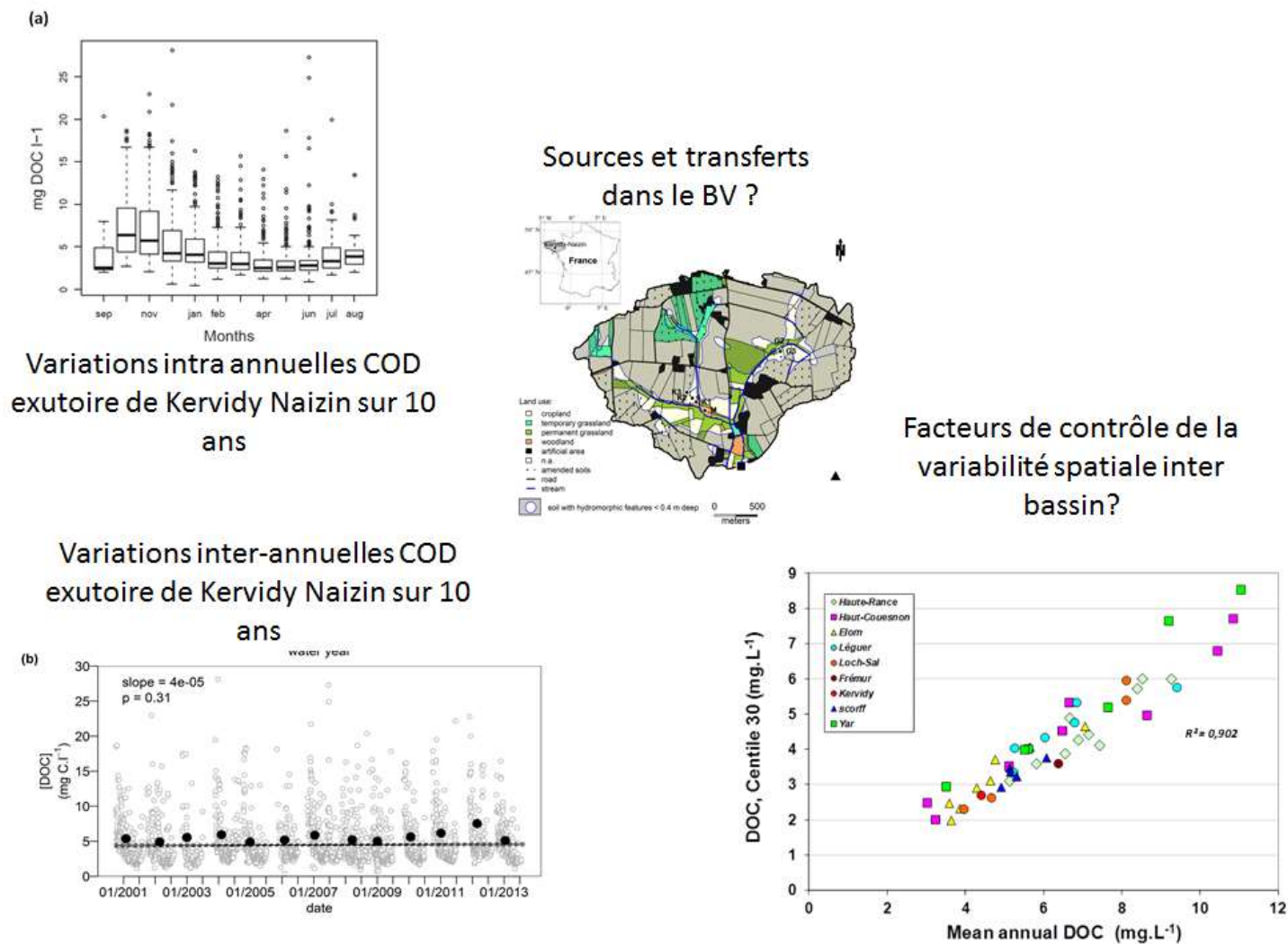


Figure 1 : Illustration des questions de recherche, sources et transferts de COD dans les BV et facteurs de contrôle de la variabilité spatiale et temporelle

Pour aborder ces questions, j'ai développé la fluorescence 3D pour tracer les sources et discriminer la contribution des sols de celles des effluents. La maîtrise de cette technique m'a permis de travailler avec des collègues géochimistes et microbiologistes et de participer, dans le cadre d'un projet ANSES, à la conception d'une boîte à outil pour caractériser l'origine des contaminations fécales (humaine ou animale) des eaux superficielles. Progressivement, je me suis intéressée aux polluants émergents associé au recyclage agricole des effluents d'élevage sur les sols. J'ai donc, à partir de 2011, en partenariat avec E. Jardé, CR à Géosciences Rennes, coordonné des programmes de recherche sur l'occurrence des résidus médicamenteux et des contaminations fécales dans les agrohydrosystèmes. Ces points seront abordés dans la partie 3 de la synthèse.

En prolongement de ces études, une réflexion sur la question du couplage C, N et P, des hot moments et des hots spots d'émission du nitrate, du COD, du P dissous dans les mosaïques paysagères sera abordée en partie 4, en lien avec les travaux des collègues de l'UMR SAS. J'essaierai de tirer quelques enseignements de mes recherches sur les macropolluants pour mieux étudier la contamination diffuse d'origine agricole par les résidus médicamenteux.

Créé en 2003 à l'initiative de G. Gruau, directeur de recherche CNRS à Géosciences Rennes, de la DRASS Bretagne et de la Région Bretagne le Groupe d'Etude sur la Pollution des eaux par les Matières Organiques (GEPMO) avait pour mission de conduire des recherches afin de déterminer l'origine de la pollution des captages d'eau brute de Bretagne par les matières organiques et les mesures pratiques et réglementaires à mettre en œuvre pour enrayer cette pollution, de conseiller les gestionnaires de prise d'eau et des services de l'Etat en charge d'établir ou de faire appliquer la réglementation. Ce groupe "informel" a été constitué des chercheurs (équipes INRA, Universités de Rennes 1 et Rennes 2, CNRS, IRSTEA), d'associations (association C.O.E.U.R.), de huit animateurs de bassins versants, d'industriels de traitement (Véolia eau), de représentants des chambres d'agriculture des quatre départements bretons, ainsi que de représentants de la Région Bretagne et de l'Etat (DRASS, DIREN; Agence de l'Eau Loire-Bretagne).

Plusieurs financements ont ainsi permis de dresser un tableau de bord détaillé de la pollution de ces captages par les MO et d'identifier les causes possibles de cette pollution (Gruau et al., 2004a et b, 2006, Jaffrézic et al., 2008, , Gaury et al., 2008, Monchy et al., 2010).

C'est donc une recherche finalisée qui s'est faite écho à des questions de recherche fondamentales qui se sont organisées autour de trois axes qui m'ont conduit, progressivement de 2004 à 2016, dans un contexte d'élevage intensif et de valorisation agricole des effluents sur les sols, de l'étude du transfert du COD dans les BV agricoles à l'étude des contaminations fécales puis à la contamination des eaux de surfaces par les résidus médicamenteux vétérinaires. La partie 6 développera les priorités de recherche que j'entrevois à court et plus long terme.

1. Sources de COD dans les agrohydrosystèmes

Une augmentation des concentrations en DOC est mesurée depuis une quarantaine d'années dans plusieurs BV de l'Europe de l'ouest ou en Amérique ((Evans and Monteith, 2001); (Freeman *et al.*, 2001); (Worrall *et al.*, 2003); (Evans *et al.*, 2005), (Gruau and Jarde, 2005)). La diminution du niveau des nappes dans les tourbières et zones humides par drainage ou sous l'influence de conditions climatiques plus chaudes pourrait stimuler la production de COD issus des processus de décomposition de stocks de carbone organique élevés dans des sols qui passent de conditions anaérobies à aérobies (Worrall *et al.*, 2004a), (Evans *et al.*, 2002). Les principales hypothèses avancées dans les années 2000 pointent également des évolutions dans les écoulements de l'eau (Pastor *et al.*, 2003) ou des dépôts atmosphériques qui modifient l'acidité des sols et influencent la production de COD (Monteith *et al.*, 2007). Des évolutions de l'occupation du sol ou des pratiques agricoles sont également évoquées (Gruau and Jarde, 2005).

La plupart des études ont été menées dans des bassins versants forestier ou de montagne et très peu d'équipes s'intéressent aux bassins agricoles alors que des modifications importantes des pratiques (recyclage des matières organiques exogènes) ou des structures du paysage (haies, zone humides) influençant les transferts d'eau et de solutés sont observées depuis une quarantaine d'années et que les impacts environnementaux sur le cycle de l'azote sont bien étudiés (Gascuel-Oudoux *et al.*, 2009). Les principales études qui étudient l'impact des pratiques agricoles sur la contamination des eaux par le COD sont réalisées à l'échelle de la parcelle (Royer *et al.*, 2007) et sur des temps relativement courts (semaine, mois) comparés aux échelles saisonnières ou hydrologiques.

Dans les premières années de ma recherche, l'accent a été mis sur l'étude des dynamiques du COD dans les rivières pendant les crues. On pensait alors que cette fenêtre d'étude était essentielle pour comprendre les tendances long terme passées et prédire les évolutions futures pour trois raisons i) la majorité du COD est exporté des sols vers la rivière pendant les événements de crue ((Grieve, 1984), (Boyer *et al.*, 1996), (Boyer *et al.*, 1997; Hinton *et al.*, 1997) ; ii) les variations horaires du COD pendant les crues renseignent sur les processus de transport du COD et iii) la caractérisation des voies de transferts et des sources de COD à l'échelle de la crue est essentielle pour construire des modèles mécanistes qui permettront de tester différentes hypothèses couramment évoquées pour expliquer les évolutions long terme.

Les concentrations en COD dans la rivière sont généralement corrélées positivement avec le débit pendant les crues (Royer and David, 2005) et l'augmentation du COD dans la rivière est souvent accompagnée par une diminution de la concentration en COD dans la zone humide jouxtant la rivière ce qui suggère que le mécanisme est un flush du COD des sols des zones humides, réservoir principal dans le bassin versant (Boyer *et al.*, 1996). D'autres travaux montrent que l'extension des zones humides (Eckhardt and Moore, 1990) et la taille du

réservoir (Aitkenhead *et al.*, 1999), i.e. stock de carbone, type de sol, sont les principaux facteurs de contrôle des concentrations en COD dans la rivière.

En 2004, au début de mes recherches sur le COD, un premier modèle de transfert commence à émerger dans la littérature avec des sols hydromorphes (zone humide, tourbière) comme principales sources de COD qui pourraient être déstabilisées par des forçages anthropiques ou climatiques qui impactent, soit la production de COD dans les sources, soit les chemins de l'eau dans le bassin versant.

Les questions que nous abordons ont pour objectif de :

- tester l'hypothèse du flush des zones humides proposée sur des bassins naturels sur un bassin agricole intensif, de quantifier la contribution des zones humides sur un évènement et son évolution temporelle pour discuter du caractère limité/illimité de la zone humide vis-à-vis du carbone ;
- Quantifier la contribution du recyclage des effluents organiques sur les sols aux flux de COD dans les têtes de bassins versants.

1.1 La zone humide, un réservoir non limité en crue

2006-2009 : Thèse Bruno Morel (ACL 9)

Lieu : ORE Agrhys

Echelle : paysage

Méthodologie : suivi exutoire/solution du sol échelle de la crue

Les crues sont des moments privilégiés pour étudier les sources et les voies de transfert du COD car la majorité des exportations de DOC se font pendant les crues (Grieve, 1984; Boyer *et al.*, 1996, 1997; Hinton *et al.*, 1997) et les variations temporelles des concentrations en DOC au cours de l'évènement permettent d'identifier les sources et les mécanismes de transfert. Pour analyser les transferts de solutés dans la rivière, il faut considérer que la composition chimique résulte d'un mélange d'eaux provenant de compartiments (nappe, eau de pluie, ruissellement) possédant des signatures chimiques contrastées et dont la composition ne varie pas au cours de l'évènement. La méthode EMMA (End Member Mixing Analysis) peut être utilisée si suffisamment de traceurs conservatifs et indépendant sont identifiés. Le COD a été souvent utilisé comme traceurs dans différents contextes ((Hinton *et al.*, 1998), (Inamdar and Mitchell, 2006)).

Au cours de huit évènements de crues durant la période de remontée de la nappe dans le versant l'hiver 2006, la solution du sol dans les horizons de surface d'une zone humide, l'eau

de la nappe de versant, la nappe profonde et l'eau de pluie ont été systématiquement échantillonnés au cours de la crue.

Cette décomposition a permis de quantifier les flux de COD fournis par les quatre compartiments hydrologiques. De 60 à 80% des flux de COD durant la crue sont issus de la zone humide (figure 2).

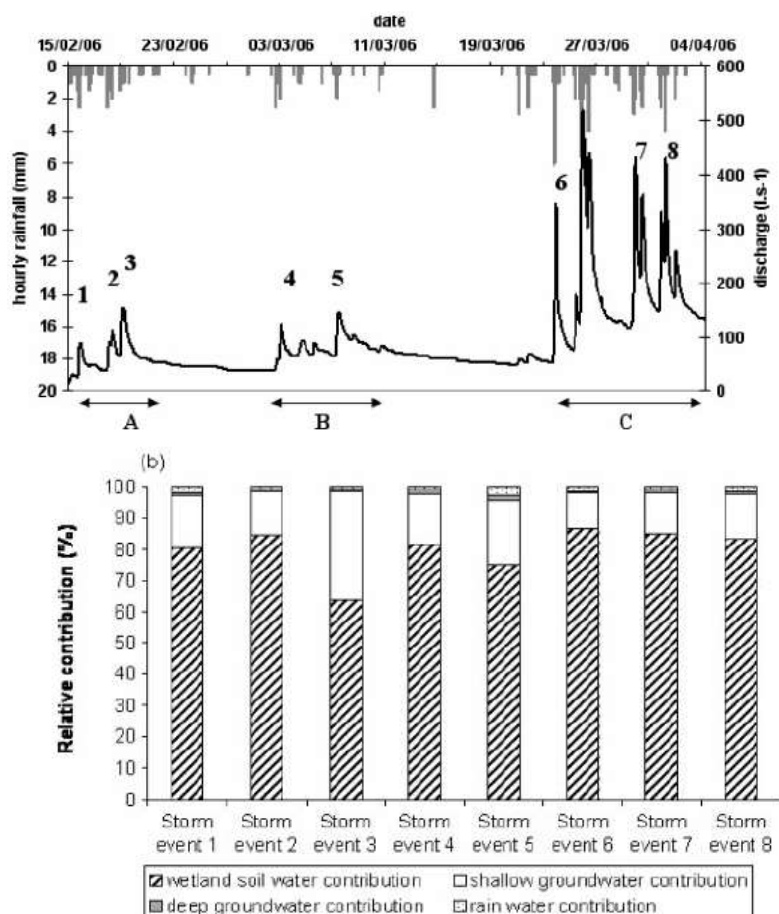


Figure 2: débit et évènements de crues échantillonnés (a) et proportion relative des différents compartiments aux flux de COD sur les 8 crues (b).

Les principaux résultats de cette première étude approfondie sol/rivière confirment que les zones humides de fond de vallée constituent les principales sources de COD durant les crues comme cela a déjà été observé dans différents contextes pédoclimatiques (Boyer et al., 1997, Inamdar and Mitchell, 2006). L'originalité de ce travail est double : de montrer i) le faible impact direct, a priori, des pratiques agricoles sur les transferts de COD, ii) le caractère non limité de la zone humide, principal réservoir de COD dans le paysage. En effet, au cours des crues successives, la concentration dans la solution du sol n'évolue pas. Ce caractère non limité peut être dû au fait que les conditions n'ont pas été assez humides pour épuiser le stock constitué durant la période sèche précédant la reprise des écoulements, ou parce que le stock se reconstitue rapidement entre les crues.

Cependant, cette étude possède plusieurs limites. La solution du sol prélevée dans la zone humide est supposée représentative de toute la superficie des zones humides connectée au cours d'eau. Le COD échantillonné dans la zone humide est supposé effectivement produit dans la zone humide alors qu'il pourrait transiter par les zones humides, interfaces entre les sols cultivés et la rivière. Enfin, le suivi est réalisé dans un agrohydrosystème mais hors de la période d'épandage des effluents qui a lieu à partir de début avril. La question de l'impact direct du recyclage des effluents sur les transferts de COD n'est que partiellement discuté. On a pu montrer qu'à moyen terme, quatre mois après les derniers épandages d'automne, il ne semble pas y avoir de différence entre des BV agricoles et des BV non agricoles. L'extension des zones humides semble être déterminante. Il a paru cependant nécessaire de développer des outils de traçage du COD pour affiner la contribution des effluents aux exportations de COD.

1.2 Fluorescence EEM 3 D : discriminer le COD des effluents de celui du sol

Thèse M. Bilal 2007-2010
Projets GEPMO 2007, TRACE (2007-2009)
Echelle d'étude: horizon conditions contrôlées, placette expérimentale
Méthodologie : incubation de sol, simulation de ruissellement

1.2.1 Evolution temporelle des indices de fluorescence en biodégradation contrôlée

Lorsque les premiers travaux sur le traçage des matières organiques sont évoqués dans notre groupe de travail, j'ai identifié la fluorescence 3D –EEM comme un outil capable de mettre en évidence du COD issu d'effluents qu'ils soient d'origine humaine ou animale. En effet, cet outil était récemment utilisé pour le monitoring de rejets de station d'épuration, pour caractériser des pollutions diffuses agricoles, ou dans les estuaires pour quantifier des apports anthropiques ((Baker, 2002), (Saadi *et al.*, 2006)). J'ai donc monté un dossier de financement pour équiper l'UMR de cet instrument et j'ai suivi une formation dans un workshop international à Birmingham en 2008 ainsi qu'un séminaire avec des spécialistes français à Montpellier en 2009.

Les spectres d'excitation/émission de fluorescence peuvent être analysés, après correction du signal, en caractérisant :

- les intensités de pics caractérisant des MOD plutôt géochimiques considérées comme produites à partir de la matière organique des sols (FL et HL figure 3 pour fulvic et humic like) ou biochimique, riche en tyrosine et tryptophane, acides aminés (TRY),
- en mesurant l'intensité sur des régions ici, la région BIO et la région GEO.

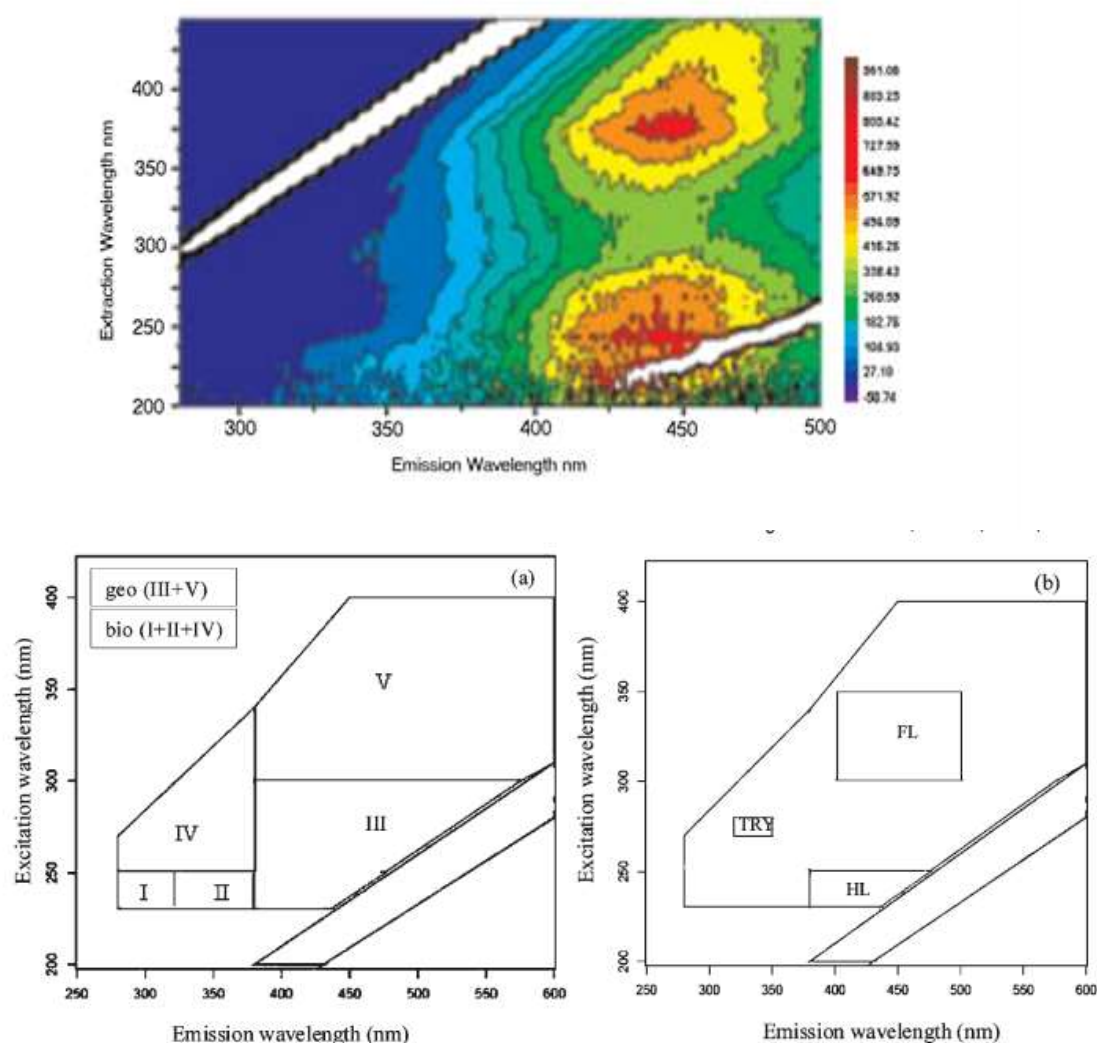


Figure 3 : spectre 3D de fluorescence et indices des régions Bio et Géo (a), et des zones TRY, FL et HL.

Dans la thèse de M. Bilal, nous avons cherché à discriminer le COD issu de la biodégradation de résidus végétaux de celui issu d'effluents porcins et bovins. L'objectif de ce travail était double i) tester une méthode d'analyse de données (CART Classification and regression tree) sur des indices de fluorescence pour discriminer le COD produit par le sol, de celui des effluents d'élevage et de résidus végétaux, ii) étudier la persistance des indices au cours de la biodégradation sur une semaine puis deux mois (période P1 et P2 respectivement sur la figure 4 ((Bilal *et al.*, 2010) [A11])).

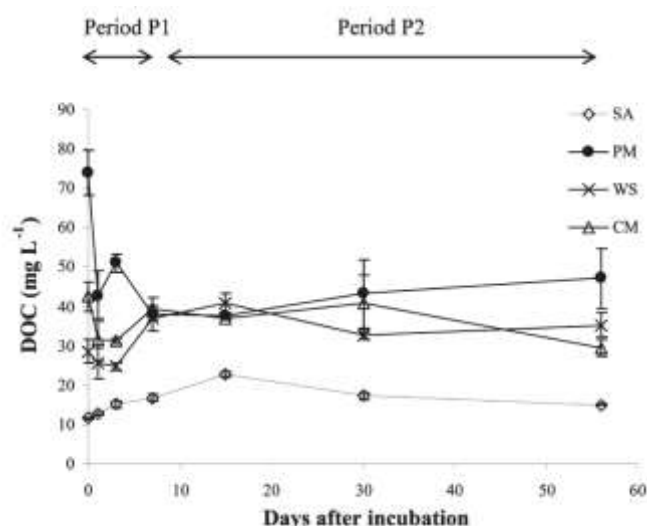


Figure 4 : cinétique du COD lors de l'incubation du sol témoin (SA), avec lisier de porc (PM), paille (WS) et fumier de bovin (CM), P1 (8 jours) est marqué par des variations fortes du COD extrait. (Bilal et al., 2010)

La concentration en COD dans les incubations de sol avec effluents d'élevage ou résidu de paille est plus élevée (entre 30 et 40 mg.l⁻¹ même après deux mois) par rapport au témoin qui reste à 10 mg.l⁻¹.

La proportion de COD avec des caractéristiques microbienne est plus importante avec apport d'effluent et la qualité du COD est modifiée sur toute la durée de l'incubation. La méthode CART permet de trouver les meilleurs prédicteurs/traceurs pour caractériser la matière organique dissoute produite lors de l'apport d'effluents d'élevage ou de résidus de culture sur les sols sur le court terme (P1) et le moyen terme (P2).

Le ratio TRY/HL permet de discriminer le COD du sol de celui des effluents sur le court et le moyen terme avec des succès de prédiction de 90 à 100% respectivement.

1.2.2. Traçage de la contamination des eaux de ruissellement

2008-2010 : projet TRACE

Lieu : région Bretagne

Echelle : parcelle, bassin versant

Méthodologie : simulation de pluie, suivi réseaux bassins versants

[A.12] Gourmelon M., Caprais M.P., Mieszkien S., Marti R., Wery N., Jardé E., Derrien M., Jadas-Hecart A., Communal P.Y., **Jaffrezic A.**, Pourcher A.M. (2010) Development of

microbial and chemical MST tools to identify the origin of the faecal pollution in bathing and shellfish harvesting waters in France. *Water Research*. volume 44, Issue 16, special issue, 4812-4824 DOI: 10.1016/j.watres.2010.07.061

[A.13] **Jaffrezic, A.**, Jardé E., Pourcher A-M, Gourmelon M., Caprais M-P, Bilal M., Derrien M. Marti R. and Mieszkin S. (2011) Microbial and chemical markers : runoff transfer in pig slurry and cattle manure-amended soils, *Journal of Environmental Quality* , 40, 3, 959-968.

Dans l'objectif de développer des outils de traçage des MOD transportées dans les eaux superficielles, j'ai travaillé avec des microbiologistes et des chimistes sur la problématique de la contamination fécale des eaux superficielles en s'intéressant à la fois aux impacts du recyclage sur les sols des effluents animaux mais également des rejets d'eaux usées.

La France produit annuellement 280 millions de tonnes de déjections d'animaux d'élevage, un million de tonnes de matière sèche de boues issues du traitement des eaux usées urbaines et rejette dans le milieu aquatique environ 4 milliards de m³ d'effluents urbains traités. Malgré des efforts importants de traitement et de recyclage, la pollution organique issue des effluents d'élevage et de stations d'épuration conduit à un problème essentiel de santé publique lié à la contamination des zones littorales où s'exercent des activités sensibles telles que la conchyliculture, la baignade, les pêches récréatives et côtières

S'il est possible de déterminer les pollutions localisées liées à un dysfonctionnement des systèmes de traitement, il est beaucoup plus difficile d'identifier les pollutions organiques diffuses qui participent pourtant majoritairement à la dégradation de la qualité des eaux de surface. La problématique des pollutions diffuses est d'autant plus importante que les exigences des nouvelles réglementations européennes pour les eaux conchylicoles et les eaux de baignades vis-à-vis des valeurs limites des indicateurs fécaux sont particulièrement sévères (Directives 2006/113/CE et 2006/7/CE). Cette nouvelle législation exige notamment de constituer des profils de baignade qui nécessite une identification et une hiérarchisation des sources de pollutions. L'amélioration de la qualité des eaux et la hiérarchisation des sources de pollution impliquent de remonter aux sources de pollution ce qui n'était pas réalisable puisqu'il n'existait pas en 2007, de méthodes permettant de différencier l'origine (humaine ou animale) d'une contamination fécale.

Dans ce contexte, l'objectif du projet TRACE a été de développer des techniques de traçage des contaminations fécales afin de proposer un outil opérationnel utilisable pour différencier les sources de pollution, de leur point d'émission jusqu'au milieu récepteur final que constitue l'environnement littoral. Trois approches complémentaires ont été combinées :

- une approche microbiologique, fondée sur l'identification de bactéries et de virus (bactériophages) spécifiques de contaminations fécales par des méthodes culturales et de biologie moléculaire,

- une approche chimique, ciblant des molécules de synthèse spécifiquement d'origine humaine,
- une approche moléculaire et spectrophotométrique, basée sur la caractérisation de la matière organique dissoute et de sa réactivité dans l'environnement.

Suite au développement des marqueurs [A.12], il était nécessaire d'évaluer le transfert de ces marqueurs spécifiques développés et validés en laboratoire, à partir d'eaux de ruissellement à l'échelle de la parcelle. Une simulation de pluie sur des placettes épandues par du lisier porcin et du fumier bovin a été réalisée en partenariat avec la chambre d'agriculture du Morbihan en 2008. L'objectif de l'étude était de discriminer l'origine, porcine ou bovine, d'une contamination fécale et organique des eaux de ruissellement [A.13].

La quantification du COD, de *E. coli* et enterocoque a été associée à la recherche des marqueurs spécifiques. Sur des eaux modérément contaminées, $1 \cdot 10^5$ CFU / 100 mL au maximum de concentration en *E. coli* et Enterocoque, la teneur en COD est multipliée par 10, de 3 à 30 mg/L (Figure 5). Ces chiffres sont en accord avec les ordres de grandeurs mesurés par ailleurs dans les rivières lors des crues en période d'épandage.

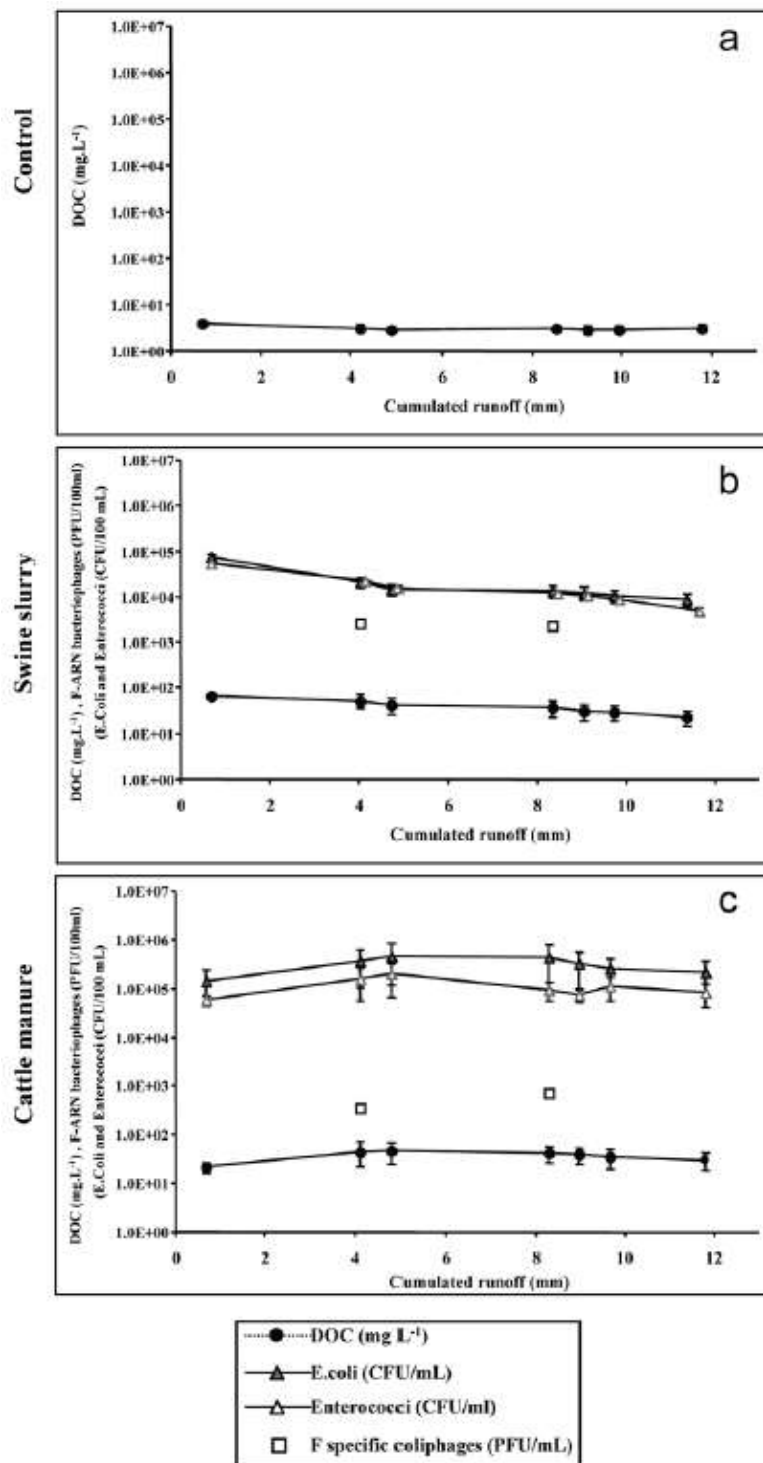


Figure 5 : COD, E coli et entérocoques dans les eaux de ruissellement de la placette témoin (a), placette avec lisier de porc (b), et fumier de bovin (c). (Jaffrézic et al., 2010)

Le rapport, établi à partir des mesures de fluorescence 3D bio/geo, permet de discriminer des eaux de ruissellement générées sur des sols n'ayant pas reçu d'effluents de celles issues de sols ayant reçu des effluents. Par contre, la simple mesure du ratio de fluorescence ne permet pas de discriminer l'origine de la contamination porcine versus bovine. Les autres marqueurs permettent de discriminer cette origine (tableau 1). Les outils ont été ensuite

transposés dans des bassins versants en contexte d'élevage. Je n'ai pas poursuivi la collaboration avec les microbiologistes car la fluorescence ne s'est pas révélée assez performante pour caractériser l'origine des contaminations fécales humaines, porcine, bovine qui était l'objectif initial du projet. Par contre ce projet m'a permis de collaborer avec plusieurs instituts (IRSTEA, IFREMER, CNRS) et de construire un réseau de collaborations.

Tableau 1 : marqueurs de contamination fécale dans les eaux de ruissellement (sur les 10 premiers litres de ruissellement STEP 1, en fin de simulation STEP 2)

Markers	Step 1	Step 2
Fecal Indicators		
<i>Escherichia coli</i> , CFU per 100 mL		
Control	<LQ‡	<LQ
Swine slurry	$2.1 \times 10^4 \pm 5.5 \times 10^3$ §	$1.3 \times 10^4 \pm 3.9 \times 10^3$ a
Cattle manure	$3.6 \times 10^4 \pm 2.6 \times 10^3$ b	$4.3 \times 10^4 \pm 3.4 \times 10^3$ b
Enterococci, CFU per 100 mL		
Control	<LQ	<LQ
Swine slurry	2.2×10^4 a	$1.2 \times 10^4 \pm 1.7 \times 10^3$ a
Cattle manure	$1.6 \times 10^4 \pm 1.1 \times 10^3$ b	$9.1 \times 10^4 \pm 3.8 \times 10^3$ b
Host-specific bacterial markers		
<i>Lactobacillus amylovorus</i> , cells per 100 mL		
Control	nd¶	nd
Swine slurry	$4.8 \times 10^7 \pm 1.2 \times 10^3$ a	$3.5 \times 10^7 \pm 5.3 \times 10^3$ a
Cattle manure	<LQ	<LQ
Pig-2-Bac, copies per 100 mL		
Control	nd	nd
Swine slurry	$1.3 \times 10^4 \pm 3.7 \times 10^3$ a	$7.1 \times 10^3 \pm 1.4 \times 10^3$ a
Cattle manure	<LQ	<LQ
Rum-2-Bac, copies per 100 mL		
Control	nd	nd
Swine slurry	<LQ	<LQ
Cattle manure	$1.2 \times 10^7 \pm 2.7 \times 10^3$ a	$7.1 \times 10^4 \pm 2.3 \times 10^4$ a
Chemical markers		
Cop/(Cop+24ethylcop), %		
Control	nd	nd
Swine slurry	57.9 ± 0.5 a	56.6 ± 0.7 a
Cattle manure	49.0 ± 0.3 b	48.9 ± 0.2 b
Sitostanol/coprostanol		
Control	nd	nd
Swine slurry	0.58 ± 0.01 a	0.61 ± 0.02 a
Cattle manure	1.90 ± 0.11 b	1.95 ± 0.11 b
Bio/geo		
Control	0.11 ± 0.01 a	0.11 ± 0.01 a
Swine slurry	0.30 ± 0.01 b	0.25 ± 0.03 b
Cattle manure	0.27 ± 0.07 b	0.24 ± 0.05 b
GFI#		
Control	1.21 ± 0.04 a	1.19 ± 0.02 a
Swine slurry	1.38 ± 0.03 a	1.35 ± 0.03 a
Cattle manure	1.28 ± 0.11 a	1.22 ± 0.08 a

† Values are mean \pm SE (n = 3).

‡ Limit of quantification.

§ For each parameter, values followed by the same letter are not significantly different (p < 0.05).

¶ Not detected.

Geochemical fluorescence index.

Même si on ne pouvait discriminer la nature de l'effluent responsable de la contamination des eaux par le COD, la fluorescence 3D est apparue pertinente pour discriminer du COD

transféré depuis des sols ayant reçu des épandages de sols, de ceux n'en ayant pas reçu et pouvait donc être testé à l'échelle du BV pour mieux appréhender la contribution de l'activité agricole à la contamination des eaux par le COD.

1.3 Retour dans le bassin versant : la saisonnalité des transferts, un cadre conceptuel pour étudier les transferts de solutés

Entre 2010 et 2012, la thèse de T. Lambert encadrée par G. Gruau et A.C. Pierson-Wickmann à Géosciences Rennes permet d'explorer la contribution des réservoirs localisés dans les zones humides des sols de versants grâce au marquage isotopique. Je n'ai pas co-encadré ces travaux de thèse mais j'ai contribué à l'analyse des données de terrain issues de ce travail et à leur conceptualisation. En parallèle, la thèse de A. Aubert entre 2010 et 2013, permet d'explorer des séries temporelles des concentrations en soluté dans la rivière à partir du suivi haute fréquence réalisé sur l'ORE pendant 10 ans. A partir de ce jeu de données unique, complété par des mesures de la dynamique des solutés dans la zone humide, la nappe et la rivière sur une saison hydrologique, l'ensemble de ces travaux a posé un cadre conceptuel sur les sources contributives des principaux solutés (nitrate, chlorure, sulphate, COD) et a permis d'expliquer la variabilité intra et interannuelle des concentrations dans la rivière.

Ces travaux ont considérablement fait progresser les connaissances sur la spatialisation des sources dans le bassin versant et à relier la dynamique annuelle du COD dans la rivière à une dynamique spatiale de connectivité des sols à la rivière, cette connectivité étant mécaniquement liée à avec la dynamique du toit de nappe qui vient ou non interagir avec les horizons organiques du sol. Ces travaux sont à l'origine de la réflexion sur les facteurs de contrôle variations intra et inter annuelles explicitée dans la partie 2.

1.3.1 Les sols hydromorphes ; deux réservoirs distinct de COD selon la position topographique

1.3.1.1 A l'échelle de la crue hivernale

[A.14] Lambert T., Pierson-Wickmann A.C, Gruau G.Thibault J.N, **Jaffrezic A.** (2011). Carbon isotopes as tracers of dissolved organic carbon sources and water pathways in headwater catchments. Journal of hydrology. Volume: 402 Issue: 3-4 Pages: 228-238 DOI: 10.1016/j.jhydrol.2011.03.014

Lambert et al (2011) met en évidence un gradient isotopique vertical du $\delta^{13}\text{C}$ du COD dans la zone humide qui varie de -29.3 à 5 cm à -27.7 à 40 cm et un gradient latéral versant – zone humide (figure 6).

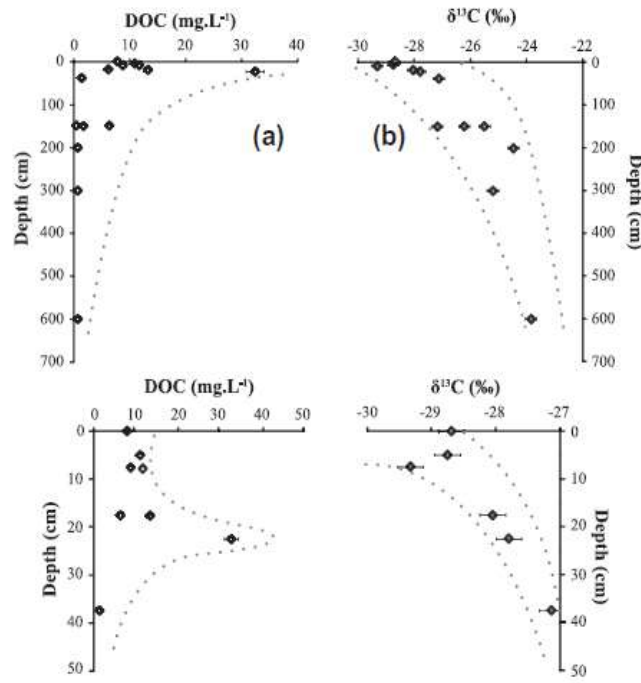


Figure 6 : variations (a) des concentrations en COD et (b) du $\delta^{13}\text{C}$ du COD avec la profondeur des sols pour le versant en haut (prélèvement dans les piezometres) et la zone humide en bas (solution du sol) (Lambert et al., 2011)

Le traçage isotopique permet de :

- quantifier la contribution de la zone humide aux exportations de COD en crue et vient confirmer les travaux de (Morel *et al.*, 2009) qui montraient que 60 à 85% environ du COD est issu de la zone humide.
- préciser que la contribution de l'horizon de surface (0-10 cm) de la zone humide est limitée à la première partie de la crue, ce qui était difficile à mettre en évidence avec la méthode EMMA (figure 7).

Ce réservoir ne s'épuise pas à l'échelle de la crue, ce qui suggère que la zone humide agit comme un réservoir quasi infini qui se connecte à la rivière lors des épisodes de pluie et se déconnecte rapidement, c'est un soluté *transport-controlled* (Sanderman *et al.*, 2009). La crue peut donc être vue comme un processus de transport qui transforme une hétérogénéité spatiale du DOC dans les sols en une variabilité temporelle du DOC dans la rivière.

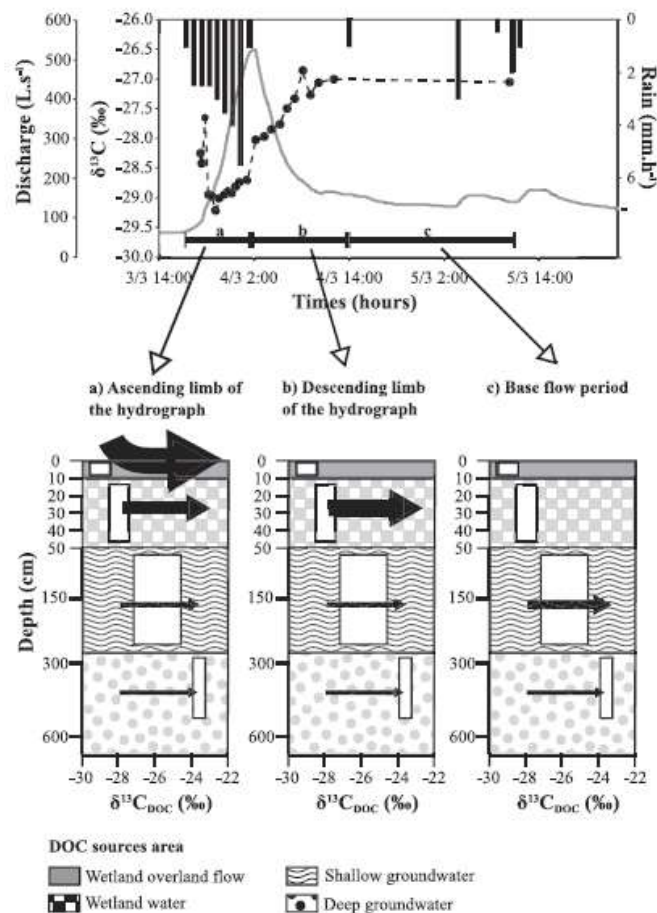


Figure 7 : illustrations des évolutions des sources de COD au cours de la crue du 3 mars 2009 à partir des données $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ mesurées dans le sol et la rivière. La taille des flèches est proportionnelle à la contribution relative des sources au flux total de COD. Les rectangles indiquent la gamme des données isotopiques mesurées dans les quatre réservoirs. (Lambert *et al.*, 2011).

1.3.1.2 A l'échelle de l'année hydrologique

[A.17] Lambert, T.; Pierson-Wickmann, A.C.; Gruau, G.; **Jaffrézic A.**, Petitjean, P.; Thibault, J.N.; Jeanneau, L. 2013. Hydrologically driven seasonal changes in the sources and production mechanisms of dissolved organic carbon in a small lowland catchment. *Water Resources Research*. 49 (9), 5792-5803 DOI: 10.1002/wrcr.20466 (IF 3,79)

[A.18] Lambert, T.; Pierson-Wickmann, A.C.; Gruau, G.; **Jaffrezic, A.**; Petitjean, P.; Thibault, J.N.; Jeanneau, L. 2014. DOC sources and DOC transport pathways in a small headwater catchment as revealed by carbon isotope fluctuation during storm events. *Biogeosciences*. 11 (11), 3043-3056 10.5194/bg-11-3043-2014. (IF 3,7)

L'année hydrologique est divisée en trois hydropériodes A, B et C qui permettent d'analyser les processus de transfert sous l'angle de la connexion des sols à la rivière via la dynamique du toit de la nappe et de son interaction avec les horizons organiques du sol (Figure 8). En

effet, en période A lors de la reprise des écoulements, la zone humide de bas de versant se connecte à la rivière, en période B la nappe remonte progressivement dans le versant et connecte les sols hydromorphes de versants, un peu plus en amont, enfin en période C au printemps, la hauteur de nappe diminue, et seule la zone humide de bas de versant est encore connectée à la rivière.

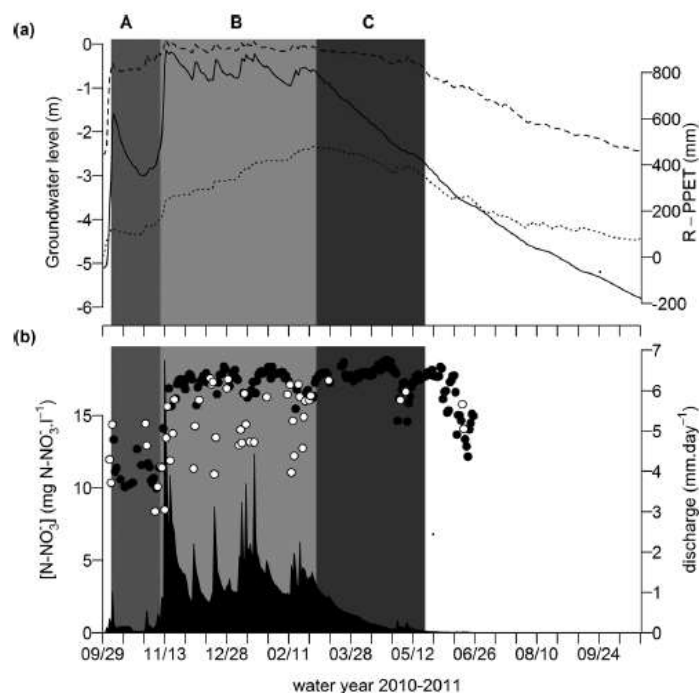


Figure 8 : a) hauteur de nappe dans le versant (ligne continue) et dans la zone humide (trait pointillé). La montée de la nappe dans le versant définit la transition entre la période A et la période B , b) débit et concentration en nitrate en débit de base (cercles noir) ou en crue (cercles blanc) (d'après Humbert et al., 2015)

Cette approche originale a été initiée par les travaux de Molenat *et al.* (2008) pour expliquer la variabilité annuelle de la concentration en nitrate dans la rivière. Les concentrations en nitrates des nappes superficielles dans le versant sont très élevées (parfois supérieures à 100 mg.l⁻¹ de NO₃), traduisant la lixiviation et la recharge annuelle et cumulées sur de nombreuses années des nitrates des sols cultivés à la nappe. Leur connexion à la rivière correspond à des augmentations très fortes de la concentration en nitrate. Le début de la période B peut donc être bien identifié à partir des chroniques annuelles de la concentration en nitrate dans la rivière. La connexion nappe de versant rivière induit une brusque augmentation des nitrates dans la rivière (figure 8). La nappe connecte alors des sols hydromorphes qui possèdent une signature $\delta^{13}\text{C}$ du COD contrastée (figure 9).

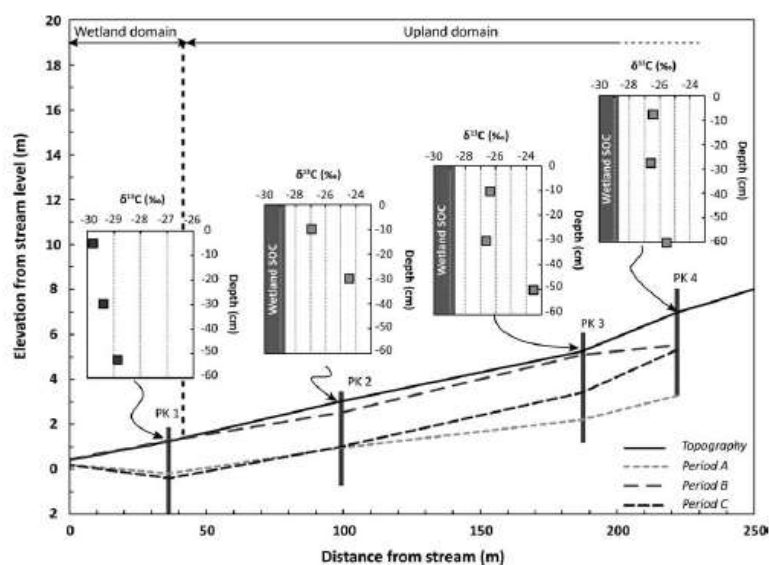


Figure 9 : bloc diagramme montrant les variations saisonnières des hauteurs de nappe moyennes mesurées sur les périodes A, B, et C sur la transect de Kerolland ainsi que les variations spatiales du $\delta^{13}\text{C}$ dans le sol (Lambert et al., 2011, 2013)

A l'échelle de l'année hydrologique, en étudiant la variabilité temporelle du COD et l'isotopie $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ dans la zone humide de bas de versant dans les trois horizons (organominéral 0-10, albique 15-25 et rédoxique 35-40 cm), Lambert *et al.* (2013) montrent la présence d'un carbone qui possède une signature isotopique caractéristique de celle des sols hydromorphes de versant mais qui diminue au cours de l'année hydrologique (figure 10).

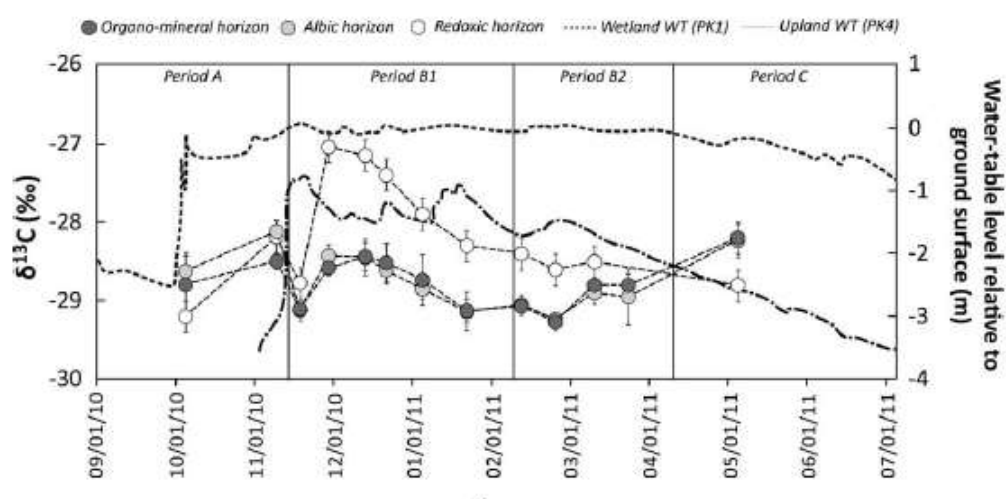


Figure 10 : évolution saisonnière $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ de la solution du sol dans la zone humide. Les niveaux de nappe en PK1 (bas) et PK4, haut de pente sont mesurés chaque heure. Les périodes A, B et C sont délimitées par les traits verticaux (réduction du fer en B2) (Lambert et al., 2013)

La décroissance du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ dans l'horizon rédoxique est associée à de forts gradients hydrauliques et à des mouvements d'eau latéraux rapides depuis le versant jusqu'à la rivière.

Un réservoir localisé dans les sols hydromorphes de versant contribue donc aux exportations de COD à la rivière. Mais ce réservoir semble avoir un caractère limité car la signature isotopique mesurée à 40 cm dans la zone humide diminue au cours du temps. Ce réservoir semble s'épuiser au cours de cette période de remontée de nappe dans le versant.

Le flushing de ce réservoir s'observe également dans la dynamique de la signature isotopique du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ dans la rivière (figure 11).

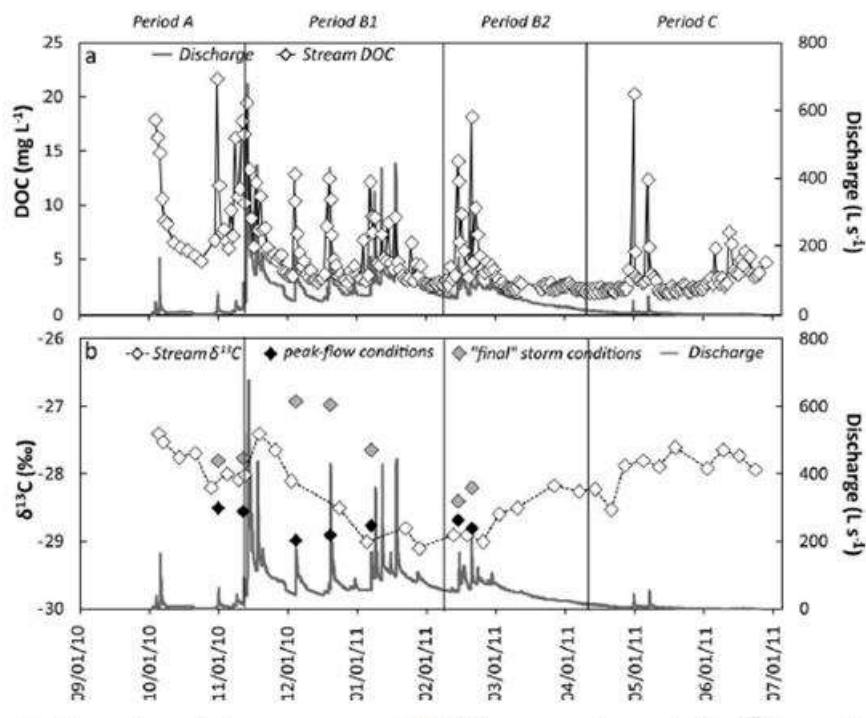


Figure 11 : débit et COD durant l'année hydrologique 2010-2011 (a) et variation temporelle associée du $\delta^{13}\text{C}$ dans la rivière (les marqueurs blancs représentent les conditions de débit de base, les gris les conditions de début de crue, les noirs la fin des événements de crues, le débit horaire est indiqué en b par la ligne grisée). (Lambert et al., 2013)

Au fur et à mesure de l'épuisement du réservoir dans les sols de versant, la rivière reçoit une proportion décroissante de COD possédant une signature isotopique typique du versant. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ de la rivière rejoint celui de la zone humide qui devient alors la principale source en fin d'hiver.

En reproduisant l'étude menée par Morel et al. (2009) sur six événements de crues qui sont les hot moments de transfert du COD et en y adjoignant l'outil isotopique, le réservoir

localisé dans les sols hydromorphes de versant est donc bien caractérisé comme un réservoir limité. En effet, les valeurs $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ sont nettement plus fortes sur les crues 2 à 4 et diminuent au cours du temps comme dans la zone humide (figure 12°).

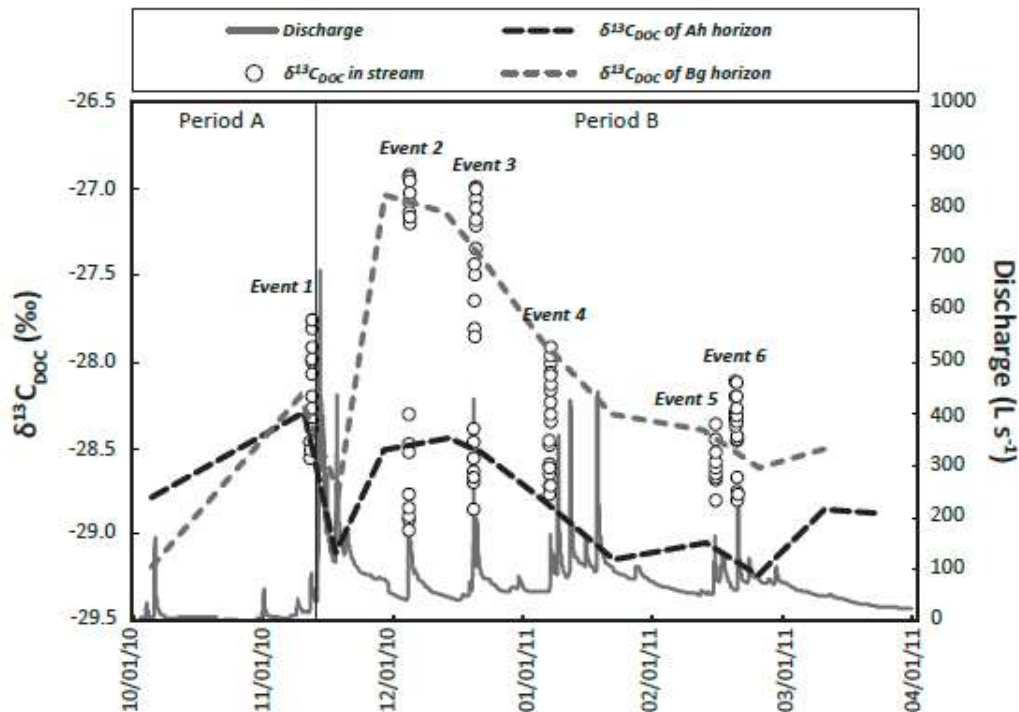


Figure 12 : comparaison entre les données isotopiques du COD en crue et la tendance saisonnière observées dans les eaux du sol prélevées dans la zone humide (Lambert et al., 2014)

Ces travaux ont permis de faire progresser le schéma conceptuel de transfert dans le bassin versant en quantifiant la contribution des réservoirs aux exportations de COD à la rivière. Plus de 80% du COD est exporté en hiver et à une origine allochtone.

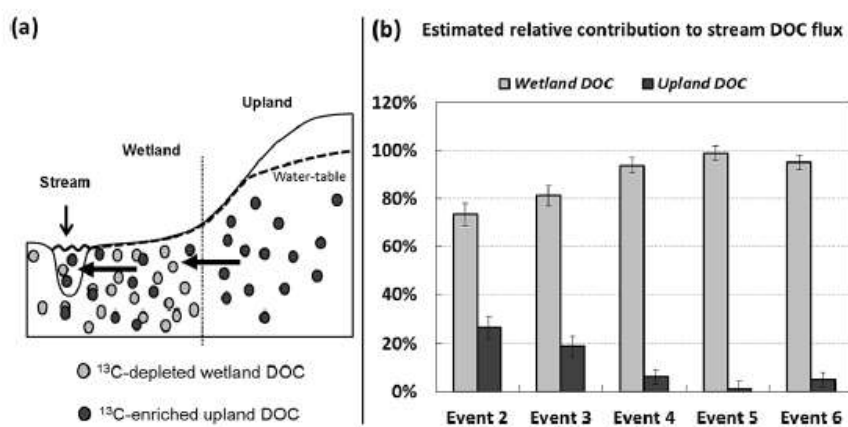


Figure 13 : le traçage isotopique ^{13}C est un bon outil pour différencier les sources de COD du versant de celle des zones humides (a) et permet d'estimer les contributions relatives de chacun des eux réservoirs aux flux exportés par la rivière (Lambert et al., 2014).

La contribution des sols hydromorphes de versant diminue au cours de la période B de 30% à moins de 10%. La zone humide est bien confirmée comme un réservoir illimité.

Le caractère illimité de la zone humide est bien caractérisé par le suivi in situ de l'évolution temporelle des concentrations. Par contre, le caractère limité du réservoir localisé dans le versant n'est pas vérifié expérimentalement.

Ces sols hydromorphes de versant sont des sols cultivés qui reçoivent des effluents d'élevage et des produits de synthèse. Même si ce réservoir a un caractère limité, il peut avoir un impact majeur sur le co-transport de polluants associés et principalement apportés sur ces sols plutôt que sur ceux des zones humides naturelles.

Les travaux de T. Lambert ont contribué à expliquer la variabilité temporelle du COD dans la rivière par une variabilité spatiale de connectivité des sources de COD dans le bassin versant. *Ces travaux pouvaient être prolongés en vérifiant la généricité du caractère illimité des zones humides sur tout le bassin et en mesurant in situ le caractère limité du réservoir de versant.* Ces objectifs ont été poursuivis dans le cadre de la thèse de G. Humbert que j'ai co-encadré avec Patrick Durand et Gérard Gruau de 2012 à 2015.

1.3.2 Analyse temporelle de chroniques multi solutés : schéma conceptuel de fonctionnement du bassin versant

[A.16] Aubert, A.H.; Gascuel-Oudou, C.; Gruau, G.; Akkal, N.; Faucheux, M.; Fauvel, Y.; Grimaldi, C.; Hamon, Y.; **Jaffrézic, A.**; Lecoq-Boutnik, M.; Molénat, J.; Petitjean, P.; Ruiz, L.; Merot, P. 2013. Solute transport dynamics in small, shallow groundwater-dominated agricultural catchments: insights from a high-frequency, multisolute 10 yr-long monitoring study. *Hydrology and Earth System Sciences*. 17 (4), 1379-1391 10.5194/hess-17-1379-2013. (IF 3,99)

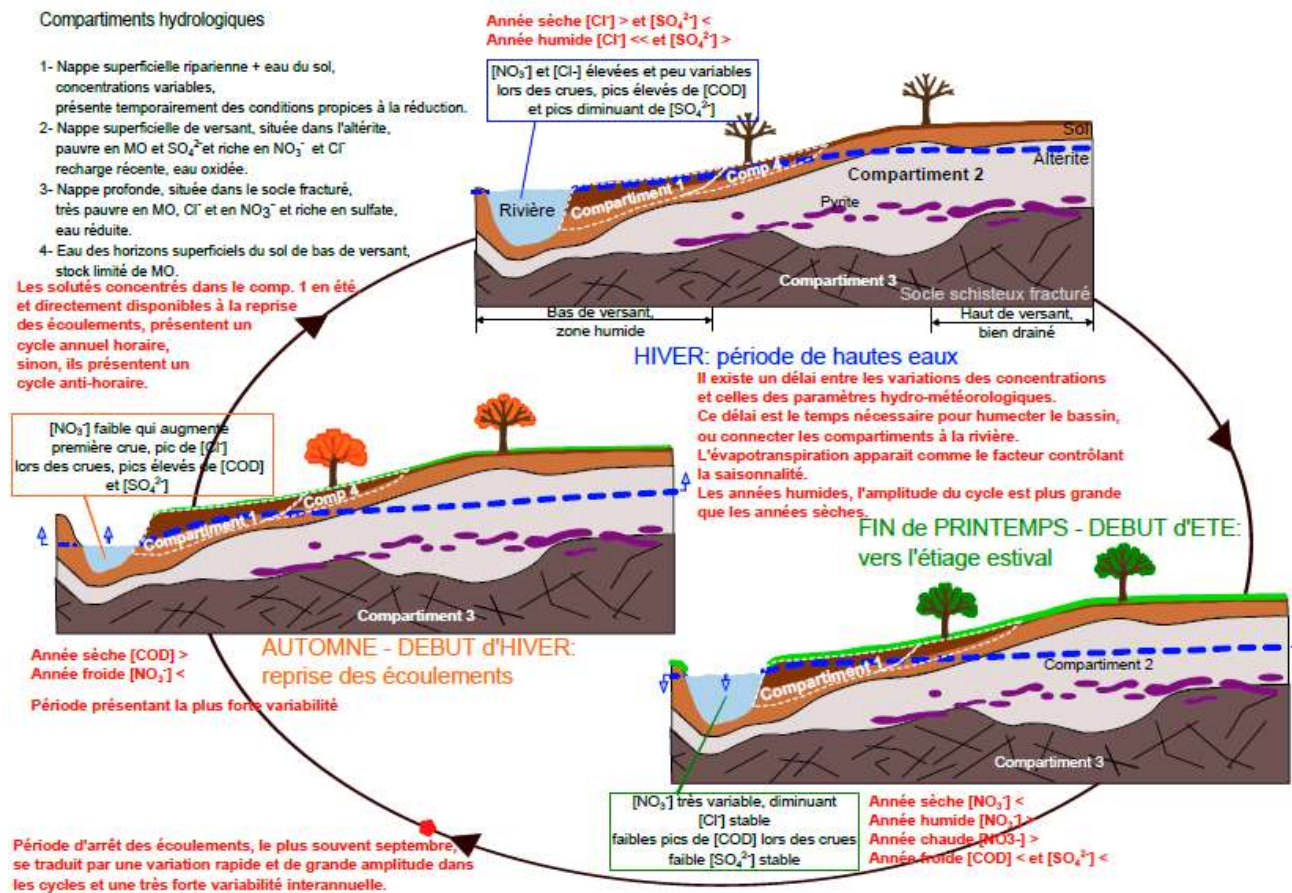
Les signatures hydro-chimiques de la rivière l'ORE Agrhys , agrohydrosystème hydrologiquement contrôlé par la dynamique de la nappe superficielle, obtenues sur 10 ans , associé à la mesure dans les principaux compartiments hydrologiques (rivière, nappe profonde, superficielle et zone humide) ont été étudiées dans la thèse de A. Aubert pour proposer un modèle conceptuel générique de la signature de la qualité de l'eau.

Solutes	nitrate	chloride	sulphate	DIC	DOC
Dominant source of solutes (1)	Anthropogenic inputs create internal catchment excess		Biogeochemical processes create internal patches of production within the catchment		
Dominant spatial source (2)	Upland GW		Deep down-slope GW		Wetland GW
Spatial distribution of GW concentrations (3)	Upland >> Wetland > Deep down-slope	Upland ~ Wetland > Deep down-slope	Deep down-slope >> Upland ~ Wetland	Deep down-slope >> Upland	Wetland >> Upland ~ Deep down-slope
Timing of concentration increase (4)	Seasonal	Seasonal + 1st flood		Seasonal + floods	
Summary graph					
Stocking period	Many years (past accumulation)		Summer (seasonal production)	Inter-flood periods (Continuous production)	
Transport-limited process	Limited by upland GW / stream connectivity i.e. hillslope GW gradient		Limited by wetland GW / stream connectivity i.e. GW variations in soils		
	a)	b)	c)	d)	e)

Tableau 2: classification générique des motifs temporels des éléments et de leur déterminants. Les lignes noires représentent la concentration intercrue dans la rivière, les lignes bleu la réaction de la concentration durant les crues (Aubert *et al.*, 2013b).

Ce tableau 2 synthétise pour les solutés nitrate, chlorure, sulphate, CID et COD les principales caractéristiques d'allocation spatiale (nappe superficielle, profonde, zone humide), les descriptions des évolutions saisonnières en crue et hors crues, les temps de stockage dans le bassin versant et les processus limitant leur transfert à la rivière. Ces caractéristiques sont représentées sous forme de schéma conceptuel des principaux compartiments distribués dans le paysage contribuant aux transferts des solutés dans la rivière (figure 14).

Figure 14: schéma conceptuel des compartiments qui contrôlent les concentrations en nitrate, phosphate et COD de la rivière sur un BV à nappe superficielle (Aubert *et al.*, 2013a)



1.4 Impact des pratiques agricoles, de la topographie et du climat sur les transferts de COD

2012-2016 : Thèse G. Humbert, collaboration Université Delaware, USA, Prof S. Inamdar, T. Parr.

Lieu : ORE Agrhys

Echelle : paysage, trois transects.

Méthodologie : suivi exutoire/solution du sol haute fréquence

1.4.1 Pratiques agricoles et hydrologie contrôlent la qualité des MOD dans les sols et la rivière

[A.22] Humbert G., Parr T., Jeanneau L., Dupas R., Inamdar S., Viaud V., Akkal N., Gruau G., Pierson-Wickmann A-C., Denis M., Durand P., **Jaffrezic A.** Agricultural practices and hydrologic conditions shape the temporal pattern of soil and stream water dissolved organic matter *Agriculture, Ecosystems and Environment*, en révision.(IF 4,23)

Les pratiques agricoles peuvent avoir un effet direct par le transfert de COD issu directement des effluents épandus sur les sols ou indirect via l'exportation de COD issu de parcelles cultivées ou le stock de matière organique du sol peut être modifié en quantité et en qualité par de multiples techniques culturales ayant des effets à court terme (chaulage et fertilisation) ou à long terme (apport de matières organiques ayant un rôle d'amendement et de stabilisation du carbone organique).

La contribution des sols hydromorphes cultivés aux exportations de COD à la rivière, même si elle paraît limitée dans le temps et dans l'espace est importante à préciser car ces surfaces sont un lieu d'apports et de biotransformations de polluants potentiels (métalliques et organiques) via les effluents d'élevage. Mis en évidence sur une année hydrologique dans la thèse de T. Lambert, il était important d'aller mesurer in situ la dynamique du COD dans ces sols soumis à des engorgements moins fréquents que dans les zones basses du paysage. Les effets combinés des impacts des pratiques agricoles sur les sources de MOD et des variations saisonnières de la connexion de ces sources à la rivière ont été peu étudiés.

Nos objectifs ont donc été:

- de mieux préciser les impacts de l'activité agricole sur les flux de carbone dissous en précisant les processus majeurs régulant la quantité et la qualité du COD selon un gradient d'hydromorphie des sols et en les analysant selon les saisons hydrologique déterminant les connexions versant rivière ;

- d'étudier la diversité des occupations du sol des zones humides (boisement, enherbement, culture) sur la qualité du COD ;
- de tracer le COD issu des effluents d'élevage.

Deux transects zone humide – versant équipés de piezomètres mesurant automatiquement les niveaux de nappe toutes les quinze minutes (K1, K2, K3 et G2, G3 sur la figure 15) et la zone humide étudiée dans la thèse de T. Lambert (point M sur la figure 15) sont instrumentées pour collecter l'eau du sol sur un mètre de profondeur dans les principaux horizons de sol hydromorphes. Ce plan d'échantillonnage définit ainsi trois types d'occupation du sol les zones humides cultivées (K3), boisées (K1 et M) et enherbées (G).

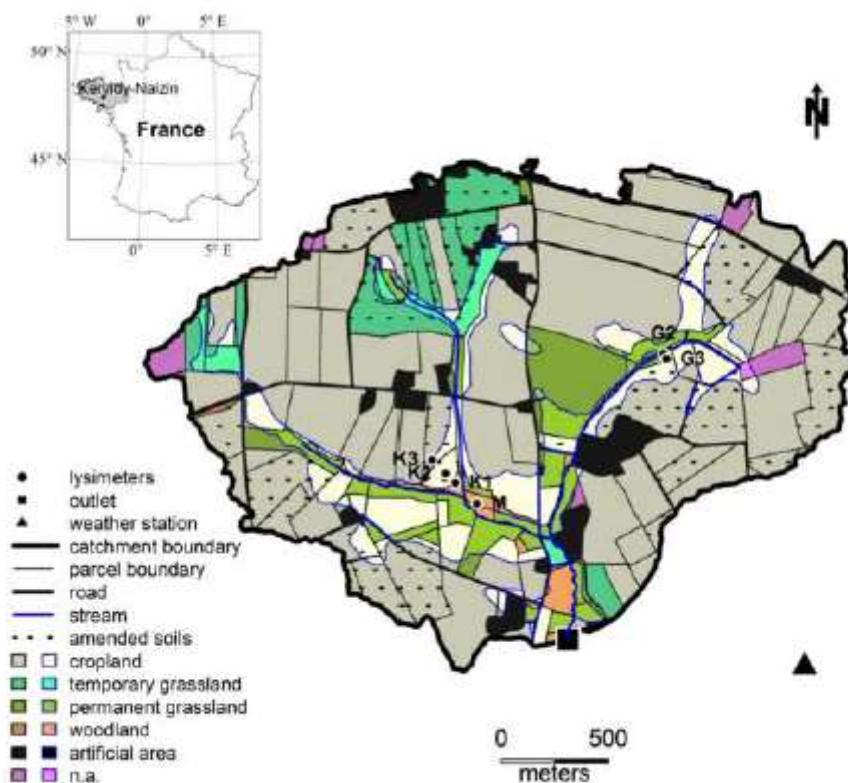


Figure 15 : localisation des prélèvements de solution du sol dans les trois zones humides (K1, K3, M, G2 et G3).

La fluorescence 3D est réalisée sur les échantillons d'eaux de sol et de rivière pour permettre de montrer des effets directs ou indirects de l'épandage des effluents sur la qualité du COD transféré à la rivière en utilisant les traceurs proposés en partie 1.2 mais également en utilisant la méthode PARAFAC qui permet de proposer des composés modèles (protein-like, humic like, ...). Ces résultats sont issus d'une collaboration avec le professeur S. Inamdar, de l'Université du Delaware, USA que j'ai contacté en octobre 2014. Cette équipe menait des travaux similaires aux nôtres, sur des bassins versants expérimentaux (site du réseau Critical Zone Observatory) mais forestiers. Nous avons obtenu une bourse de mobilité pour G.

Humbert qui a traité les données de fluorescence avec T. Parr spécialiste de PARAFAC en post doc dans cette équipe. Avec Laurent Jeanneau, chercheur à Géosciences Rennes, nous avons visité leur site expérimental en mars 2015 et développé des collaborations. Prof S Inamdar est venu à Rennes en juillet 2015 et des articles sont en préparation.

Cette collaboration a permis d'utiliser la méthode PARAFAC pour l'analyse du jeu de données de fluorescence sur les solutions du sol et de rivière durant une année hydrologique. Les composantes de PARAFAC sont listées dans le tableau 3.

Tableau 3: description et comparaison avec la bibliographie des cinq composantes PARAFAC. Les composantes similaires décrites dans d'autres études et reportées dans ce tableau présentent un coefficient de tucker >0.95 avec celle de notre étude (comPARAFAC R package, Parr et al., 2014).

This study	Ex max 1° (2°), Em max (nm)	Description from previous studies	Similar components
KN1	<250 (335), 444	Terrestrially-derived ^a . Probable mixture of plant-derived and microbial-derived materials ^{b,c} . Characteristic of agricultural watersheds ^{d,e} . Photodegraded ^a . Microbially degraded and flocculated ^{f,g} .	C2 ^a , C3 ^d , C4 ^e , C3 ^f , C _z ^g
KN2	<250 (385), 498	Plant-derived ^b . Positively correlated to % aromatics and to % lignin, and negatively correlated to % phenol ^{b,h} . Characteristic of agricultural and wetland watersheds ^{d,e} . Decrease in abundance from surficial watershed sources to groundwater DOM sources ⁱ . In-stream heterotrophic uptake ^j . Susceptible to photodegradation ^{a,e} .	C3 ^a , SQ1 ^b , C2 ^d , C2 ^e , C1 ^f , AK3 ^h , FH3 ⁱ , C1 ^j , C6 ^k
KN3	255 (280), 494	Bacterial or algal origin ^b . Allochthonous ^{k,e} . Characteristic of forested watershed ^e . Relatively less susceptible to photodegradation than KN2 ^e .	C6 ^b , C1 ^e , C2 ^k
KN4	<250 (325), 390	Probable mixture of plant-derived and microbially derived materials ^{b,c} . Characteristic of agricultural watersheds ^d . Characteristic of wastewater ^a .	C6 ^d , C6 ^e , C _M ^e , FH2 ⁱ
KN5	275, 316	Tryptophan-like component ^{b,h,i} . Tyrosine-like component ^h . Mixtures of protein-like compounds containing N and P ^h . Compounds associated with bacterial biomass ^l . Increase in abundance from surficial watershed sources to groundwater DOM sources ⁱ . Preferentially biodegraded ^{h,i} .	Tryptophan-like ^b , AK9 ^h , AK10 ^h , FH5 ⁱ , C3 ^j , C4 ^l

^aMassicotte and Frenette (2011); ^bCory and McKnight (2005) (SQ: reduced quinone-like component); ^cMcGarry and Baker (2000); ^dGraeber et al. (2012); ^eStedmon and Markager (2005); ^fWilliams et al. (2010); ^gKothawala et al. (2012) (C_c: component similar to peak C; C_M: component similar to peak M); ^hFellman et al. (2009) (AK: component from the Alaskan model); ⁱSingh et al. (2013) (FH: component from the Fair Hill watershed model); ^jLutz et al. (2012); ^kLapierre and Frenette (2009); ^lCory and Kaplan (2012)

La concentration en COD de la solution du sol de la zone humide cultivée est plus faible comparée à celle des zones humides non cultivées et sa composition est marquée par une proportion plus abondante de composés dérivés de l'activité microbienne.

L'analyse en composante principale du jeu de variables spectrométriques obtenues sur les échantillons de rivière et les trois zones humides collectés en 2013-2014 montre i) qu'en période A (Figure 16b,c) , l'eau de la rivière a une composition très proche de celle de la solution du sol de la zone humide boisée, seul réservoir connecté à la rivière car c'est le plus proche de la rivière.

En période B, par contre, la composition de la rivière évolue au cours du temps se rapprochant de celle de l'eau collectée dans les sols de versant en début de période B lorsque la nappe connecte ces sols à la rivière. Puis la composition du COD de la rivière redevient similaire à celui des zones humides (figure 16 d, e).

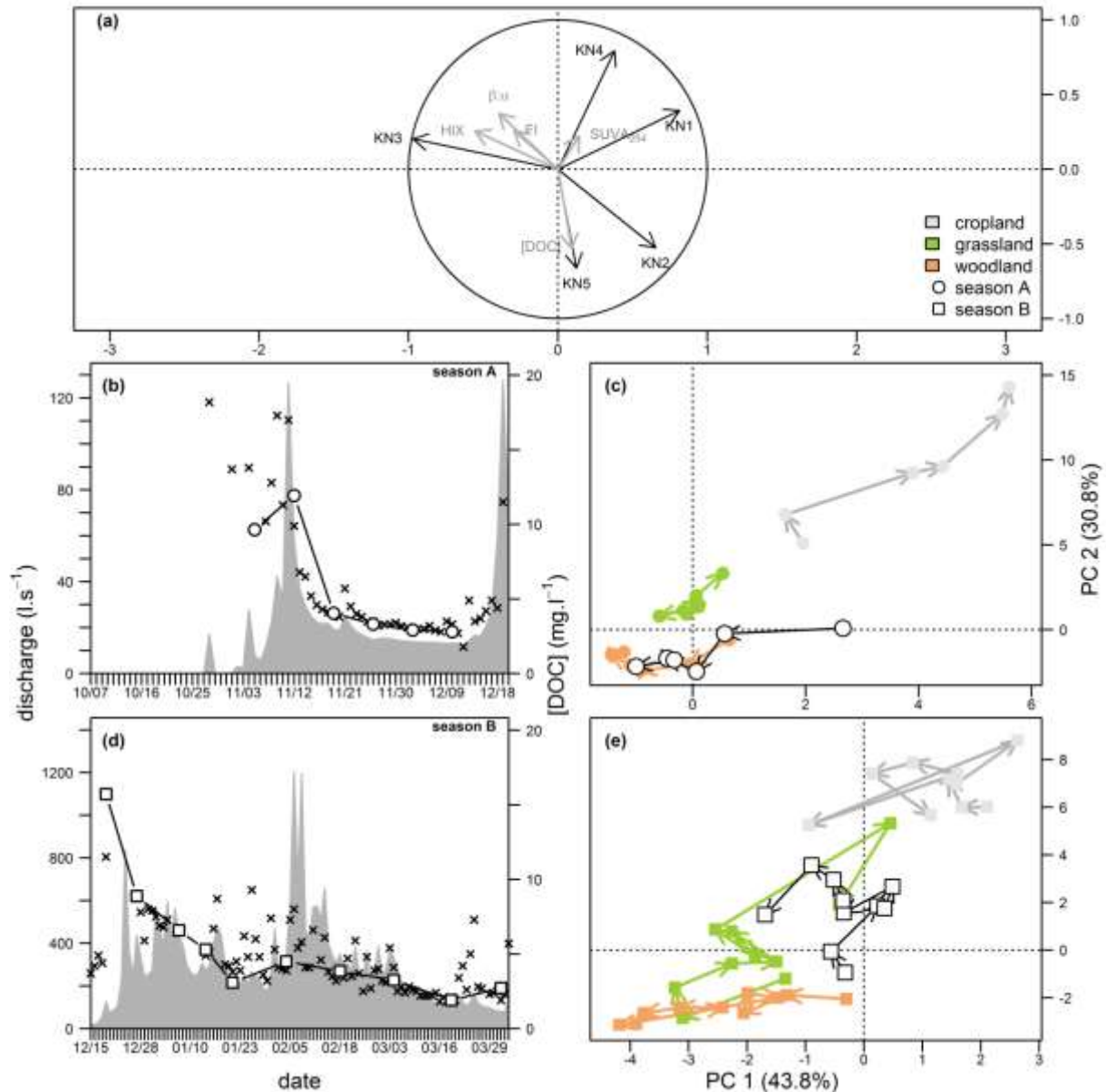


Figure 16 : Analyse en composante principale de la composition des matières organiques fluorescentes de la rivière (cercle en période A ©, et carrés transparents en période B e) et des solutions du sol des zones humides agricoles, enherbée et boisée. Le débit et la concentration en COD sont présentés en b) et d).(Humbert et al.,soumis)

En période d'épandage, en période C, les signatures de fluorescences évoluent fortement en périodes de crues (figure 17 e et g).

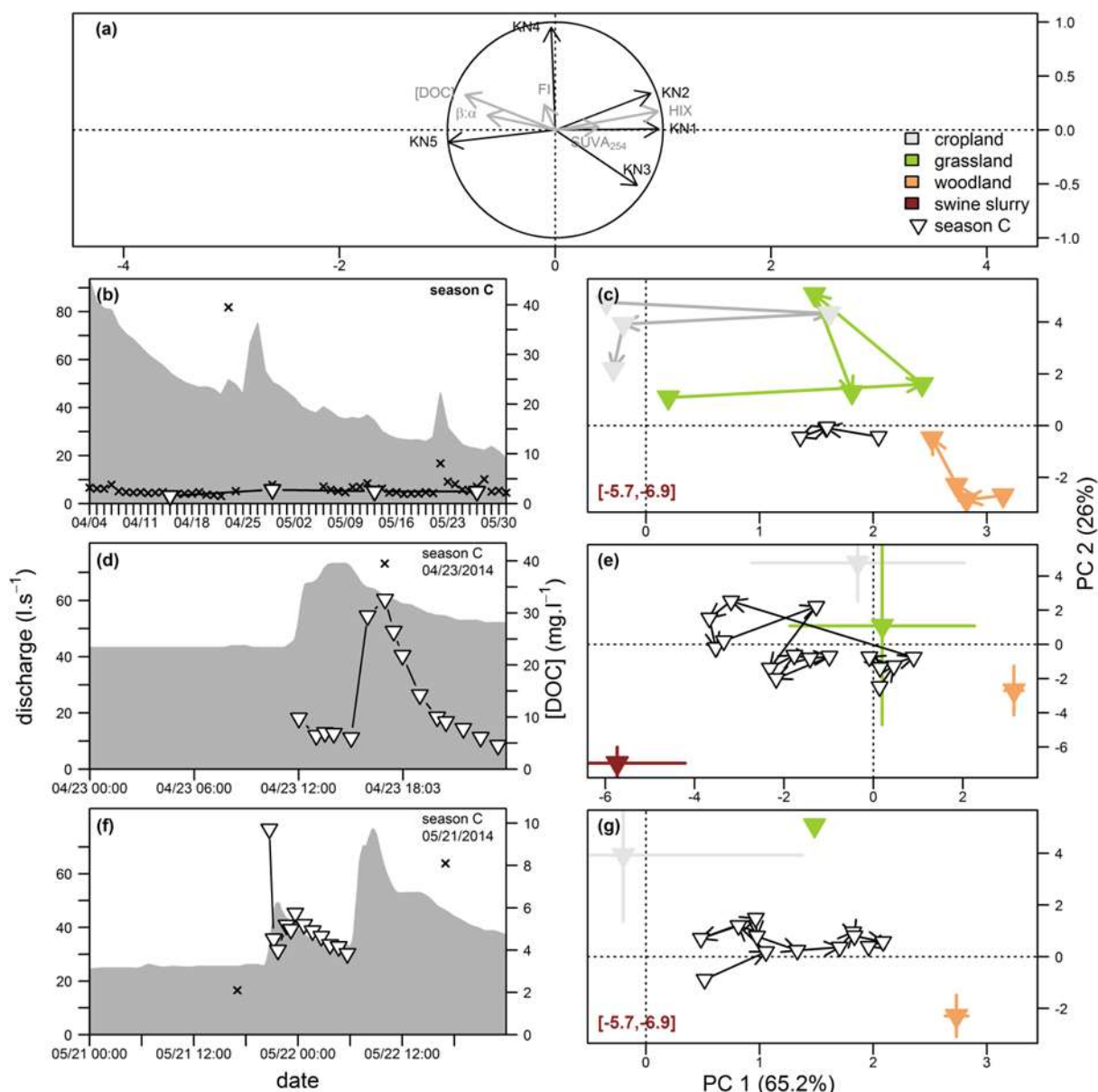


Figure 17 : Analyse en composante principale de la composition de la rivière en période C. les zones humides et le lisier de porcs sont représentés en période hors crue c) et dans deux crues après épandages e) et g).

Une forte intensité de fluorescence de la composante KN5, microbienne et proche de l'indicateur TRY sont mesurées sur des échantillons de rivière en crue pendant la saison C période d'épandage, après de fortes pluies (figure 17). Les indicateurs développés dans les travaux antérieurs (Bilal et al., 2010) et Jaffrezic *et al.* (2011) sont opérationnels et permettent de tracer la MOD issue des effluents de celle des sols. Ces résultats sont en accord avec les trois études réalisées sur l'impact des effluents d'élevage sur les transferts de COD (Baker, 2002; Naden *et al.*, 2010; Singh *et al.*, 2014) : les transferts se font en crue avec de fortes pluies générant du ruissellement (ici 21 mm) sur des surfaces récemment

épandues. Après un mois, la composition du COD est à nouveau proche de celui des sols de la zone humide.

- L'apport des effluents d'élevage sur les sols a donc un effet direct mais limité aux périodes de crues en période d'épandage sur les exportations de COD aux exutoires des rivières,
- La très grande majorité (environ 80%) des flux de COD a lieu en période B, en hiver. Une partie de ce flux provient du réservoir de versant qui se connecte à la rivière via la nappe.

1.4.2 Le caractère limité du réservoir de versant

Humbert G., Jaffrézic A., Jeanneau L., Durand P., Petitjean P., Gruau G. Topographic control of DOC sources and transfer in an agricultural headwater catchment. *En prep 2017*

Les quatre hots spots de production du COD étudié sur l'ORE ont été choisis pour vérifier le caractère limité du réservoir de versant (profil K3), et le caractère illimité du réservoir situé proche de la rivière, dans les parties basses du paysage (ici K1, M, G2 et G3). Ces zones humides se différencient par leur position dans le paysage mais également par la topographie des parcelles situées en amont qui contrôle la hauteur de nappe dans les horizons organominéraux, et le gradient hydraulique au cours de la saison B.

Les sites peuvent être classés d'après le critère pente amont dans l'ordre site M < Site K1 (transect Kerrolland figure 18) < Site G2 et G3 (transect Gueriniec fig. 18)

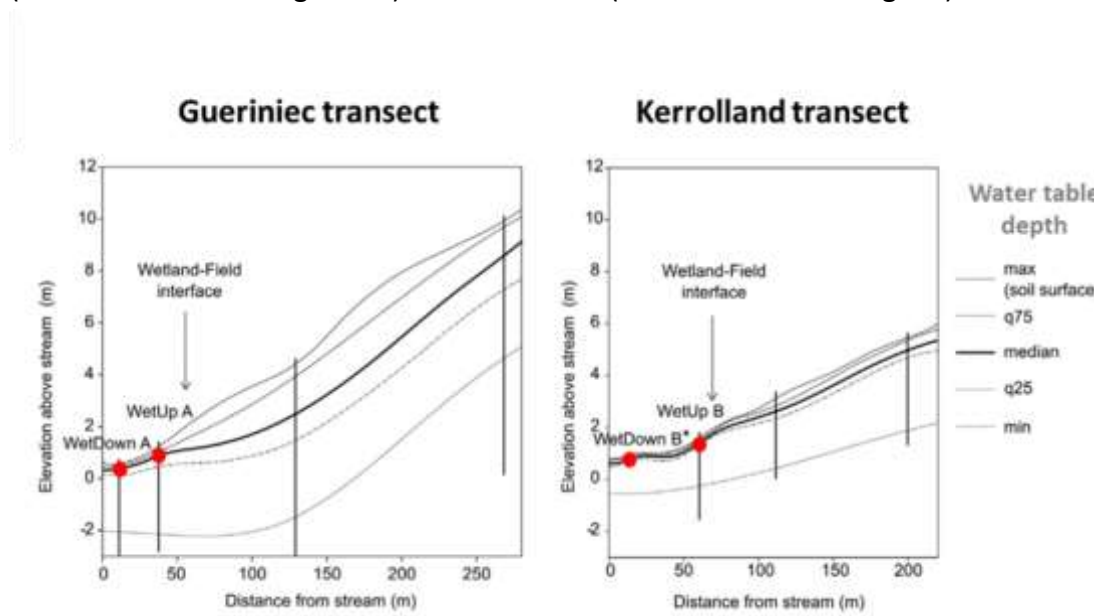


Figure 18: topographie des transects piézométriques de Gueriniec et Kerrolland et profondeur de la nappe (min, max, médiane) mesurée sur 10 ans.

Sur l'année 2013-2014, caractérisée par une très forte lame drainante (560 mm pour une moyenne de 261 mm pour la période 2001-2013), la diminution des concentrations est plus importante sur K1 et K3, moins nette sur G2 et G3 (ZH enherbée) et pas du tout sur la zone humide boisée (M) (figure 19).

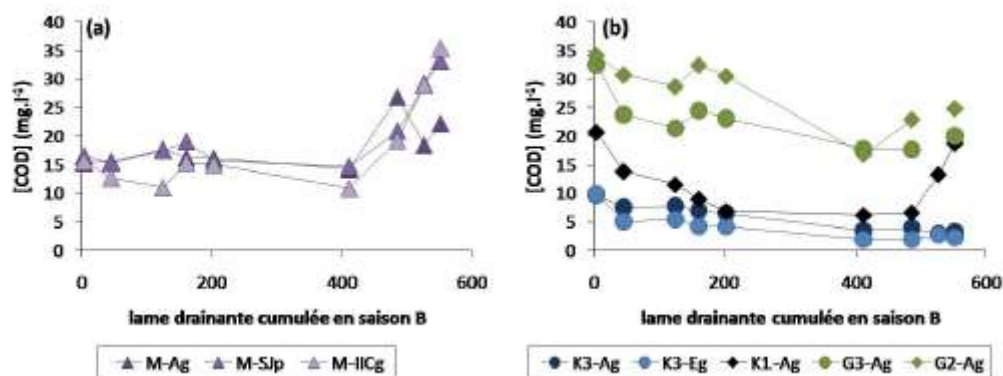


Figure 19 : concentration du COD mesurée dans la zone humide boisée (Mercy) (a), les horizons organominéraux (b), des ZH enherbées (G3, G2) et cultivée (K3) représentées en fonction de la lame drainante en saison B en 2013-2014.

Pour une année très humide, les dynamiques du COD dans les horizons des trois zones humides sont contrastées :

- le réservoir de versant cultivé est bien un réservoir limité. Le réservoir des sols hydromorphes de versant (K3) s'épuise et les concentrations en fin de saison B sont très faibles (<2 mg/l),
- dans les zones humides ripariennes, il n'y a pas de diminution (a), ou des variations plus tamponnées (b, K1, G3 et G2). La concentration en COD est supérieure à 10 mg/l sur l'ensemble du profil de sol (80 cm de profondeur pour le site du Mercy). Les augmentations en fin de saison B sont dues à la dissolution réductrice des oxyhydroxydes de fer et la désorption des MOD ((Grybos *et al.*, 2009) lorsque les niveaux de nappe redescendent.

La diminution des concentrations dans le réservoir de versant (K3 sur la figure 20) est contrôlée par la lame drainante. La concentration ne descend pas sous la valeur de 4 mg/l en 2014-2015 (année moyenne) alors qu'elle diminue à 2 mg/l pour 2013-2014, une année très humide. Dans les parties basses du paysage (figure 20 c, e, g), les concentrations diminuent en début de période de saturation des sols mais restent stables au cours de la période B.

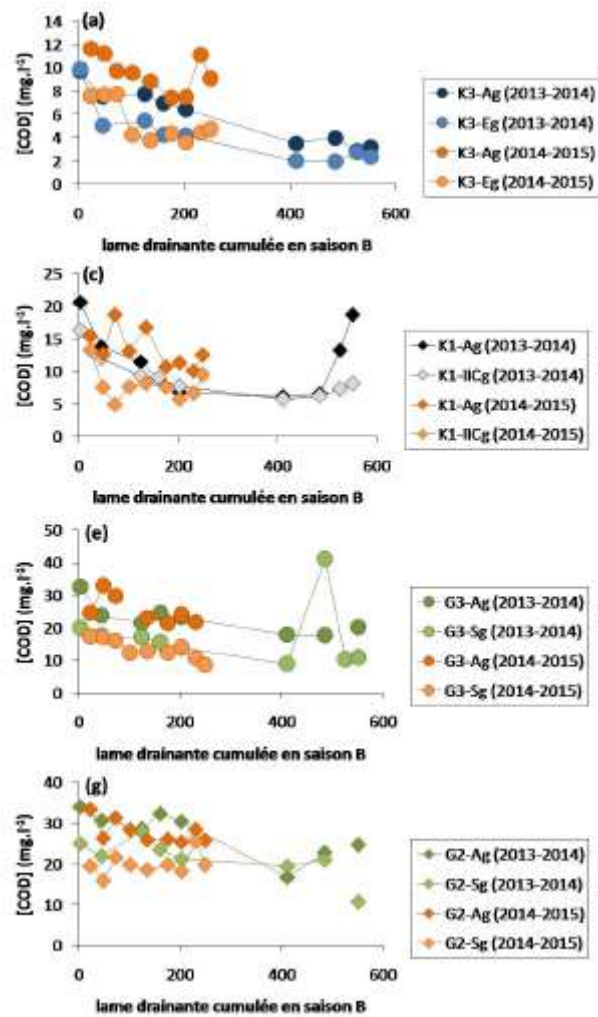


Figure 20 : évolution des concentrations du COD dans le réservoir de versant (zone humide cultivée) en a), dans les zones humides localisées dans les parties basses du paysage proche de la rivière boisées c), et enherbées (e et g) pour la période B 2013-2014 et 2014-2015.

Synthèse sur les sources de COD dans le Bassin de Kervidy Naizin

La variabilité intra-annuelle du COD sur le BV de Kervidy-Naizin peut être expliquée par la variation du toit de la nappe superficielle, en relation avec deux réservoirs de COD, l'un situé dans les zones humides proches de la rivière dans les parties basses du paysage, prairies permanentes ou zones boisées, et l'autre dans les sols hydromorphes localisés dans les bas de versants cultivés. Les variations saisonnières du toit de la nappe observées au cours de l'année hydrologique et les facteurs explicatifs sont résumés :

En période A, la zone humide est reconnectée à la rivière lorsque la nappe remonte vers la surface du sol. Le COD transféré à la rivière dérive principalement de l'activité microbienne des sols et notamment d'une accumulation de composés durant la désaturation. Les concentrations très élevées à la reprise des écoulements diminuent rapidement.

En période B, la nappe connecte un deuxième réservoir localisé dans le versant. Des transferts latéraux rapides se mettent en place et la concentration en COD du sol diminue d'autant plus vite que le gradient hydraulique est fort. Les exportations de COD ont lieu pendant les crues et les maxima mesurés au cours des crues diminuent au cours de la saison B. En période hors crue, la rivière est alimentée par les écoulements de la nappe de versant qui traversent la zone humide et contrôlent la concentration dans la rivière.

Les zones contributrices sont donc les zones humides et les sols dans lesquels la nappe affleure à faible profondeur. Les sols présentant une hydromorphie à moins de 80 cm doivent donc être considérés comme des sources de COD. Les transferts sont essentiellement latéraux et seront accélérés par des horizons profonds plus argileux limitant les écoulements verticaux et des gradients hydrauliques forts. Ces sols souvent cultivés, constituent le réservoir au caractère limité, alors que la zone humide a un caractère illimité.

Les exportations de carbone organique dissous varient entre 7 et 38 t C.an⁻¹ entre 2001 et 2015. Les exportations de C sous forme inorganique sont du même ordre de grandeur. Les entrées via les apports d'effluents ou le recyclage sur les sols des résidus de culture sont d'environ 2000 tC.an⁻¹. (Humbert, 2015) (Figure 21 a).

Mes travaux de recherche sur les sources de COD dans un agrohédrosystème en contexte d'élevage intensif, en collaboration avec de nombreuses équipes, m'ont amené à considérer que les principales zones contributrices sont les sols hydromorphes. Sur le Bassin de Kervidy-Naizin, Les flux de COD dans la rivière varient beaucoup d'une année sur l'autre alors que les concentrations moyennes sont relativement stables (figure 21 b et c). Les causes de cette variabilité temporelle et les facteurs de contrôle sont abordés dans la partie 2.

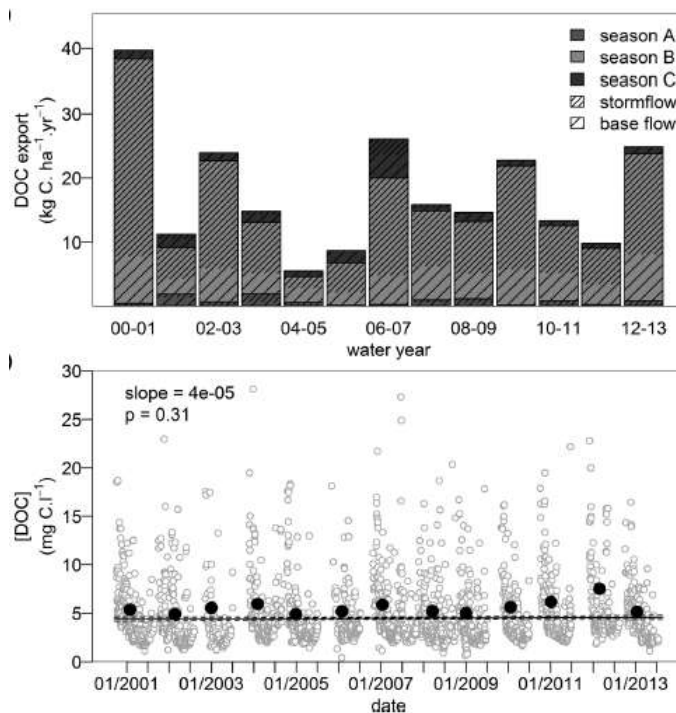
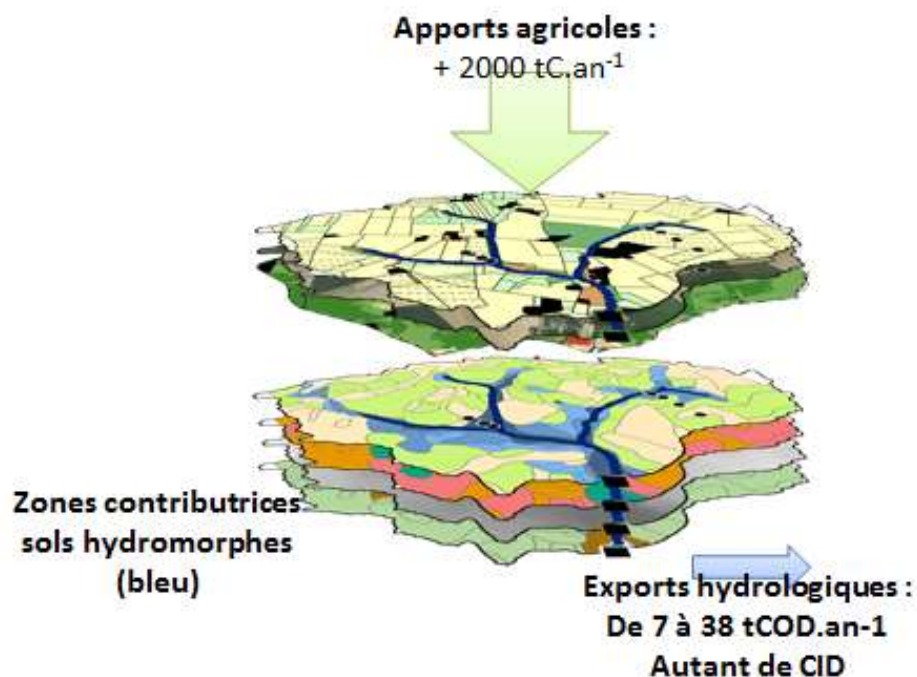


Figure 21 : flux de C (t.ha.an⁻¹) apportés sur les sols via les résidus de culture et les effluents d'élevage et exporté par la rivière (moyenne sur 13 ans), variabilité interannuelle des flux de COD (kgC.ha⁻¹.an⁻¹) et des concentrations moyenne annuelle (Humbert, 2015).

2. Les facteurs de contrôle de la variabilité spatiale et temporelle des flux et concentrations annuels de COD dans les agrohydrosystèmes

La variabilité spatiale est principalement expliquée par des différences de types de sol, et notamment de stocks de matière organique (Aikenhead et al., 1999) et des extensions de zones saturées (Agren *et al.*, 2007). Avec notre modèle conceptuel de fonctionnement du bassin versant développé sur l'ORE Agrhys, nous avons voulu tester si l'épaisseur totale des horizons organiques et leur capacité de production liée au stock de carbone, pouvait expliquer des différences de concentrations moyenne annuelle entre BV. En effet, nous avons montré qu'en période hors crue, la nappe était présente à faible profondeur. Cependant, dans le cas de Kervidy, l'horizon organo-minéral était très peu épais (une dizaine de centimètres). L'interception de la nappe et de ce stock n'est effective qu'en période de crue. Or, dans d'autres zones humides, les épaisseurs de matière organique peuvent être bien plus importantes et la concentration hors crue dans la rivière pourrait être expliquée par la nature des horizons de sol que la nappe traverse avant de rejoindre la rivière. L'hypothèse formulée est que la variabilité spatiale inter bassins pourrait être expliquée par des variations pédologiques dans les zones humides.

2.1 Les facteurs pédologiques

2.1.1. La distribution des horizons organo-minéraux dans les zones humides

2010-2012 : Projet Climaster, post Doc M. Rouxel,

collaborations P. Durand, O. Fovet, G. Gruau.

Lieu : ORE Agrhys , BV du Yar (22)

Echelle : paysage

Méthodologie : modélisation

Ces travaux ont été valorisés sous forme d'un poster dans un colloque européen et d'un chapitre d'ouvrage sur le programme Climaster:

[AFF.2] **Jaffrezic A.**, Rouxel M., Gruau G., Durand P., Pierson-Wickmann A.C., Walter C. 2012. Soil control on the spatial variability of DOC concentration in headwater catchments Eurosoil Bari 5-12 juillet 2012

[OS.4] Gruau G., Viaud V., Denes J., Durand P., **Jaffrezic A.**, Panaget T., Pierson-Wickmann AC., Rouxel M. 2012. Chapitre 10 Matière organiques dans les sols et les eaux. Changement climatique dans l'Ouest, P. Merot, Presse Universitaire de Rennes 457p

L'analyse des bases de données de COD de la DRASS sur la région Bretagne, réalisée par G. Gruau, montre que la moyenne annuelle du COD d'une cinquantaine de bassins versants est corrélée au centile 30 des séries de données (figure 22). Le centile trente peut être attribué à la valeur que je qualifierai de « bruit de fond géochimique » en COD des bassins versants. Les valeurs extrêmes, correspondant aux événements pluvieux, ont été écartées du jeu de données, il reste les valeurs acquises en période de hors crue. La rivière est essentiellement alimentée par la nappe superficielle et l'interface nappe/rivière zone humide peut jouer un rôle dans la régulation de la teneur en COD de la rivière. Nous faisons l'hypothèse que des horizons organo-minéraux profonds dans les zones humides pourraient contrôler des concentrations plus fortes en COD dans la solution du sol en profondeur et expliquer des teneurs élevées dans la rivière en l'absence de transferts de surface.

Cette hypothèse pouvait être validée en réalisant une cartographie des sols hydromorphes dans les zones humides sur ces bassins versants. Cependant, le contexte n'était pas très favorable à réaliser la cartographie approfondie alors que l'arrêté sur les zones humides de 2009 venait de sortir et que les inventaires des zones humides étaient imposés dans les Plan Locaux d'Urbanisme (PLU). Nous avons opté pour une approche par modélisation mais je reviendrai sur cette approche de terrain dans la partie du projet.

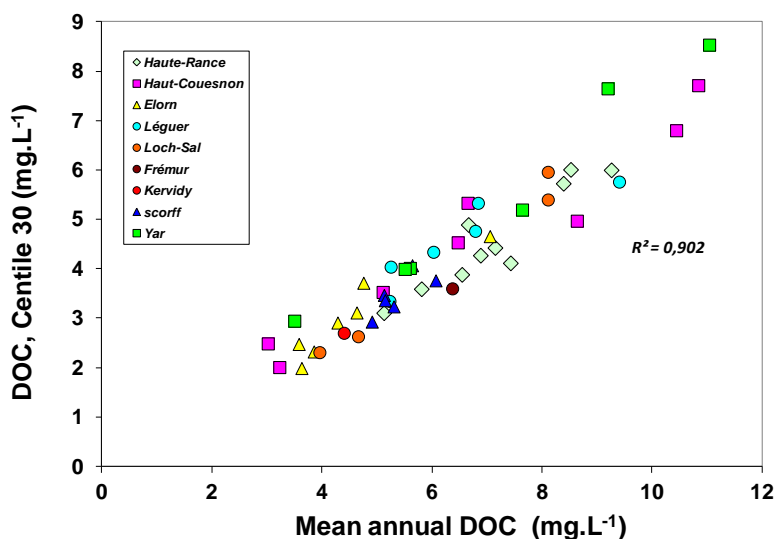


Figure 22 : relation entre le centile trente des séries de concentrations en COD et la concentration moyenne annuelle du COD sur une cinquantaine de bassins versants en Bretagne. (Gruau et al., unpublished)

Sur deux agrohydrosystèmes sur des systèmes à nappes superficielles de 5 (Kervidy-Naizin) et 60 km² (le Yar), dans des contextes pédoclimatiques différents (pente douce pour Naizin et

pententes plus fortes pour le Yar), un modèle hydrologique et de transfert de COD a été validé. La figure 23 présente le modèle conceptuel issu de Top model. Un flux d'eau (Q_{sub}) traverse la zone humide avant d'alimenter la rivière. Ce flux est décomposé en trois sous compartiments Q_{sub1} à 3. La teneur en COD est calibrée pour chacun des deux sites en fonction des données journalières de débit et de COD mesurées de 2002 à 2007 pour le Yar et de 2000 à 2009 sur Kervidy. Le profil de COD optimisé pour la calibration du modèle est plus fort en profondeur sur le Yar (figure 23).

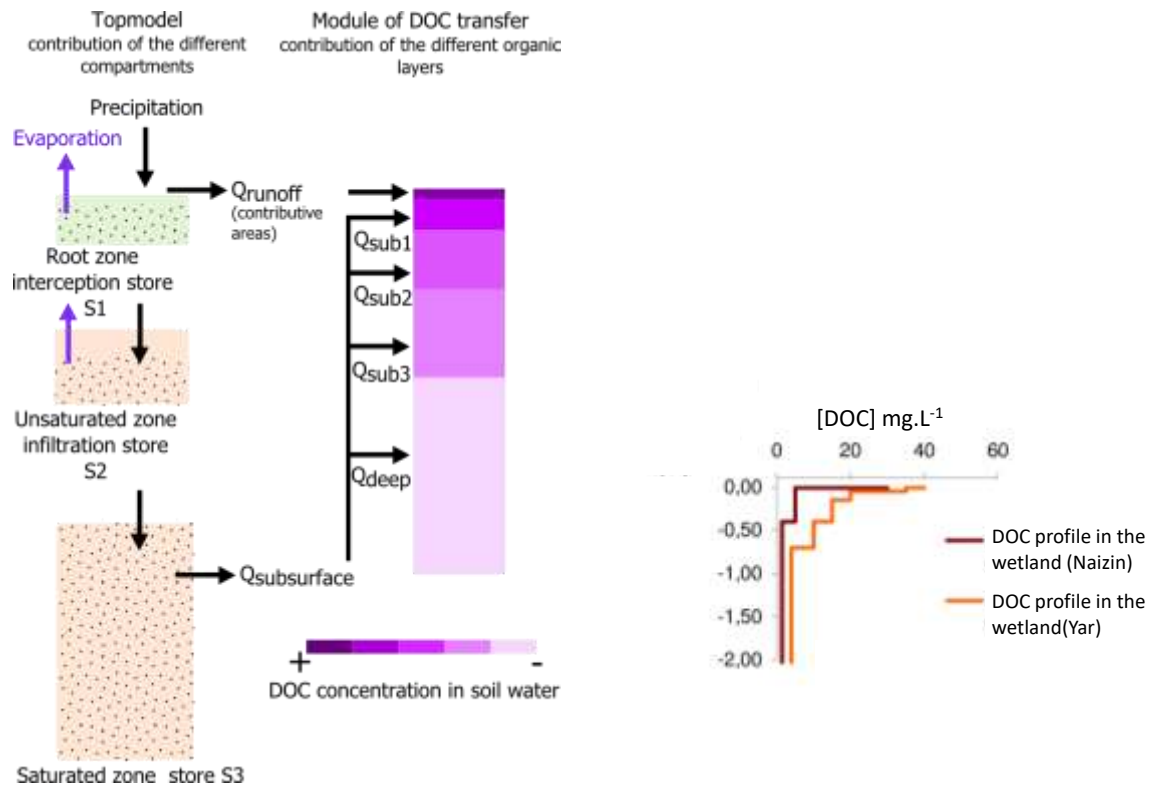


Figure 23 : description du module transfert de COD inclus dans Topmodel et profil de COD dans la zone humide paramétré pour une bonne simulation du COD dans la rivière sur Kervidy-Naizin et le Yar.

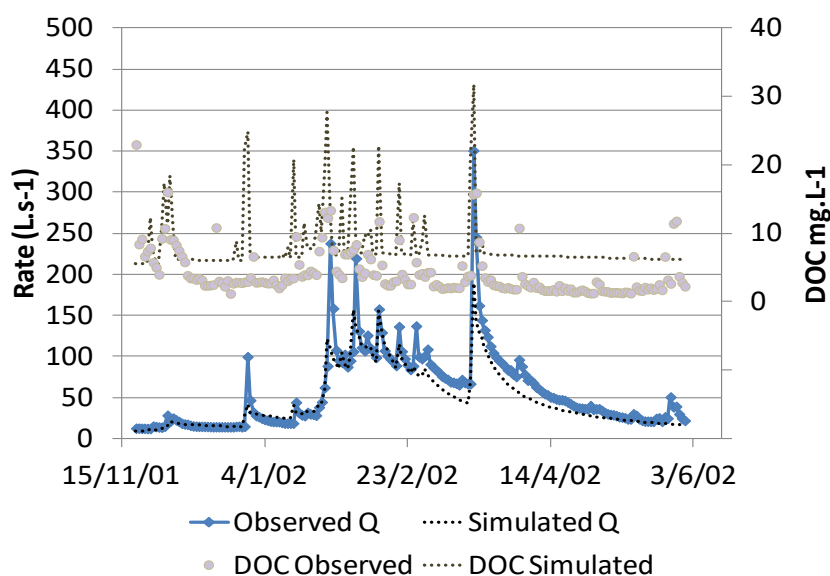


Figure 24 : débit mesuré et simulé sur Kervidy Naizin (en bleu), concentration du COD mesurée dans la rivière et concentration simulée en augmentation la concentration en COD en profondeur dans la zone humide.

La transposition du profil de COD de la zone humide du Yar à Kervidy, sans modification des conditions climatiques et topographiques, conduit à la simulation de concentrations dans la rivière plus fortes et proches de celles mesurées sur le Yar (figure 24). La localisation des sources dans l'espace, et notamment le type de développement de profil de sol dans les zones humides, pourraient donc contrôler la variabilité spatiale du COD.

2. 1.2 L'impact de la température sur la production de MOD est modulé par le C/N

2010-2012 : Projet EC2CO, stage M2.

Lieu : ORE Agrhys , Région Bretagne

Echelle : horizon de sol

Méthodologie : incubation conditions contrôlées

Jaffrezic A., Lambert T. Gruau G. Pierson Wickmann A.C., Racape A., Floch A.L. Variability of soil DOC response to temperature rise: is the soil C/N ratio the key driver? *Soumis à soil use and management*

Parmi tous les facteurs pouvant expliquer des variations interannuelles du COD dans un BV, la température semblait jouer un rôle important dans le contrôle de la production du COD dans les sols. Nous avons étudié l'effet de la température sur la production de COD dans les sols hydromorphes (stage de master 2 de A.L Floch). En conditions contrôlées, dans des chambres d'incubation, nous avons testé l'effet d'une augmentation de la température de 4 à 30°C sur la production de COD d'horizons organo-minéral hydromorphes. Cet article a été deux fois en révision à la revue *European Journal of Soil Science*. Les reviewers ont reconnu l'intérêt scientifique majeur de l'article mais ont demandé d'augmenter le jeu de données ce que j'ai fait une première fois. La deuxième révision ayant conduit au même constat, j'ai décidé de soumettre l'article à une autre revue.

L'alternance des cycles humectation-dessiccation provoque une augmentation de la production de COD dans la solution du sol, provoquée par la lyse des cellules microbienne (Lundquist et al., 1999). Par contre, le rôle d'une augmentation de la température sans alternance de cycle sec/humide sur la production de COD n'est pas très claire dans la littérature. Dans des conditions opératoires comparables, teneurs en eau proche de la capacité de rétention et méthodes d'extraction sans lixiviation répétées, l'augmentation de température peut provoquer i) une diminution de la quantité de COD produite entre 5 et 35°C (Marschner & Bredow, 2002), ii) aucun effet (Chow et al., 2006 ; Gauthier et al., 2010) sur des gammes de température de 8 à 30°C, ou au contraire une augmentation de la production de COD. (Christ and David (2012). En analysant attentivement les types de sols utilisés dans ces différentes expérimentations, et notamment les teneurs en matière organique et la qualité de la matière organique exprimée par le rapport C/N, j'ai identifié que le rapport C/N pouvait être un facteur de contrôle de la divergence des réponses de production de COD lorsque les températures augmentent.

Nous avons exploré cette piste en incubant des sols comportant des gradient de C/N (de 14 à 31) localisés en Bretagne grâce aux bases de données du GIS Sols de Bretagne.

Tableau 4 : résumé des principales caractéristiques physico-chimiques et des conditions d'incubation pour notre étude et dans les publications de référence.

Author	Soil type (WRB)	Land use	pH of topsoil	Soil Texture	C _{org} (gC.kg ⁻¹ soil)	Total N (gN.kg ⁻¹ soil)	C/N	Sampling depth (cm)
Fluvisol 1	Fluvisol	Grassland	5.6	Loamy clay	38.9 (+/-0.1)	3.7 (+/-0.1)	10	0-15
Fluvisol 2	Fluvisol	Grassland	5.1	Loamy clay	77.7 (+/-6)	5.8(+/-0.1)	13	0-15
Fluvisol 3	Fluvisol	Grassland	6.7	Sandy clay loam	128 (+/-6)	9.1 (+/-0.1)	14	0-10
Fluvisol 4	Fluvisol	Grassland	5.4		473 (+/-3)	20.5(+/-0.2)	23	40-60
Histosol	Histosol	Peat	5.1		610(+/-7)	19.5(+/-0.1)	31	0-10
Marschner and Bredow, (2002)	Gleyic Fluvisol	Cropland	7.2	Sand	64	5.12	12.5	0-20
Chow et al. (2006)	Typic Haplosaprist	Cropland	6.6	n.s	264		14-17 (1, 2)	0-50
Gauthier et al. (2010)	Cambisol aluminic	Deciduous Forest	3.8	Silty-sand	99.1	4.8	20.6	0-5
Gauthier et al. (2010)	Cambisol aluminic	Deciduous Forest	4.2	Silty sand	40.3	1.9	21.2	5-10
Gauthier et al. (2010)	Cambisol aluminic	Coniferous Forest	4.0	Silty sand	61.2	2.9	21.1	0-5
Gauthier et al. (2010)	Cambisol aluminic	Coniferous Forest	4.1	Silty sand	35.7	1.7	21.0	5-10
Christ and David (1996)	Aquic spodosol (Oa)	Spruce Forest	2.8 (CaCl ₂)	n.s	472	8.0	59.0	0-10

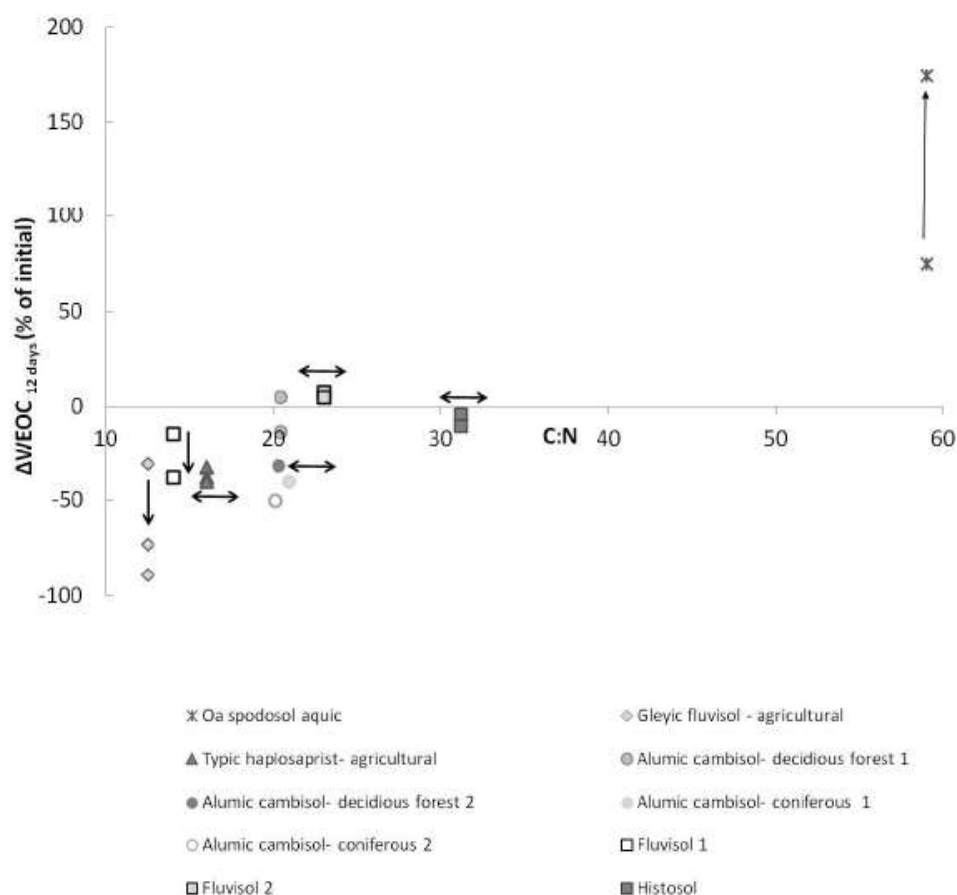


Figure 25 : variations de la concentration du COD après 12 jours d'incubation, les valeurs négatives traduisent une consommation du COD et les valeurs positives une production accrue. Chaque point correspond à une température. Les flèches représentent le sens de l'impact d'une augmentation de température comprise entre 5 et 20 °C.

Le rapport C/N est le seul paramètre identifié comme pouvant contrôler les variations des dynamiques de COD. Il est faible (<14) dans les sols qui montrent une consommation nette de COD sur 12 jours amplifiée par la hausse de température, entre 16 et 31 pour les sols qui ne montre aucun effet et élevé (≈ 60) dans les sols qui montrent une production accrue de COD avec l'augmentation de température (figure 25).

Une augmentation de température pourrait simuler l'activité microbienne, qui en retour, pourrait augmenter l'effet divergent sur les processus de production/consommation de COD induit par les variations du C/N. Le rapport C/N peut avoir un double contrôle sur la production de COD i) par l'impact qu'a ce rapport sur la quantité de matière organique du sol que les microorganismes doivent dégrader pour produire du COD, ii) par le contrôle que peut opérer ce rapport sur la biodégradabilité du COD produit, ces deux processus étant température dépendant.

Il est important de comprendre comment des bassins versants très proches sur le plan climatique et géographique peuvent avoir des tendances contrastées. Sur ce point, une des clés de compréhension est peut-être à rechercher dans les sols. Les résultats de cette étude font écho aux premiers travaux de Freeman et al. (2001) qui expliquaient que les récents forçages climatiques et l'augmentation de la température de l'air pouvait expliquer l'augmentation de COD.

En fait, la divergence de réponse du COD du sol à une augmentation de température couplée au fait que les rapports C/N varient spatialement pourrait expliquer la coexistence de tendances à l'augmentation et à la diminution sur des rivières localisées dans des territoires de moins de 50 km². La température est donc un driver plausible qui peut également expliquer des tendances à la diminution.

Une cartographie détaillée de la variabilité spatiale des rapports C/N dans les zones contributrices au COD, c'est-à-dire les sols hydromorphes de fond de vallée, mise en regard des tendances long terme du COD dans les rivières serait très intéressant à réaliser et sera discutée dans le projet. Les premières observations réalisables à partir des bases de données spatiales acquises sur les sols dans le cadre de programme de surveillance des sols, montrent que les rapports C/N dans les sols hydromorphes s'échelonnent de 10 à 47. Ce qui donne envie d'approfondir cette relation type de sol dans les zones contributrices/tendance long terme des concentrations moyennes annuelles en COD.

2. 2 Les facteurs de contrôle des évolutions interannuelles

2012-2016 : Projet MOSAIC, thèse G. Humbert

Lieu : ORE Agrhys

Echelle : paysage

Méthodologie : analyse de séries de données de qualité eau
journalières sur 13 ans

G. Humbert, A. Jaffrezic, O. Fovet, G. Gruau, and P. Durand (2015), Dry-season length and runoff control annual variability in stream DOC dynamics in a small, shallow groundwater-dominated agricultural watershed, Water Resources Research, 51, 7860–7877,

Dans la thèse de G. Humbert, nous avons cherché à expliquer les facteurs de contrôle des évolutions interannuelles du COD dans la rivière. Nous avons eu la chance de bénéficier d'une série de données journalières des concentrations en solutés dans la rivière sur 13 ans associé à des mesures de hauteurs de nappe et de débit très haute fréquence (15 mn). Le BV de Kervidy-Naizin ne montre pas de tendances long terme significative à la hausse ou à la

baisse, ce BV est stable. Les variations interannuelles des flux de COD sont importantes (de 5.4 à 39.5 kg ha⁻¹ an⁻¹) et sont contrôlées par les flux d'eau. La majorité des flux (84+/-9%) est exportée durant la saison B et pendant les crues (61 +/- 9%) (figure 26 a).

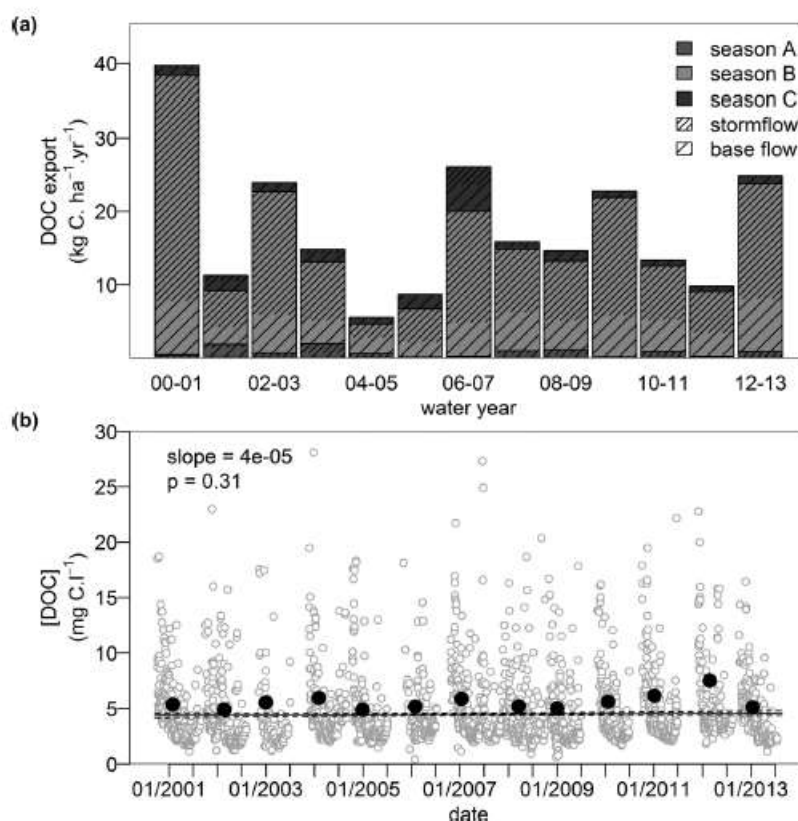


Figure 26 : variabilité interannuelle des flux de COD (a) et des concentrations moyennes annuelles (points noir) et journalières (points blanc) (b) sur Kervidy Naizin de 2001 à 2013 (Humbert et al., 2015)

Par contre, la variabilité inter-annuelle des concentrations moyennes annuelles de COD est plus atténuée, de 4.9 à 7.5 mg C l⁻¹ (figure 26 b).

Les concentrations montrent le même pattern chaque année. Les concentrations sont élevées en début de période A (remontée de la nappe dans les zones humides), et diminuent au cours de l'année hydrologique pour atteindre une valeur moyenne d'environ 3 mg C.L⁻¹ en fin de saison C (Figure 27a). La concentration moyenne en période A diminue significativement ($p < 0,001$) de 9.2+/-3.0 mg C.L⁻¹ à 6.1 +/-0.8 mgC.L⁻¹ en période B puis à 3.0 +/-0.7 mgC.L⁻¹ en période C. Les dynamiques intra-annuelles du COD possèdent quatre particularités i) les pentes de régression entre les concentrations et la lame drainante normalisée décroît entre les périodes A et B, ii) pour chaque saison, les concentrations en crues diminuent plus vite que les concentrations hors crue (figure 27 a et b), entre les saisons A et B les concentrations ré-augmentent systématiquement, iv) quelle que soit l'année, la valeur en fin de période B est toujours proche de 2 ou 3 mgC.L⁻¹.

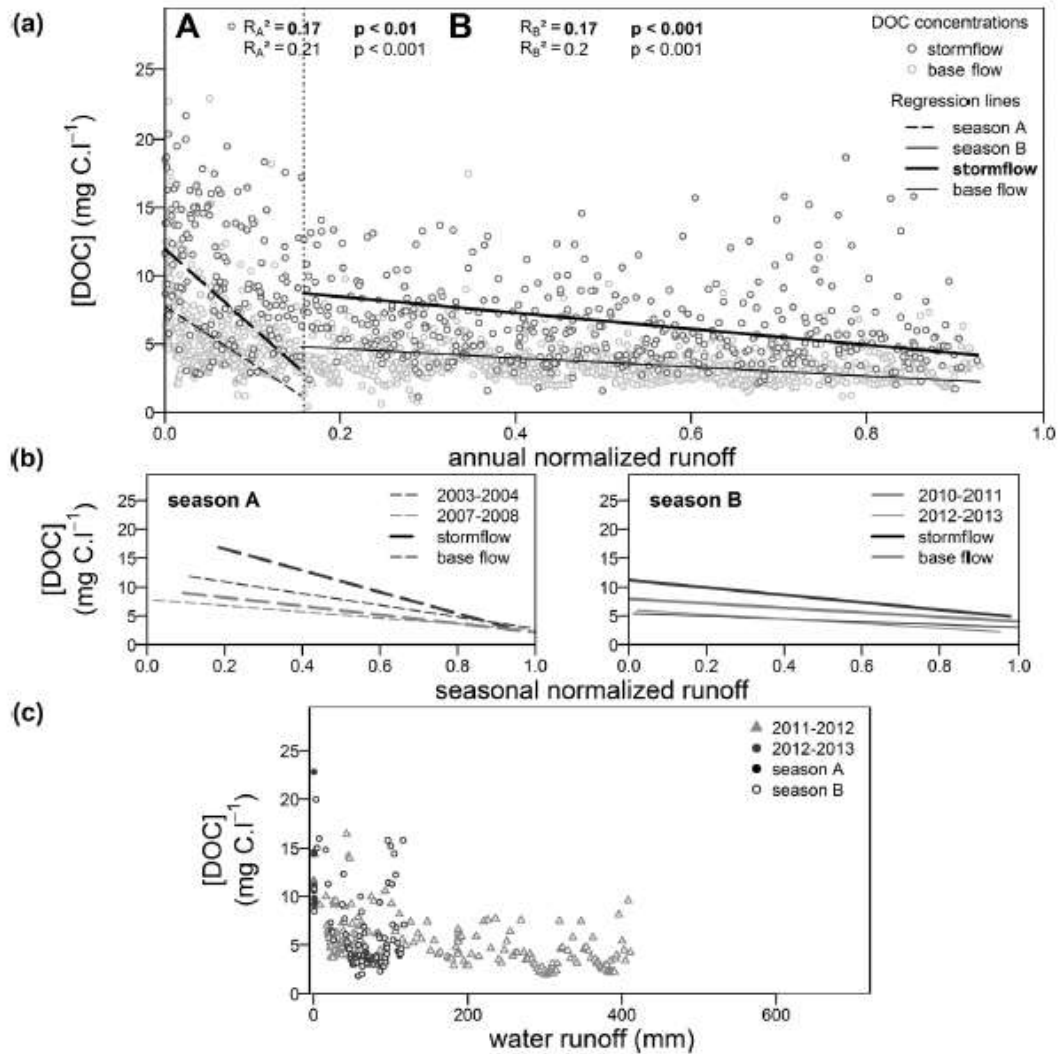


Figure 27 : variabilité intra-annuelle des concentrations journalières en COD dans la rivière sur les périodes A et B (données 2001 à 2013) en fonction de la lame drainante normalisée (a), en b ,c et d) tendance des [COD] en période A et B pour des années climatiques contrastées

Les [COD] sont plus fortes dans les saisons B des années sèches (2011–2012; 8.1 mg C L⁻¹) que pendant les saisons humides (2012–2013; 5.4 mg C L⁻¹) (figure 27c) ce qui indique que la lame drainante peut affecter les concentrations à la fin de la saison.

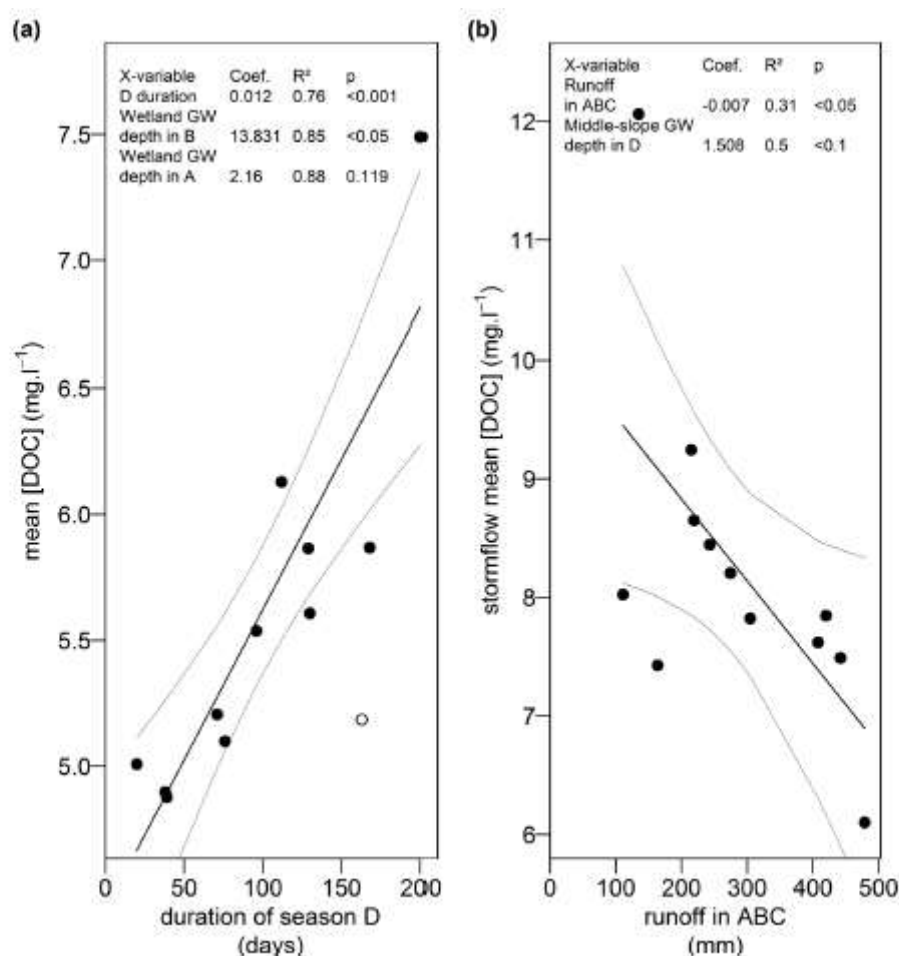


Figure 28 : régression linéaire simple entre (a) la durée de la saison D et la concentration moyenne annuelle du COD (n=11). Le cercle clair représente l'année 2005-2006 non inclus dans le jeu de données car sans saison A, (b) la lame drainante en saison ABC et la concentration moyenne annuelle du COD en crue. Les lignes grises représentent l'intervalle de confiance à 95%. Les résultats de la régression sont détaillés en haut des figures GW hauteur de la nappe de versant, ABCD saisons hydrologiques.(Humbert et al., 2015)

La saison D correspondant à la période où la nappe quitte les horizons organo-minéraux dans la zone humide est intégrée dans l'analyse fonctionnelle des données en complément des saisons A, B et C définies auparavant. La régression par les moindres carrés partiels (PLSR) combinée à des régressions multiples montrent que les caractéristiques (durée et niveau de nappe dans les zones humides) de la saison D, appelée saison sèche, contrôlent la concentration moyenne annuelle du COD. La durée de la saison D et le niveau de nappe dans la zone humide en saisons A et B, trois variables indépendantes ($|r| < 0.53$ and $p > 0.1$), expliquent 76,9 et 3% respectivement de la variance totale de la concentration moyenne annuelle du COD ($r^2 = 0.88$, $p < 0.001$; Figure 28a). La lame drainante en période ABC et le niveau de la nappe en milieu de pente en saison D expliquent respectivement 31 et 19% de la variance des concentrations moyennes en crue du COD ($r^2 = 0.5$, $p < 0.05$; Figure 28b).

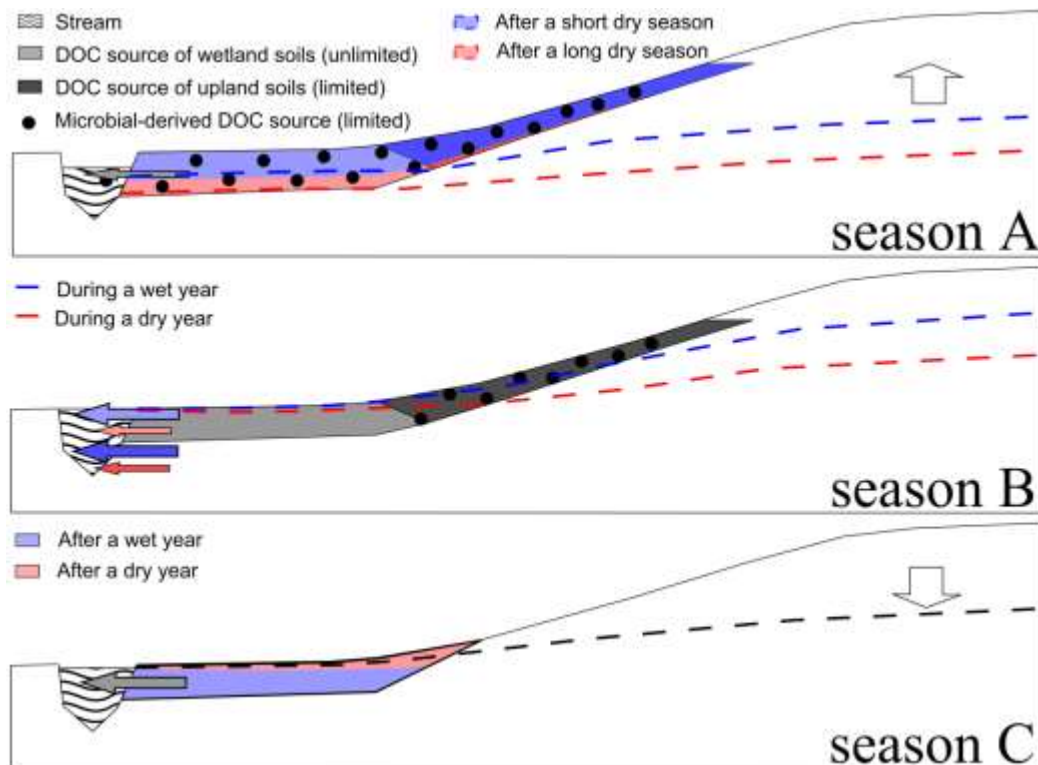


Figure 29. Schéma conceptuel de la mobilisation des sources de carbone organique dissous (COD) durant l'année hydrologique. Les saisons A, B et C représentent des saisons hydrologiques. Les flèches blanches représentent les dynamiques de nappe. Les flèches claires et sombres présentent les principaux transferts de COD provenant respectivement des zones humides ripariennes et des versants. Les différences interannuelles sont présentées en bleu et rouge. (Humbert, 2015).

Le schéma conceptuel des sources et transferts de COD dans le bassin versant est donc complété par des tailles de réservoirs contrôlés par les conditions hydroclimatiques de l'année précédente (figure 29). Une baisse des niveaux de nappe dans les zones humides en saison D favorise la production de COD plutôt microbien dans les sols, ce stock est d'autant plus important que la saison D est prolongée.

Cette étude nous montre que des mécanismes de production et d'accumulation du COD dans les sols (en été) et de dilution combinés à un stock illimité de COD dans les sols hydromorphes des zones humides peut atténuer la réponse des concentrations en COD dans la rivière aux forçages climatiques.

3 .COD, contamination fécale et résidus médicamenteux vétérinaires (RMV)

3.1 La fluorescence 3-D, outil de traçage des contaminations fécale : développement d'une boîte à outil pour tracer les sources de contamination fécale dans les BV

2007-2008 : collaboration IRSTEA, IFREMER, Géosciences Rennes,
Université Angers, LBE Narbonne, Chambre régionale
d'Agriculture de Bretagne

Echelle :paysage

Méthodologie : développement outil de traçage et recherche traceurs
dans BV sous influence de rejet de STEP ou de contexte de pollution
diffuse agricole

Gourmelon, M.; Caprais, M.P.; Mieszkina, S.; Marti, R.; Wéry, N.; Jarde, E.; Derrien, M.; Jadas-Hécart, A.; Communal, P.Y.; **Jaffrezic, A.**; Pourcher, A.M. 2010. Development of microbial and chemical MST tools to identify the origin of the faecal pollution in bathing and shellfish harvesting waters in France. *Water Research*. 44 (16), 4812-4824 <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.061>

A-M Pourcher, E. Jardé, M-P. Caprais, N. Wéry, A. Jadas-Hécart, P.Y. Communal, **A. Jaffrezic**, R. Marti, S. Mieszkina, M. Derrien, O. Solecki, L. Jeanneau et M. Gourmelon (2012) Sélection de marqueurs microbiologiques et chimiques de traçage des sources microbiennes. Application à des eaux de rivière potentiellement contaminées par des rejets ponctuels ou diffus en France. *Revue Techniques Sciences Méthodes*, 3, 43-55.

Ce projet de recherche coordonné par A.M Pourcher de l'IRSTEA a été très enrichissant sur deux plans. Il m'a permis de travailler avec des microbiologistes et des chimistes et d'aller sur d'autres sites que l'ORE Agrhys, dans des bassins mixant des contaminations par des stations d'épuration (STEP) et des contaminations diffuse agricole. Les principaux enjeux étant la contamination microbiologique des eaux de baignade et la qualité des productions ostréicoles, les bassins versants ciblés étaient littoraux avec des problématiques multi acteurs. Les marqueurs de fluorescence (Jaffrezic et al., 2010) permettaient d'identifier une contamination des eaux par des effluents mais par contre ne permettait pas de distinguer une origine humaine, porcine ou bovine. Ils ne figurent donc pas dans la boîte à outil publiée dans Gourmelon et al. (2010) et présentée dans le tableau 5.

Tableau 5 paramètres microbiologiques et chimiques testées pour l'identification des sources de contamination fécale.

Table 2 – Description of 17 microbial and chemical parameters tested during the in situ application of MST markers.					
MST Markers/general indicators	Abbreviations	Type of marker (target)	Origin of pollution	Methods	References
Host-specific Bacteroidales markers					
HF183	HF183	Microbial (anaerobic bacteria – 16S rRNA gene)	Human	Real-time PCR	Mieszkin et al. (2009)
Rum-2-Bac	Rum-2		Ruminant		
Pig-1-Bac	Pig-1		Porcine		
Pig-2-Bac	Pig-2		Porcine		
Pig-specific bacterial marker					
<i>Lactobacillus amylovorus</i>	L. amy	Microbial (anaerobic bacteria – genomic RDA fragment)	Porcine	Real-time PCR	Marti et al. (2010)
Human-specific bacterial marker					
<i>Bifidobacterium adolescentis</i>	B. ado	Microbial (anserobic bacteria – 16S rRNA gene)	Human	Real-time PCR	This study
F-specific RNA bacteriophages					
FRNAPH I	FR I	Microbial (virus of enteric bacteria)	Animal	Culture/genotyping by real-time RT-PCR	This study Ogorzaly et al. (2009)
FRNAPH II	FR II		Human		
FRNAPH III	FR III		Human		
FRNAPH IV	FR IV		Animal		
Faecal chemical pollution markers					
Caffeine	Caff	Chemical	Human	Multi-residue procedure and GC/MS/MS	This study Glassmeyer et al. (2005)
Diphenylhydramine	Diph		Human		
Benzophenone	Benzo		Human		
TCEP – tri(2-chloroethyl) phosphate	TCEP		Human		
TDGP – tri (dichloroisopropyl) phosphate	TDGP		Human		
Steroids					
R1: coprostanol/24-ethylcoprostanol	R1	Chemical	Human/porcine-bovine	Liquid solid extraction and capillary column GC/MS	This study Jardé et al. (2009)
R2: sitostanol/coprostanol	R2				
<i>Escherichia coli</i>	E. coli	Microbial	Human/porcine-bovine-human	Culture	
All-Bacteroidales	AllBac	Microbial		Real-time PCR	
F-specific RNA bacteriophages	FRNAPH	Microbial		Culture	
Total Steroids	T. Steroids	Chemical		Liquid solid extraction and capillary column GC/MS	

Le deuxième intérêt de ce projet a été le transfert des outils de marquage développés dans les laboratoires vers les laboratoires privés (LABOCEA) pour favoriser l'utilisation par les acteurs de terrain. C'était une expérience très positive, et j'ai rencontré plusieurs animateurs, lors de projets avec mes étudiants, qui avaient bien identifié ces outils et s'en servaient dans leur programme de reconquête de la qualité de l'eau pour identifier les origines humaine, porcine ou bovine des contaminations fécales et mieux cerner les actions à entreprendre. Je diffuse également ces nouveaux outils dans mon enseignement en M2.

3.2 Transfert de résidus médicamenteux

2011-2016 : Projet ONEMA REMEDES puis Agence de l'eau Loire Bretagne ,CREAM , post doc S. Mompelat, CDD IE A. Soulier, stage M2 L. Carrera

Lieu : BV Haute Rance collaboration syndicat de production d'eau potable du bassin rennais, ORE Agrhys

Echelle :paysage, bassins versants emboîtés de 4 à 80 km²

La prise en compte des impacts sur la santé publique est un élément de contexte de ma recherche qui m'importe beaucoup. En démarrant un programme de recherche sur le COD, l'un des principaux enjeux identifiés par les financeurs des études était de diminuer la concentration en COD dans l'eau potable pour diminuer les risques de formation des trihalométhane, composés cancérigènes formés lors de la chloration. La réglementation impose des valeurs inférieures à 100 µg/l dans l'eau distribuée depuis 2008. Le plan vigipirate exige depuis 2003 par la circulaire DGS/SD7A n° 2003-524/DE de maintenir une concentration minimale en chlore libre de 0,3 mg/L en sortie des réservoirs et viser une concentration de 0,1 mg/L en tout point du réseau de distribution. Ces mesures « concernent l'ensemble des collectivités et les responsables des installations de traitement et de distribution, quelles que soient la taille ou les capacités de production de ces dernières », et visent notamment à accroître la sécurité du consommateur vis-à-vis du risque infectieux susceptible d'être transmis par l'eau potable.

La question de l'effet du recyclage des effluents d'élevage sur la présence des résidus médicamenteux dans les sols et les eaux a émergé en 2010 dans le cadre du SOERE PRO en collaboration avec T. Morvan, E Jardé et B. Le Bot de l'Ecole des Hautes Etudes de la Santé Publique. Une grande partie des médicaments administrés aux animaux au sein des élevages est excrétée dans les fèces et les urines (Sarmah et al., 2006) et souvent sans métabolisation. Par exemple, 70 à 90% de la tétracycline peut être excrétée sous sa forme initiale dans les déjections (Halling-Sorensen, 2000).

Nous souhaitons alors doser les antibiotiques dans les eaux de drainage des parcelles recevant différents types d'effluents, porcin, bovin, digestat de méthanisation, compost.

La principale difficulté a été d'identifier les molécules potentiellement présentes dans les effluents. Une collaboration a été initiée avec Marjolaine Deschamps de l'UMR Ecosys qui débutait un programme de développement analytique de résidus médicamenteux dans les produits résiduels organiques. Cette collaboration a été réactivée en 2015, je développerai dans la partie 6, projet de recherche.

J'ai proposé une action de recherche dans le cadre d'un programme ONEMA-INRA qui a été financée en 2011 et a permis le démarrage d'un projet sur les résidus médicamenteux et contamination fécale dans les bassins versants.

3.2.1 Synthèse sur le conditionnement des échantillons pour l'analyse des résidus médicamenteux

[A.15] Mompelat, S.; Jaffrezic, A.; Jarde, E.; Le Bot, B. 2013. Storage of natural water samples and preservation techniques for pharmaceutical quantification. *Talanta*. 109, 31-45
10.1016/j.talanta.2013.01.042

[DT.4] Mompelat S. **Jaffrezic A.**, Jarde E., Le Bot B., 2013 Stabilité des résidus pharmaceutiques dans les eaux naturelles. Recommandations opérationnelles pour la conservation des échantillons ONEMA, <http://www.onema.fr/>

Afin d'évaluer les risques pour les écosystèmes et la santé publique, liés à la présence de résidus médicamenteux (RM) dans les eaux naturelles, il est nécessaire de quantifier une grande diversité de produits à des concentrations parfois très faibles (ng.L^{-1}). Les méthodes analytiques pour la quantification de ces RM sont aujourd'hui très développées et font l'objet de nombreuses publications. Cependant, peu de travaux traitent de la stabilité et la persistance des résidus durant la période de prélèvement et de stockage des échantillons d'eaux naturelles. Nous avons donc rédigé la première synthèse bibliographique sur la stabilité des RP dans les eaux naturelles de surface ou souterraines qui a fait l'objet d'une publication dans *Talanta* (Mompelat *et al.*, 2013) et d'un guide méthodologique en français [DT 4].

Les performances de plusieurs techniques de préservation (choix du flaconnage, filtration, température de stockage, ajout d'agent stabilisant acide ou non acide) ont été évaluées sur 58 molécules à usage humain ou vétérinaire. La figure 30 présente l'effet de la température de stockage (température ambiante, réfrigération à 4°C et congélation à -20°C) sur la durée de stabilité des RM. La température peut impacter la biodégradation des RM mais également les réactions chimiques d'hydrolyse, la photodégradation. Les équilibres d'adsorption/désorption des RM avec la matière organique ou sur les surfaces des flacons peuvent également être perturbé et devenir irréversible. La congélation peut également avoir des inconvénients car à la décongélation des échantillons, des floculats peuvent se former et provoquer une perte des RM dans la phase soluble. Le critère de stabilité retenu est un taux de recouvrement compris entre 80 et 120%. Toutes les molécules étudiées sont stables au moins 7 jours dans les eaux de surface, cela étant identifié par l'utilisation d'au moins une technique de préservation (température, agents stabilisant acide ou non acide). Lorsque la température ne suffit pas à préserver les molécules (particulièrement les hormones et la fluoxétine, un antidépresseur), l'ajout d'agents chimiques permet d'améliorer la stabilisation. Très peu d'études ont été réalisées sur des eaux naturelles, la plupart ayant été réalisées dans des matrices d'eau déionisée. Cette étude a montré la nécessité d'élaborer un protocole standard pour évaluer et comparer la stabilité des RM

dans les matrices environnementales durant le stockage mais aussi durant la phase de préparation ou d'analyse (European criteria 2002/657/EC). Un tableau de synthèse recense l'effet de la température et des agents stabilisants sur la conservation des 58 molécules couvrant 8 classes thérapeutiques (hormones, antibiotiques, AINS, antidépresseur, agent de contraste, bêta-bloquant, régulateur lipidique, anticonvulsif.)

Cette synthèse a été rédigée en parallèle de la mise en place d'un suivi des concentrations en RM sur l'ORE Agrhys.

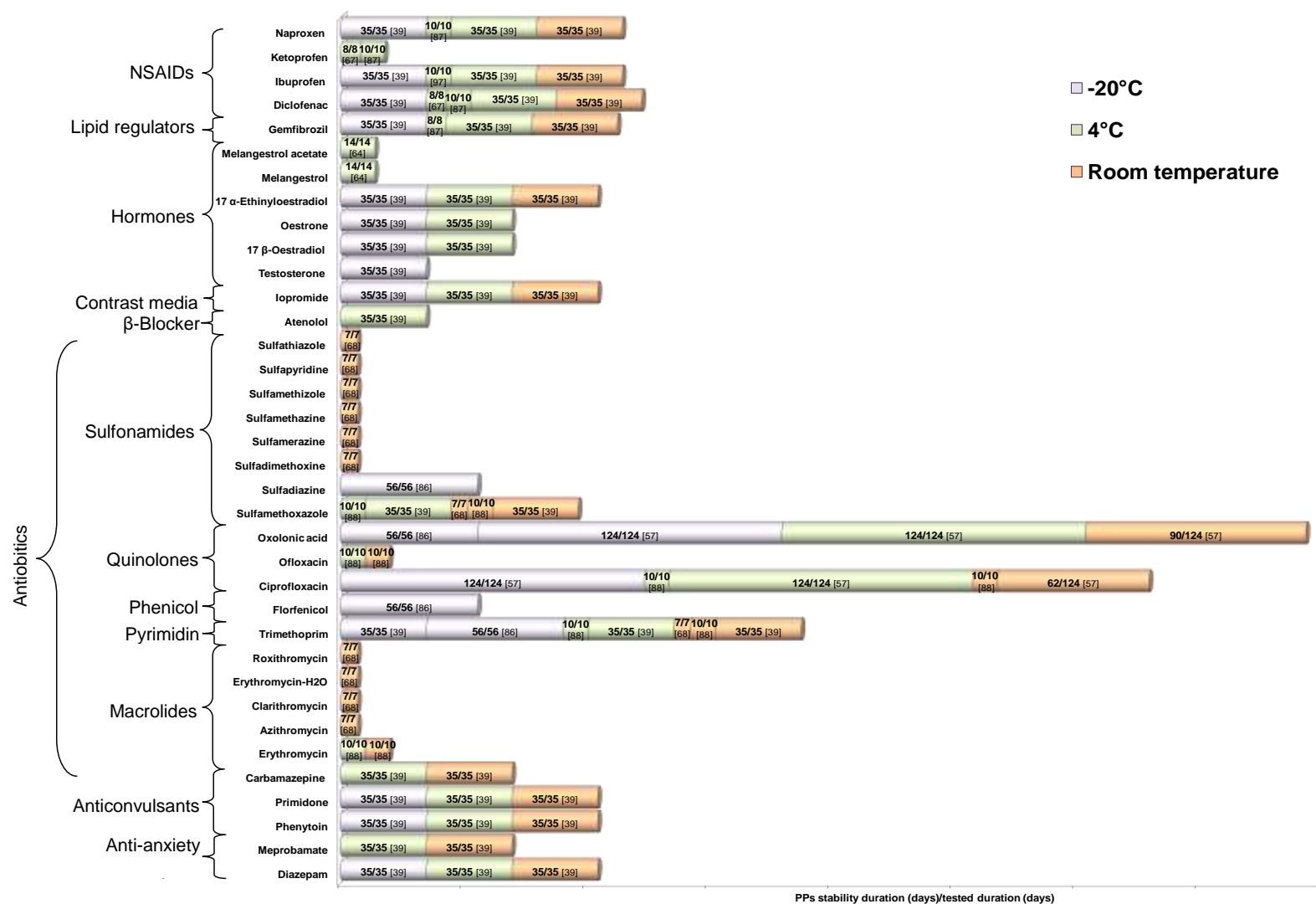


Figure 30 : influence de la température de stockage sur la durée de stabilité des RM dans les eaux de surface (Mompelat et al., 2013)

3.2.2 Occurrence des résidus médicamenteux et origine de la contamination fécale

Présentes à l'état de traces (de quelques ng.l⁻¹ à quelques µg.l⁻¹), ces substances restent aujourd'hui majoritairement non réglementées dans les milieux aquatiques. Trois molécules à usage humain, le diclofénac, le 17β-estradiol et le 17-αéthinyloestradiol, sont incluses dans une liste de vigilance des substances prioritaires définie par la directive n°2013/39/UE du 12/08/13 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE. L'arrêté du 7 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement introduit une dizaine de molécules. Face à cette problématique émergente et pour préciser les effets sur l'environnement et la santé publique des RM, le plan national sur les résidus médicamenteux dans les eaux a été mis en œuvre (PNRM, 2010-2015).

Les premières études ciblaient essentiellement les molécules utilisées en médecine humaine. Récemment, la prise en compte des médicaments vétérinaires s'est renforcée face aux enjeux de l'antibiorésistance des bactéries. De nombreuses molécules médicamenteuses ont en effet un usage mixte, à la fois humain et animal, et les enjeux concernent aussi bien la santé humaine que la santé animale. Ainsi, le plan national de réduction des risques d'antibiorésistance en médecine vétérinaire (plan Ecoantibio, 2012-2017) a pour objectif de diminuer de 25% les antibiotiques à usage vétérinaire, en mettant l'accent sur les céphalosporines de 3^{ème} et 4^{ème} générations et les fluoroquinolones définies comme « molécules d'importance critique » (ANSES, 2011).

Mon programme de recherche se focalise sur l'étude de l'occurrence des résidus médicamenteux vétérinaires (RMV) dans les eaux superficielles.

Deux suivis sont menés depuis 2012 sur deux bassins versants.

- L'un associe une source de contamination humaine, une station d'épuration et des sources agricoles et permet un suivi ponctuel, une fois tous les quinze jours, dans des bassins agricoles et urbanisés emboîtés de 2 à 80 km². Ce bassin alimente une retenue qui alimente une grande partie du bassin rennais en eau potable.
- L'ORE de Kervidy Naizin (5 km²) permet de mettre en relation des pratiques de gestion des effluents à l'échelle de la parcelle avec des évolutions hautes fréquence de la qualité de l'eau permise par le dispositif de mesure (préleveur automatique). Ce site permet également de poser un cadre conceptuel sur les zones sources de polluants dans le bassin versant acquises dans le cadre des travaux préalables sur l'impact des pratiques agricoles sur les transferts de nutriments.

3.2.2.1 Hiérarchisation des molécules à rechercher dans les eaux superficielles

[ACLN.5.] Soulier A., Jardé E., Le Bot B., Carrera L., **Jaffrezic A.**, Résidus médicamenteux vétérinaires: quelles molécules rechercher dans les eaux superficielles en contexte d'élevage intensif ? *Techniques Sciences Méthodes*, 2016, 11, 69-92.

En prep : Jaffrezic A., Jardé E., Le Bot B. Soulier A., Priorization of veterinary pharmaceutical in intensive breeding context. Pour soumission à Integrated Environmental Assessment and Management

Les quantités d'antibiotiques vétérinaires vendues par an sont connues au niveau national mais leur répartition reste hétérogène sur le territoire, en lien avec le développement et les filières d'élevage. L'usage des médicaments varie en effet beaucoup entre les différentes filières d'élevage (Cazeau et al., 2010, Chauvin et al., 2010, Chauvin et al., 2012, Gay et al., 2012, Hémonic et al., 2014 et Chevance et Moulin, 2014).

Quantifier la contamination des eaux par les résidus médicamenteux nécessite un travail préalable de priorisation des molécules à analyser. Les coûts analytiques étant très élevés et face à la diversité des molécules médicamenteuses utilisées, il convient de réduire le nombre de molécules à rechercher. Deux approches peuvent alors être considérées (Togola et Desforges, 2009) : i) définition d'une liste commune à l'ensemble des élevages du territoire national, au risque d'ignorer certaines spécificités territoriales, ii) prise en compte de la pression d'élevage sur des territoires plus restreints en ciblant des molécules plus représentatives des pratiques locales.

Sur la base de la première approche, l'AFSSA a établi en 2008, une liste de 23 molécules vétérinaires d'intérêt à rechercher dans les eaux, utilisant pour chaque molécule les données de vente au niveau national et leur solubilité. Pour la deuxième approche, et en Bretagne, aucune liste n'était disponible malgré la production animale la plus importante de France. La Région a d'ailleurs pris en compte cette problématique dans son deuxième plan régional Santé-Environnement (PRSE, 2010-2015)¹.

Le projet REMEDES a permis, à partir d'enquêtes auprès des vétérinaires, de hiérarchiser l'usage des molécules en élevage porcin et bovin lait selon leur prescription (pas prescrit 0 à fréquemment prescrit +++) (Soulier et al., 2016).

La hiérarchisation réalisée en contexte d'élevage intensif permet d'identifier :

- i. des molécules qui n'étaient pas priorisées par l'AFSSA en contexte national (les molécules soulignées appartiennent à la liste AFSSA dans le tableau 8)
- ii. l'utilisation importante de trois molécules critiques l'enrofloxacin et la marbofloxacin et la colistine.

Au final, 27 molécules sont retenues pour la recherche dans les eaux superficielles. (tableau 6). La quantification de la colistine, très majoritairement prescrite dans les élevages, pose des problèmes analytiques. Il est difficile de trouver des laboratoires qui l'analysent dans les eaux, alors que cette molécule est considérée depuis novembre 2015 comme un antibiotique critique.

Tableau 6 : Niveau de prescription des molécules dans les élevages bovins et porcins et fréquence de quantification des RMV sur le BV 56 (élevage porcin et bovin) (fréquence >50% : rouge, de 20 à 50% : noir, < 20% : bleu, 0% - non quantifiée : vert) (les molécules soulignées appartiennent à la liste AFSSA, le V indique un usage strictement vétérinaire).

		ELEVAGE BOVIN LAIT			
		+++	++	+	0
ELEVAGE PORCIN	+++	Colistine (pas dosée)	marbofloxacin (v)	enrofloxacin (v) doxycycline lévamisole altrénogest (v)	
	++	amoxicilline triméthoprime tylosine (v)	oxytétracycline florfenicol (v) lincomycine ivermectine flunixin (v)	sulfadiazine kétoprofène	
	+	benzylpénicilline ceftiofur (v)	ampicilline sulfaméthazine (v) tétracycline (v) spiramycine,	fluméquine	
	0	éprinomectine (v)		danofloxacin (v) monensin (v)	dicyclanil (v) métrifonate (v)

Sur les 27 molécules à usage vétérinaire recherchées, 18 ont été quantifiées sur au moins un des deux bassins versants (tableau 6). La quantification de cinq molécules à usage exclusivement vétérinaire, la sulfaméthazine, la flunixin, l'enrofloxacin, la tylosine et l'éprinomectine, confirme une contamination des eaux par les résidus médicamenteux vétérinaires sur les deux bassins versants.

Parmi les molécules majoritairement prescrites (+++/++), certaines peuvent être fréquemment quantifiées comme l'oxytétracycline, la lincomycine ou le triméthoprime et la flunixin. En revanche, d'autres molécules ne le sont jamais comme l'amoxicilline, le florfenicol, l'altrénogest ou la benzylpénicilline.

L'indicateur de pression ne présume donc pas de leur présence dans le milieu naturel. Des processus biotiques et abiotiques responsables de leur stockage et de leur dégradation peuvent expliquer cette absence. Les paramètres classiquement pris en compte dans les estimations des risques de transfert des molécules organiques (solubilité, K_{oc}) seront étudiés plus en détail dans le cadre de la thèse de Lise Charuaud à l'EHESP. Je participe au comité de pilotage de cette thèse co-encadrée par mes collègues B. Le Bot et E. Jardé. Ces premiers travaux ont été, pour le moment, valorisés dans deux guides techniques, dans la revue Techniques Sciences et Méthodes et un poster au premier colloque international sur l'évaluation du risque liés aux résidus de médicaments issus de la pratique médicale et vétérinaire et présents dans l'environnement ICRAPHE en septembre 2016. Une publication déclinée de l'article rédigé en français est en cours de rédaction.

4.2.2.2 Variabilité temporelle et spatiale de l'occurrence des RMV dans les eaux

Le projet REMEDES a permis de répondre à plusieurs questions :

- Quels sont les fréquences de quantification et les niveaux de concentration d'antibiotiques et de parasites utilisés en médecine vétérinaire dans des bassins versants agricoles ? quantifier les molécules uniquement utilisées en médecine vétérinaire ainsi que les molécules à usage mixte humain et animal
- La contamination est-elle conservée lorsqu'on emboîte les échelles du bassin versant de 2 à 80 km² ?
- Existe-il des variations saisonnières fonction des pratiques agricoles et des conditions hydrologiques du bassin versant ? Les plus fortes concentrations sont-elles mesurées i) en période d'épandage, ii) associées à de fortes teneurs en solutés remise en solution à la reprise des écoulements, iii) en hiver lorsque les nappes connectent les sols hydromorphes à la rivière et transfère à la rivière du COD et du phosphore stockés dans les sols ?
- La contamination par les RMV est-elle associée à une contamination fécale ? si oui quelle est l'origine de la contamination fécale ?

Deux articles sont en cours de rédaction.

Occurrence of veterinary pharmaceutical in mixed urban and agricultural watershed. Jaffrézic A., Soulier A., Carrera L., Le Bot B, Jardé E. sera soumis à Science of the total environment en avril 2017, numéro spécial pour le colloque ICRAPHE.

Cet article décrit la variabilité spatiale et temporelle des concentrations de résidus spécifiquement vétérinaires ou d'usage mixtes (humain et vétérinaire) dans des bassins versants agricoles emboîtés de 2 à 80 km² (figure 31).

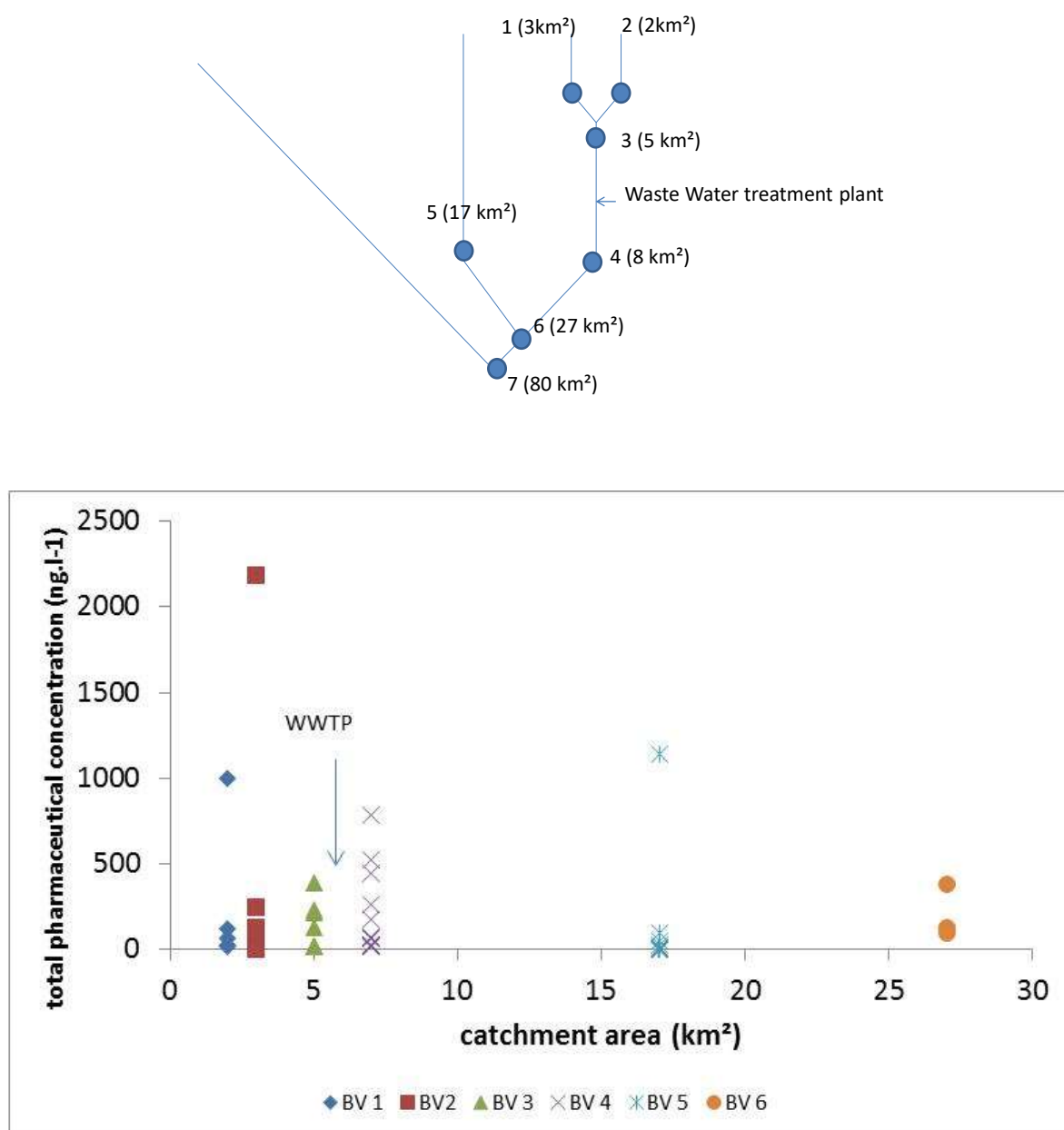


Figure 31 : Localisation des points de suivi et de la station d'épuration (haut), et variabilité spatiale des concentrations totales en RM en fonction de l'aire drainée bas).

La somme des concentrations des RM varie de 5 à 2200 ng/l et les concentrations sont déjà élevées en amont de la STEP dans les petits bassins versants agricoles (figure 31). La STEP contribue également à la contamination des eaux, puisque les cumuls sont souvent supérieurs à l'aval de la STEP par rapport à l'amont. La contamination d'un bassin peut être compensée par un bassin moins contributeur. Le BV 5 est moins contaminé que le BV 4 et contribue à diminuer les concentrations à l'exutoire du bassin 6.

La contamination des eaux par des résidus spécifiquement utilisés en médecine vétérinaire (éprinomectine, flunixin, sulfaméthazine) est mise en évidence sur les bassins versants de 2 à 5 km², ou les interactions sol / rivière sont prédominants et contrôlent les transferts de polluants mais également dans les bassins versants de plus grande taille de 30 à 80 km² (tableau 7).

Tableau 7 : quantification et moyenne des concentrations des RM sur des BV emboîtés de 6 à 82 km²

		Oxytétracycline (B/P/V/H)	sulfaméthazine (B/P/V)	sulfadiazine (B/P/V/H)	Lincomycine (B/P/V/H)	Flumequine (B/P/V/H)	Eprinomectine (B)	Flunixin (B/P)	Ketoprofène (B/P/H)	Carbamazépine (H)	Diclofenac (H)
1 aval STEP (643 ha)	13/10/2014	41	22	4	56	24	<50	85	6	6	89
	03/11/2014	<5	<1	<5	6	4	110	40	6	1	32
	15/12/2014	<5	8	<2	373	<1	135	<10	<5	<1	9
	n (fréquence)	1/3	2/3	1/3	3/3	2/3	2/6	2/3	2/3	2/3	3/3
	%quantification	33%	67%	33%	100%	67%	33%	67%	67%	67%	100%
	moyenne des concentrations	41	15	4	145	14	123	63	6	4	43
2 St M'Hervon (1760 ha)	13/10/2014	<5	<1	<5	<1	<1	110	125	<5	<1	<1
	03/11/2014	<5	<1	<5	<1	<1	<50	100	<5	<1	<1
	15/12/2014	<5	<1	<2	<1	<1	<50	<10	<5	3	2
	n (fréquence)	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	1/6	2/3	0/3	1/3	1/3
	%quantification	0%	0%	0%	0%	0%	17%	67%	0%	33%	33%
	moyenne des concentrations	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	110	113	<LQ	3	2
6 exutoire Boisgesbert (27 km ²)	13/10/2014	<5	47	<5	72	21	110	135	3	7	34
	03/11/2014	<5	25	3	29	6	<50	50	<5	6	37
	15/12/2014	<5	3	<2	90	<1	<50	<10	<5	<1	7
	n (fréquence)	0/3	3/3	1/3	3/3	2/3	1/3	2/3	1/3	2/3	3/3
	%quantification	0%	100%	33%	100%	67%	33%	67%	33%	67%	100%
	moyenne des concentrations	<LQ	25	3	64	14	110	93	3	7	26
7 BV le Néel (82 km ²)	13/10/2014	<5	3	<5	6	<1	<50	35	10	15	73
	03/11/2014	<5	18	4	33	5	<50	125	<5	12	46
	15/12/2014	<5	1	<2	25	<1	<50	<10	<5	6	5
	n (fréquence)	0/3	3/3	1/3	3/3	1/3	0/3	2/3	1/3	3/3	3/3
	%quantification	0%	100%	33%	100%	33%	0%	67%	33%	100%	100%
	moyenne des concentrations	<LQ	7	4	21	5	<LQ	53	10	11	41

La flunixin et la sulfaméthazine, spécifiquement à usage vétérinaire, sont présents en amont de la STEP et la station d'épuration contribue à diminuer leurs concentrations dans les eaux. La présence de ces molécules à usage animal spécifique laisse supposer que des molécules à usages mixtes (oxytétracycline, sulfadiazine) présentes également à fortes concentrations en amont de la STEP pourraient également avoir une origine agricole. (Figure 32).

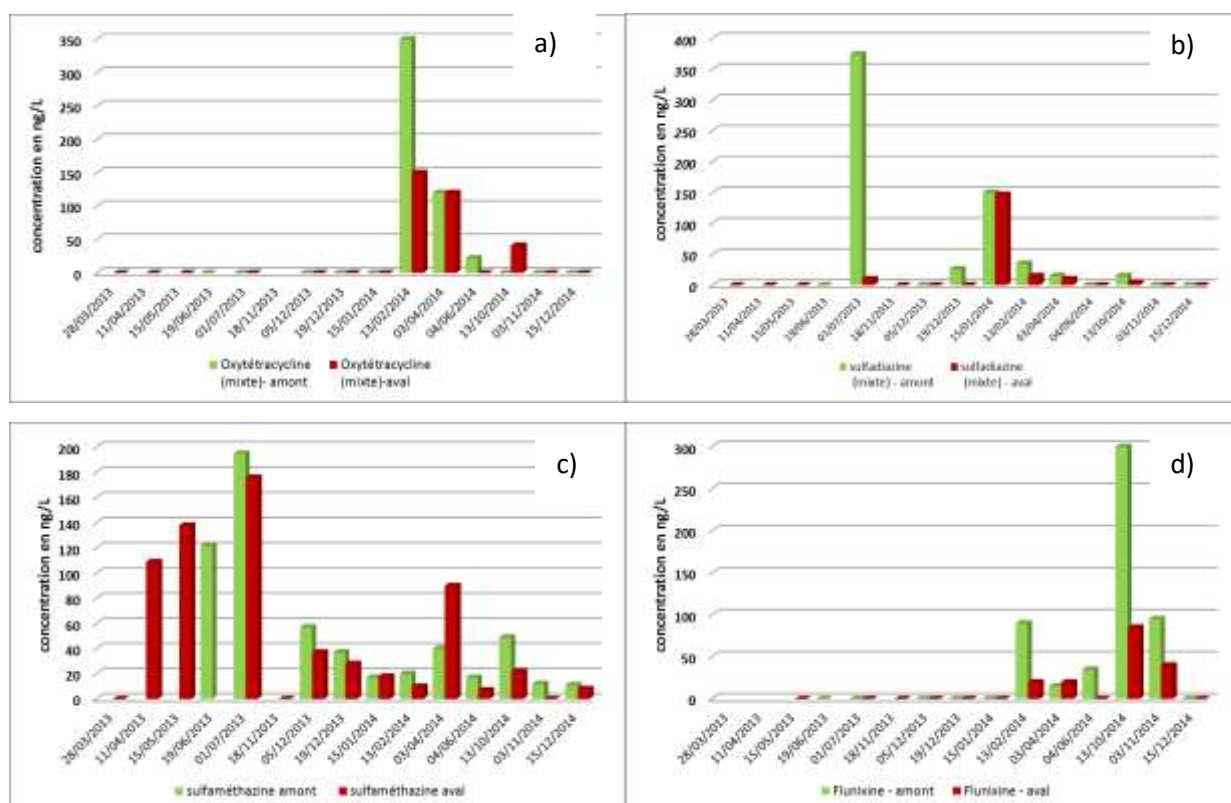


Figure 32 quantification de molécules à usage mixte humain/vétérinaire l’oxytétracycline (a) et sulfadiazine(b), et spécifique vétérinaire sulfaméthazine (c) et flunixin (d) en amont (vert) et aval de la STEP (rouge).

Fecal contamination and occurrence of veterinary pharmaceutical in an agricultural catchment

Jardé E., Jaffrézic A., Soulier A., Carrera L., Le Bot B. sera soumise à STOTEN en juin 2017.

Une publication en cours de rédaction sera la première étude qui a pour objectif d’analyser les variations saisonnières en crue et hors crue de la contamination fécale (e coli et entérocoques), de son origine (bovine, porcine, humaine) et des résidus médicamenteux dans un agrohydrosystème (ORE Agrhys NAizin). Les principaux résultats sont présentés brièvement.

Les trois molécules les plus fréquemment retrouvées en crue sont le triméthoprim, l’oxytétracycline et l’enrofloxacin, avec des pourcentages de quantification de 57 à 42% (tableau 8). Ces molécules sont les mêmes que celles retrouvées lors des prélèvements hors crue (ponctuel) et les pourcentages sont comparables. Les concentrations moyennes et maxi sont également du même ordre de grandeur dans les deux modes de prélèvement.

Tableau 8 : fréquence, moyenne et maxi des concentrations en RMV en crue et comparaison avec prélèvement ponctuel (hors crue) sur l'ORE KN.

Molécule (usage : bovin, porcin, volaille, humain)	n (fréquence)	% de quantification	moyenne des concentrations (en ng/L)	concentration maxi (en ng/L)	% de quantification en ponctuel	moyenne des concentrations (en ng/L)	concentration maxi (en ng/L)
triméthoprim (B/P/V/H)	4/7	57%	35	69	44%	12	20
Oxytétracycline (B/P/V/H)	13/26	50%	69	226	41%	86	170
Enrofloxacin (B/P/V)	11/26	42%	21	60	41%	22	50
Lincomycine (B/P/V/H)	7/18	39%	24	106	14%	7	10
Eprinomectine (B)	8/26	31%	415	890	27%	358	950
Tylosine (B/P/V/H)	3/18	17%	45	115	5%	11	11
sulfadiazine (B/P/V/H)	4/26	15%	24	30	0%	<LQ	<LQ
Ivermectine (B/P/H)	4/26	15%	1010	1400	5%	1800	1800
Spiramycine (B/P/V/H)	3/26	12%	213	290	14%	245	550
Flunixin (B/P)	3/26	12%	10	10	5%	20	20
Ketoprofène (B/P/H)	3/26	12%	23	25	0%	<LQ	<LQ
Ampicilline (B/P/V/H)	2/26	8%	922	1609	0%	<LQ	<LQ
Marbofloxacin (B/P)	2/26	8%	15	20	9%	18	20
Ceftiofur (B/P)	1/26	4%	20	20	0%	<LQ	<LQ

Les colonnes grisées correspondent aux données obtenues dans les échantillons prélevés ponctuellement.

Les plus fortes contaminations fécales sont quantifiées lors des épisodes de crues (prélèvements faits par préleveur automatique) et sont majoritairement d'origine animale (figure 33). Une contamination fécale d'origine humaine n'est mesurée que sur un site et à une seule date.

Sur l'ensemble des prélèvements, qu'ils soient ponctuels ou spécifiquement en crue (préleveur automatique), la contamination fécale peut être d'origine porcine ou bovine ce qui est cohérent avec les pratiques agricoles sur le bassin pâturage bovin et épandage d'effluents porcins et bovins. Cependant, pour un même épisode de crue, les marqueurs restent homogènes sur tous les prélèvements et ne montrent pas de contamination croisée.

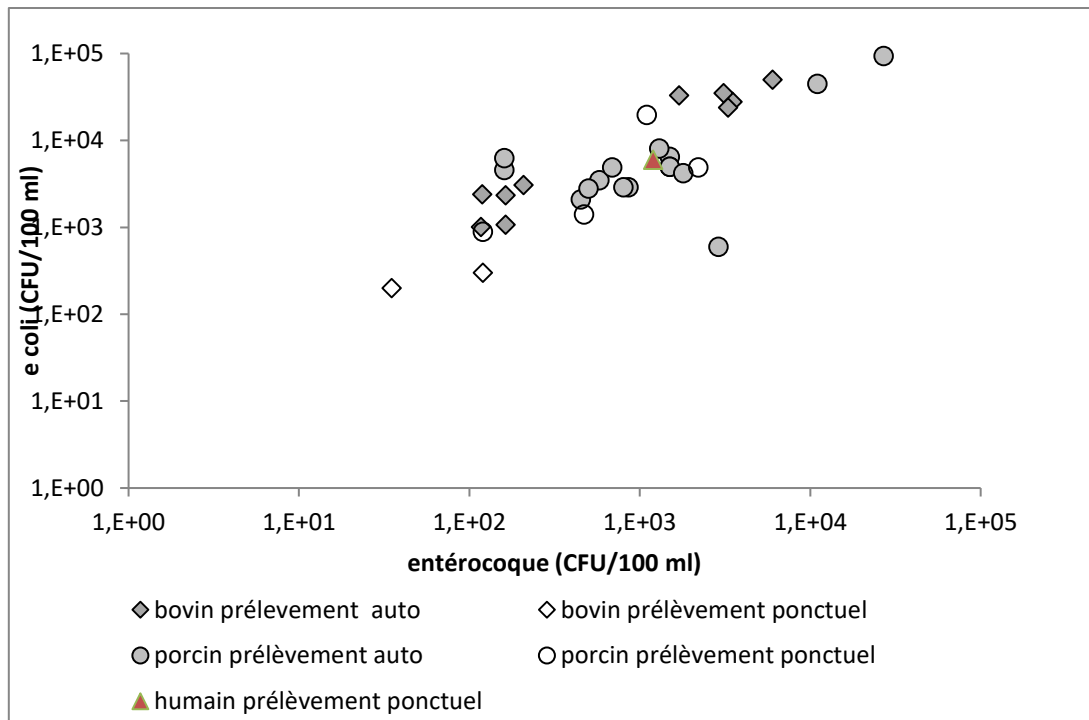


Figure 33: Origine des contaminations fécales (humaine, porcine, bovine) sur le BV de Kervidy-Naizin par prélèvement automatique en crue (auto) et en prélèvement ponctuel

Les contaminations fécales les plus fortes sont essentiellement obtenues lors des épisodes de crue (figure 34). Les teneurs cumulées élevées, comprises entre 500 et 3200 ng/L sont en général associées à des teneurs en *E. coli* supérieures à $5 \cdot 10^3$ CFU/100 ml. Trois points importants sont à retenir :

- Les concentrations les plus fortes de RM sont mesurées en période d'épandage et associée à des contaminations fécales
- de fortes concentrations en *E. coli* ne s'accompagnent pas toujours de fortes teneurs en RM.
- Des concentrations supérieures à 200 ng.L^{-1} sont mesurées en l'absence de contamination fécale. Un stockage dans des sols et un transfert par écoulement de subsurface est vraisemblable et est à approfondir.

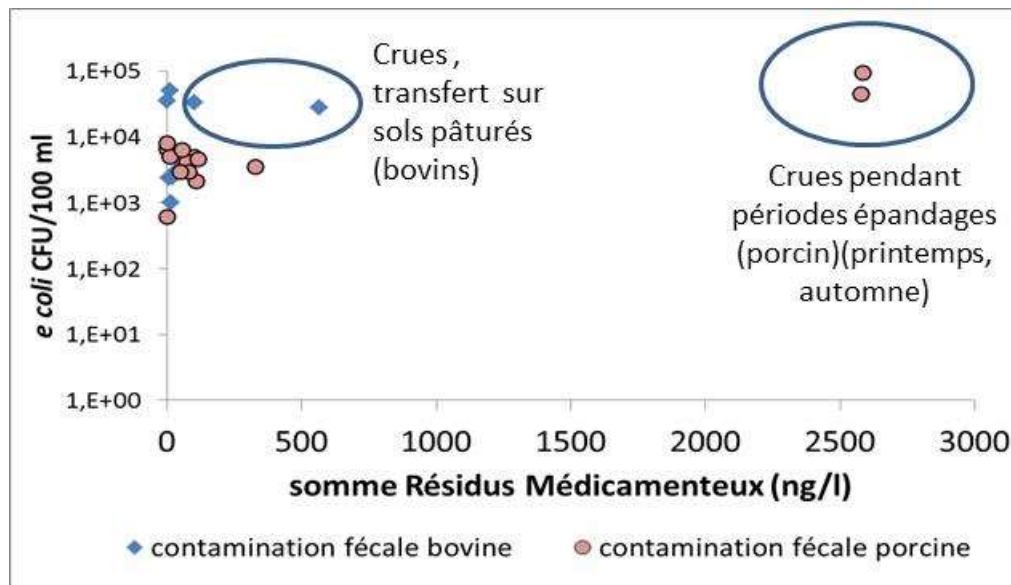


Figure 34 : Relation entre les teneurs cumulées de tous les RMV et les concentrations en *E. coli*

4 . Quels hot spots et hot moments dans les agrohydrosystèmes pour les différents polluants COD, phosphore, résidus médicamenteux et nitrates ?

4.1 Hot spots et hot moments pour le COD

Mes travaux de recherche ont eu pour objectif de mieux quantifier le rôle des zones humides sur la contamination des eaux par le COD. Ils contribuent plutôt à argumenter les dys-services des sols hydromorphes, dans la mesure où la présence de COD est un facteur déclassant vis-à-vis de la DCE sur de nombreux bassins versants, et un précurseur des composés halogénés dans les stations de traitement d'eau potable.

Remarquons ici que cela s'oppose au service écosystémique des zones humides mis en avant vis-à-vis de l'excès de nitrates dans les eaux, service qui a été quantifié ((Montreuil and Merot, 2006), intégré dans les modèles spatialisés de transfert d'azote dans les bassins versants (Ferrant *et al.*, 2011) allant jusqu'aux scénarios de changement de pratiques et d'occupation du sol (Moreau *et al.*, 2012).

Il ressort de mes travaux que les zones humides sont bien les hot spots des émissions de COD dans les bassins versants. Au-delà, mes recherches en collaboration avec mes collègues de l'UMR SAS et Géosciences Rennes, ont montré que les sols hydromorphes à faible profondeur et cultivés étaient également des zones contributrices mais dont la contribution était limitée par la connexion des sols à la rivière via la nappe de versant.

Deux moments où les concentrations sont les plus élevées dans les sols ont été clairement identifiés :

- i) Lors de la remontée de la nappe dans les sols, une remise en solution de COD issus principalement de l'activité microbienne via la minéralisation et influencée par les conditions climatiques de l'été précédent ;
- ii) Lors de la réduction des oxyhydroxydes de fer qui induit la désorption du COD par dissolution réductrice de la phase porteuse, et désorption contrôlée par l'augmentation du pH.

Ces deux moments de production dans les sols ont un effet sur la concentration en COD dans la rivière lorsqu'il y a connexion des sources (sols) avec la rivière. C'est le cas :

- i) En début de cycle hydrologique (période A dans les parties précédentes) et pendant les crues,
- ii) Lors des crues, en période B
- iii) mais pas forcément le cas lorsque les nappes descendent (comme en période C) ou en période de hors crue car les transferts d'eau de la zone humide à la rivière sont faibles comparativement aux flux apportés par la nappe.

4.2 Hot spot et hot moment des émissions d'orthophosphates

[A.21] R. Dupas, G. Gruau, S. Gu, G. Humbert, A. Jaffrézic, C. Gascuel-Oudou (2015), Groundwater control of biogeochemical processes causing phosphorus release from riparian wetlands, Water Research, 84, 307-314, DOI:10.1016/j.watres.2015.07.048.

Le fonctionnement de la zone humide et son rôle dans le contrôle des transferts d'autres polluants que l'azote et le COD a été relativement peu étudié. De par leur position topographique en fond de vallée, les flux de sédiments, de nutriment et de pesticides convergent vers ces zones.

La thèse de Rémi Dupas, sous la direction de Chantal Gascuel-Oudou, s'est déroulée en parallèle de celle de Guillaume Humbert, et nous avons saisi l'opportunité de pouvoir acquérir conjointement et à haute fréquence des données de concentrations en P et en COD dans les sols et la rivière.

Le contexte de la pollution des eaux par le phosphore dissous est un peu différent de celui du COD. Le rôle des pratiques agricoles sur l'enrichissement des sols par le phosphore et les transferts de surface ou subsurface a été bien étudié et a montré toute l'importance de bien

adapter les apports de P aux besoins des plantes pour limiter les excès et les risques de transferts des sols vers les eaux.

Les zones humides sont considérées comme des zones tampons pouvant atténuer la pollution des eaux par la rétention du phosphore particulaire et l'absorption du phosphore soluble sur les constituants du sol. Mais leur rôle comme source de PO_4 était aussi évoqué. Les principaux résultats (Dupas *et al.*, 2015) montrent que :

- i) les zones humides sont bien des hot spots d'émission de P dissous dans les agrohydrosystèmes,
- ii) les hot moments de production des orthophosphates dans les sols sont quasiment les mêmes que pour ceux du COD : la réhumectation des sols après l'été induit la mobilisation d'un pool de P mobile, probablement d'origine microbienne. La teneur en P du sol contrôle la variabilité spatiale de ce flush de minéralisation.
- iii) Les conditions anoxiques en fin d'hiver provoquent la réduction des hydr(oxydes) et la mobilisation du PO_4 dans la solution du sol.
- iv) Les crues très ruisselantes de printemps, après des épandages, contribuent aux transferts de P.

L'hypothèse est que le phosphore est apporté dans la zone humide située en bas de pente par de l'érosion du versant. Il est temporairement stocké puis déstocké en fonction des variations des niveaux de la nappe et des conditions de réduction. Il semble exister un gradient latéral de concentration en P avec des concentrations plus élevées proche des surfaces cultivées (de 700 à 1250 mg.kg^{-1}) et qui diminuent en avançant dans la zone humide (de 500 à 1000 mg.kg^{-1}).

Le bassin versant peut donc être vu comme une mosaïque paysagère comprenant des espaces cultivés et des espaces interstitiels (haie, zone enherbées, zones humides) situés en aval des sols cultivés. Ces zones tampons ont un rôle avéré sur le stockage, donc d'atténuation des transferts de polluants nitrate et de phosphore particulaire. Ce qui est nouveau ici, c'est de montrer que le stockage est réversible dans le temps, dépendant des conditions hydro climatiques qui régulent la variabilité intra et inter annuelle des concentrations dans les rivières des têtes de bassin versant agricoles.

Lorsque les transferts latéraux d'eau dans les versants sont rapides, l'épuration des nitrates peut être limitée, car le temps de résidence n'est pas suffisamment long. Par contre, la mise en place de conditions réductrices qui favorisent en premier lieu la dénitrification provoque la mobilisation de COD et de PO_4 dissous et l'apparition dans le paysage de réservoir, hot spot, susceptibles d'être connecté à la rivière en cas de crue. L'organisation spatiale des sols semble donc déterminante car l'extension des zones humides, la superficie des zones humides effectives sur la surface du bassin versant, et l'organisation des sols dans ces endroits stratégiques pour la régulation de la qualité de l'eau pourrait être un facteur de

contrôle de la variabilité spatiale inter bassins. Ces points seront développés dans le projet scientifique.

4.3 Implications pour la suite des études sur les transferts de résidus médicamenteux

Les principaux mécanismes de transfert des RMV évoqués dans la littérature sont des transferts de surface qui se font en période de pluie, et sont souvent associés aux contaminations fécales. Or les premiers résultats obtenus sur l'ORE Agrhys et dans d'autres BV montrent qu'il peut exister des « fuites » de RMV en dehors des périodes de pluie importantes.

On peut faire l'hypothèse que les mécanismes de stockage de phosphore particulaire/déstockage et émissions de phosphore soluble mis en évidence par Dupas et al. (2015) sont identiques pour les RMV car ils peuvent se stocker dans les sols, comme le phosphore, et les temps de demi vie peuvent être long (Lin and Gan, 2011). Cependant, ils peuvent également être biodégradés dans les sols.

Il me semble intéressant d'approfondir la question de la présence de RMV dans les sols des zones tampons et d'étudier leur mobilité dans la solution du sol en suivant des démarches similaires à celles qui ont été mises en œuvre jusqu'ici à savoir l'échantillonnage simultané dans les sols et dans la rivière. Le modèle conceptuel des sources et des transferts élaboré pour C, N et P peut, peut-être, expliquer également la variabilité temporelle des concentrations en RMV dans la rivière. Ce modèle permet d'identifier les lieux stratégiques dans le BV et les périodes clé définies par les niveaux de nappe pour étudier la mobilité des RMV. Ces questions seront développées dans le projet.

4.4 Implications pour la modélisation

Les travaux sur les sources et mécanismes de transfert du P dans le BV sont d'ores et déjà intégré à TNT2-P ((Dupas *et al.*, 2016). Ce modèle permet de simuler les flux d'eau latéraux et les entrées de nitrates dans les zones humides. Il spatialise la fonction de dénitrification dans le paysage. L'intégration du module phosphore au modèle de transfert d'eau permet d'estimer les variations temporelles de concentrations en orthophosphates dissous sur l'ORE Agrhys.

A court terme, les résultats issus des travaux des thèses de Lambert (2013) et Humbert (2015) seront intégrés sous le même formalisme grâce à la collaboration avec Jordy Salmon, ingénieur de recherche chargé du développement des modèles et Ophélie Fovet, chargée de

recherche INRA à l'UMR SAS. Ces résultats sont attendus dans le cadre de l'ANR MOSAIC puisque nous avons annoncé en 2012 que nous arriverions à un modèle spatialisé et couplé des transferts de C et N.

Ma contribution à la modélisation est de préciser les propriétés du sol importantes à prendre en compte dans les modèles pour expliquer à la fois la variabilité spatiale et la variabilité temporelle des solutés dans la rivière ; la construction du modèle et le codage étant confiée à J. Salmon.

5. Bilan de la diffusion, transfert de connaissance

5.1 Actions de recherche avec vocation de transfert

Pendant 5 ans, j'ai coordonné une unité d'enseignement sur les structures du paysage et la qualité de l'eau dans les bassins versant. Cela m'a donné l'opportunité de développer des partenariats avec de nombreuses structures de transferts des connaissances vers le développement territorial et de participer à ces actions de transferts.

Dans le double contexte de la directive habitat faune flore et de la directive cadre sur l'eau, l'obligation de compenser les impacts d'un projet en rétablissant la qualité environnementale du milieu impacté à un niveau au moins équivalent à l'état initial et si possible d'obtenir une plus-value écologique nécessite l'acquisition d'une méthodologie d'évaluation des fonctions des zones humides. Le Forum des Marais de l'Atlantique (FMA) coordonne un réseau de zones humides de référence et restaurées pour fournir des outils d'évaluation des fonctions écologiques ou de régulation de la qualité de l'eau. Ce réseau développé dans le Finistère a pour ambition d'être régionalisé et devrait dans les deux prochaines années intégrer une diversité de conditions pédoclimatiques. La partie projet de cette HDR développera les objectifs de travail que j'envisage en tant que responsable scientifique du volet Eau en collaboration avec Armel Dausse, chargée de mission FMA.

Le Centre de Ressource et d'Expertise Sur l'Eau en Bretagne (CRESEB) est très actif dans la mise en relation des demandes sociétales et des programmes de recherche. Je dois, dans les mois qui viennent, proposer une journée d'information sur les transferts de résidus médicamenteux dans les bassins versants pour les chargés de mission qualité de l'eau, élus, pour la région Bretagne. J'ai été invité à un séminaire de bilan des connaissances sur les transferts organisé par la Chambre Régionale d'Agriculture de Bretagne en janvier 2014 et nous avons également réalisé un film sur les sols [DT.2].

L'enseignement m'a fait prendre conscience de l'importance de ne pas négliger la diffusion dans des revues en français, accessibles aux réseaux professionnels. Nous faisons, bien entendu, travailler les étudiants sur des synthèses bibliographiques à partir d'articles de rang A, mais une fois en situation professionnelle dans des bureaux d'études, la plupart n'ont ni l'accès, ni le temps pour lire ces articles. Aussi, depuis quelques temps, je valorise également mes travaux de recherche soit par des guides techniques [DT.3, 4, 5] ou des articles dans des revues d'ingénierie [ACLN.2 à 5.].

5.2 Diffusion via l'enseignement et les TICE

L'Université de Rennes est précurseur dans le domaine des TICE. En effet, le premier Campus Numérique ENVAM Environnement et Aménagement a été créé à Rennes en 2000. C'est un ensemble de formations à distance, par internet, entièrement dédiées à l'environnement et à l'aménagement. Il a été conçu par un consortium d'universités, de grandes écoles et d'organismes de recherche (INRA, CNRS) ; il est labellisé par le Ministère de l'éducation nationale et permet de délivrer des crédits, voire des diplômes de niveau L3 à M2.

Dès 2003, j'ai coordonné le module numérique de science du sol réalisé avec notre équipe d'enseignants chercheurs [DT.6]. Puis j'ai participé à plusieurs modules [DT.7 et 8]. Nous assurons également le tutorat de ces modules.

La spatialisation des risques de transferts des polluants dans les bassins versants et le rôle des structures du paysage pour limiter la contamination diffuse agricole a été développée dans le diagnostic de bassin versant proposé par la méthode Territ'eau dans le cadre de l'agrotransfert Bretagne (partenariat INRA et chambre d'agriculture de Bretagne) (Gascuel et al., 2009, https://agro-transfert-bretagne.univ-rennes1.fr/Territ_eau/). J'ai participé au module sur les risques liés au COD et coordonné le développement de deux ressources TICE sur UVED pour diffuser cette approche innovante de hiérarchisation des zones à risques de transferts des polluants dans les bassins versants [DT.9 et 10]. J'utilise ces outils en formation initiale de L3 à M2. Je leur fais découvrir d'autres ressources TICE accessibles en ligne pour qu'ils identifient qu'ils peuvent se former via ces ressources numériques au fur et à mesure de leur évolution professionnelle. Notre unité d'enseignement a récemment participé à un MOOC sur le paysage proposé sur la plateforme FUN [DT.11]. Je participe également à un projet de ressources numériques sur les sols dans le cadre de Agreenium avec les écoles Supagro, AgroParisTech et l'Université de Chambéry.

Enfin, j'ai coordonné depuis 2004 successivement une licence professionnelle (2004-2011, 20 étudiants par an) l'option Sol Eau Hydrosystème de la spécialisation d'ingénieur Génie de l'Environnement (2008-2015, 12 étudiants M2/an) avec deux collègues enseignant chercheur en hydrobiologie et en hydraulique. Depuis janvier 2016, je suis responsable de la spécialisation Génie de l'Environnement, que je co-porte avec C. Darrot, sociologue. Nous avons animé la réforme du contenu du M2, la redéfinition des objectifs de formation, des compétences à acquérir et des maquettes pédagogiques pour trois options (40 étudiants par

an/ 20 enseignants chercheurs). Le projet de formation est centré sur l'ingénierie des territoires et les transitions (loi sur la biodiversité, loi sur la transition énergétique, transition numérique, évolution vers des modèles agroécologiques) dans un contexte d'influence croissante des dynamiques urbaines dans les débats alimentaires, agricoles et ruraux. La spécialisation 'Génie de l'environnement' forme des professionnels capables d'appréhender la complexité des relations agriculture - environnement, d'étudier les processus dans une démarche pluridisciplinaire et de mettre en place une gestion intégrée des espaces ruraux ou périurbains et des milieux "naturels". Le profil des ingénieurs issus de cette formation est :

- **généralistes** mais ayant **des compétences spécialisées** (aménagement des milieux, économie et sociologie rurale, écotechnologie, hydrologie, science du sol, écologie quantitative, hydrobiologie continentale,...)

- maîtrisant les **outils d'analyse et de gestion des territoires**
- qui par leur pluridisciplinarité et leur adaptabilité seront capables de **dialoguer avec les divers acteurs** du monde socioprofessionnel
- capable **d'innover en matière d'ingénierie environnementale**, de pratiques d'aménagement et de systèmes de production durable.

La formation possède deux spécificités nécessaires à l'approche d'enjeux environnementaux complexes (gestion des ressources naturelles, systèmes alimentaires) : i) l'articulation étroite entre sciences de l'ingénieur et sciences sociales afin d'appréhender la complexité des processus liés à ces objets : multi-enjeux, multi-acteurs, ii) l'approche de ces enjeux à l'échelle systémique du territoire.

Cette formation est une excellente opportunité pour diffuser, entre autres, les travaux réalisés dans l'UMR sur la gestion intégrée des sols et des eaux.

6. Quelles priorités de recherche ?

Avant d'aborder le projet de recherche, j'identifie quelques points clé de mon parcours scientifique. J'ai étudié un milieu d'intérêt particulier : les zones humides de tête de bassins versant étendus ensuite, par un développement logique, aux versants. Ma démarche centrée sur un élément spécifique, le COD, qui est au cœur de la question de la qualité des eaux et de la régulation des flux dans les paysages (pollution organique, support de micropolluants, interactions avec le cycle de l'azote, émission de gaz et réchauffement climatique ...) est devenue peu à peu multi-élémentaire. Cela a abouti à une ouverture sur des thématiques scientifiques où il y a une grande attente sociétale et peu de connaissance, les RMV dans l'environnement. Le projet est en continuité avec ce parcours : i) des activités d'expertise sur le fonctionnement biogéochimiques des sols et la qualité de l'eau sur les éléments majeurs C, N et P, et ii) un intérêt fort pour mieux comprendre les sources des RMV dans les BV, car il y a peu de projets de recherche sur ce thème.

La variabilité temporelle et spatiale des flux de solutés dans les têtes de bassins versants impacte la qualité de l'eau et la santé des écosystèmes localisés en aval. En 1964, Leopold LB (1964) indiquait déjà que 70% du réseau hydrographique des Etats Unis était localisé dans ces têtes de BV. En France, elles occupent 43 % du territoire national (Legeay et al., 2015) et représente près de 75% du linéaire du réseau hydrographique en France.

Ces territoires assurent de nombreuses fonctions écologiques et de régulation de l'eau. Celles-ci peuvent être perturbées par les pressions anthropiques et les forçages climatiques qui exacerbent ou inhibent certains processus clés assurant les fonctions. Les ratio C:N:P:Si qui contrôlent l'eutrophisation semblent dépendants de processus de stockage et de déstockage dans les têtes de BV bassins versants (Rosemond *et al.*, 2015).

Les têtes de bassins versant dans les agrohydro systèmes sont donc des endroits stratégiques où mettre en place les actions pour protéger les ressources sol et eau (Lowe and Likens, 2005).

Les processus biogéochimiques des sols qui contrôlent en partie les flux d'eau et de matière dans les bassins versants dépendent de combinaisons complexes des propriétés chimiques, physiques et biologiques des sols qui varient dans l'espace et dans le temps. La prise en compte des propriétés des sols pour mieux comprendre la variabilité spatio-temporelle des concentrations dans les BV est un enjeu de recherche majeur.

Mon projet à court et long terme se structure en trois axes de recherche déclinés selon des échelles spatiales :

i) couplage et découplage des transferts de C, N P et RMV dans les versants. L'articulation versant cultivé/zone humide est une zone biogéochimique et hydrologique active dont la taille varie en fonction des saisons et de la variabilité climatique interannuelle. C'est un lieu stratégique où des processus verticaux ou latéraux de transfert des solutés semblent contrôler la variabilité temporelle de ces solutés dans la rivière. Une communauté de chercheurs à l'OSUR travaille actuellement sur ces questions de couplage et découplage dans les paysages et je pense y contribuer en amenant une compétence centrée sur les sols.

La compréhension des facteurs de transferts de polluants émergents dans les agrohydrosystèmes est un enjeu important dans l'évaluation des impacts des pratiques agricoles sur la ressource en eau. J'ai initié les recherches sur les RMV dans notre UMR en 2011 en cherchant à étudier le rôle des pratiques agricoles et notamment les épandages sur la variabilité spatio-temporelle des RMV dans les eaux superficielles. Ce projet peut être développé en testant le modèle conceptuel développé sur l'ORE Agrhys pour identifier les réservoirs de RMV dans le paysage. La question des impacts de l'exposition à ces polluants sur la santé des écosystèmes et sur la santé humaine est aujourd'hui peu étudiée. Je souhaite développer des collaborations internationales sur les questions d'évaluation des expositions sur cet ORE.

ii) relation type de sol / fonctions de dénitrification et de production de COD. L'objectif est d'analyser la variabilité spatiale des propriétés des sols de zone humide à l'échelle régionale en s'appuyant sur les bases de données issues de programme de surveillance des sols. Puis de faire le lien entre propriétés des sols et fonction. En effet, les propriétés des sols définissent plusieurs fonctions de stockage, d'épuration, qui génèrent un potentiel intrinsèque du milieu à transférer ou épurer. Les pratiques agricoles et le climat agissent en modulant les émissions ou le stockage.

iii) les services écosystémiques fournis par les sols. La réflexion sur les fonctions des sols de stockage ou de déstockage de C N et P conduit à la notion de services et dis-services écosystémiques fournis par les sols. Les propriétés des sols déterminent en partie les processus biophysiques régulant les services de régulation de la qualité de l'eau. Le cadre conceptuel de définition des services écosystémiques (SE) fournis par les sols, malgré de nombreuses publications, reste encore flou aujourd'hui.

6.1. Couplage et découplage des transferts de C, N P et des RMV dans les versants.

6.1.1. Une boîte à outil pour le traçage des MOD dans les bassins versants agricoles

L'ANR MOSAIC qui porte sur les flux de C dans un agrohydrosystème s'achève en 2018 et la dernière année va être consacrée à l'intégration des résultats obtenus sur le cycle du C, et notamment sur les processus régulant la stabilisation du C dans les paysages.

La quantification des flux de C stabilisé dans le sol et des flux de CO₂ ou du C dissous dans le paysage montre que la teneur en eau des sols, et donc l'hydromorphie des sols, est un facteur de régulation essentiel des flux. Ainsi, la différenciation des sols du bassin versant en deux grands domaines, sols sains et sols hydromorphes et dégradés, initiée lors des premiers travaux sur Kervidy-Naizin dans les années 1995, est encore et plus que jamais une clé d'interprétation des dynamiques des flux de C dans les mosaïques paysagères.

Les travaux de traçage des MOD par la fluorescence 3D sont en cours de publication. Les deux campagnes de terrain 2013 à 2015 axées sur des prélèvements de solutions de sol et de rivière ont permis de caractériser la composition chimique de la MOD (via l'analyse de trois familles de biomolécules : les lignines et tannins, les polysaccharides et les acides gras) et le $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ en collaboration avec L. Jeanneau et A.C Pierson Wickmann de Géosciences Rennes

Peu d'étude ont croisé les méthodes de traçage sur un même site. La mise en perspective des informations apportées par chacun des outils, leur complémentarité ou leur divergence sur la question de l'identification des sources de COD dans un bassin versant va donc être étudiée. Ces travaux visent à proposer une sorte de boîte à outil du biogéochimiste spécialiste des transferts de matières organiques dissoutes, sur le même concept que ce qui a été développé avec les marqueurs de contamination fécale. Certains marqueurs pouvant être pertinents pour tracer la MOD de matière organique exogène, d'autres pour tracer les MOD issus de différents types de sol.

J'ai commencé le traçage des MOD issues des effluents d'élevage ou des résidus végétaux en utilisant des ratios simples tryptophane/humic like ou Bio/géo (Bilal et al., 2010, Jaffrezic et al., 2011). Puis, en collaboration avec le professeur Inamdar de l'Université du Delaware, G. Humbert dans sa thèse a mis en œuvre la méthode Parafac avec cinq composantes (Humbert et al., 2017 en révision). Cette analyse approfondie a permis de tracer des MOD issues du versant cultivé et des zones humides et de mieux comprendre les sources dans le paysage. Cependant, cela a nécessité un échantillonnage dense et ce sera difficilement reproductible sur d'autres bassins versants. La fluorescence 3D est un outil simple à mettre en œuvre pour tracer les MOD des effluents d'élevage.

6.1.2. Pratiques agricoles, climat, transferts de C, N, P et RMV

Le paysage peut être considéré comme un assemblage d'unités hydropédologiques dont les plus importantes pour les transferts de COD à la rivière seront les unités de sols hydromorphes dès la surface, riches en C et proches de la rivière. Cependant, l'extension spatiale de la connexion sol-versant via la nappe, variable selon les conditions hydroclimatiques, montre que les sols hydromorphes temporaires souvent cultivés, dont l'hydromorphie est présente sur le premier mètre, contribuent également aux transferts. En effet, des écoulements latéraux rapides vont mobiliser les solutés vers les bas de versants. Les zones à risque de transfert de subsurface dans les paysage sont définies par une hydromorphie à partir de 80 cm (Cf Territ'eau).

Il me semble important d'aborder, de manière conjointe les processus de transferts de C, N, P et RMV dans les sols cultivés pour quatre raisons :

- i) Il existe peu de travaux sur l'étude simultanée des transferts de C, N et P à l'échelle du profil de sol. On note ainsi un besoin de référence sur le synchronisme des transferts et émissions vers les eaux, notamment sur l'évolution de la stoechiométrie des ratios ainsi que d'une caractérisation de la qualité des MOD.
- ii) Le recyclage agricole des effluents d'élevage en contexte d'élevage intensif conduit au stockage de phosphore mais également de molécules organiques ou métalliques introduites dans l'alimentation animale (Cu, Zn, médicaments). La mobilisation du COD et du PO₄ est peut-être associé à la mobilisation de molécules potentiellement néfaste pour la santé des écosystèmes.
- iii) A priori, les transferts verticaux de COD et PO₄ sont considérés comme relativement mineurs car ces deux solutés s'adsorbent fortement sur les horizons minéraux. Mais ce n'est pas si évident. Plusieurs études montrent des transferts plus rapides via des chemins préférentiels ((Mei *et al.*, 2012); (Terajima and Moriizumi, 2013), (Gannon *et al.*, 2015))
- iv) les MOD peuvent augmenter la mobilité des micropolluants organiques dont les RMV font partie (Chabauty *et al.*, 2016).

Le recyclage des effluents d'élevage, les intercultures et le climat sont des variables de forçage des couplages et découplages des transferts et des transformations biogéochimiques. Pour mieux appréhender les cycles et flux de C, N et P dans les bassins versants, il me semble pertinent d'analyser les interactions pratiques climat sur les processus de transfert. Les processus doivent être étudiés au champ en ayant connaissance des facteurs de contrôle température et humidité.

L'étude de ces transferts en zone non saturée est difficile à mettre en œuvre in situ dans les parcelles de l'ORE Agrhys. Par contre, le dispositif lysimétrique EFELE du SOERE PRO (produit résiduaire organique), (<https://www6.rennes.inra.fr/umrsas/Outils-et-dispositifs/Dispositifs/EFELE>), est un outil idéal pour quantifier les exportations de C, N et P dans les sols cultivés et les effets du recyclage des matières organiques et/ou d'une interculture sur les flux verticaux dissous. L'étude des transferts de RMV est plus complexe car la nature des antibiotiques dans les effluents varient selon les années. Il faudrait presque envisager de doper les effluents avec une ou plusieurs molécules.

Je participe avec T. Morvan, responsable de l'ORE, au suivi des flux et concentrations des solutés. Deux années de suivi permettent déjà de mettre en évidence une variabilité interannuelle de l'évolution du COD dans les eaux de drainage à 40 cm et des concentrations non négligeables à 90 cm en reprise de drainage (figure 35). La qualité de ce COD est également caractérisée par fluorescence et absorbance. Ainsi les interactions « pratiques et climat » sur la quantité et la qualité des MOD peuvent être analysées.

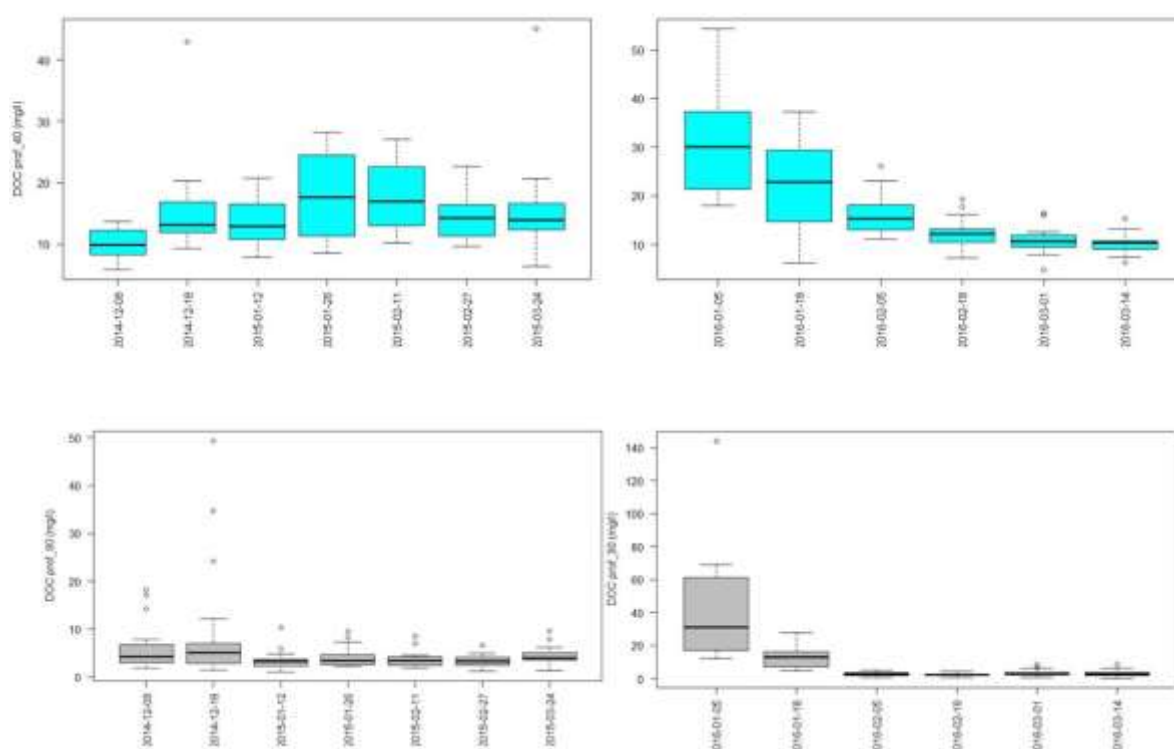


Figure 35 : concentration du COD dans les eaux de drainage du dispositif EFELE pour les lysimètres à 40 cm de profondeur (en haut) et 90 cm de profondeur (en bas), pour l'année 2014-2015 (gauche) et 2015-2016 (droite). Les max, min, médiane représentent la variabilité mesurées sur les différentes modalités des effluents.

Les facteurs de contrôle, biotique ou abiotique, de cette variabilité temporelle, seront recherchés car des mesures hautes fréquences de température et d'humidité du sol sont disponibles.

Ce dispositif permet également d'étudier le couplage/découplage des flux de C, N et P à l'échelle du profil de sol en relation avec les pratiques agricoles (couverts végétaux et recyclage agricoles des effluents d'élevage). (figure 36).

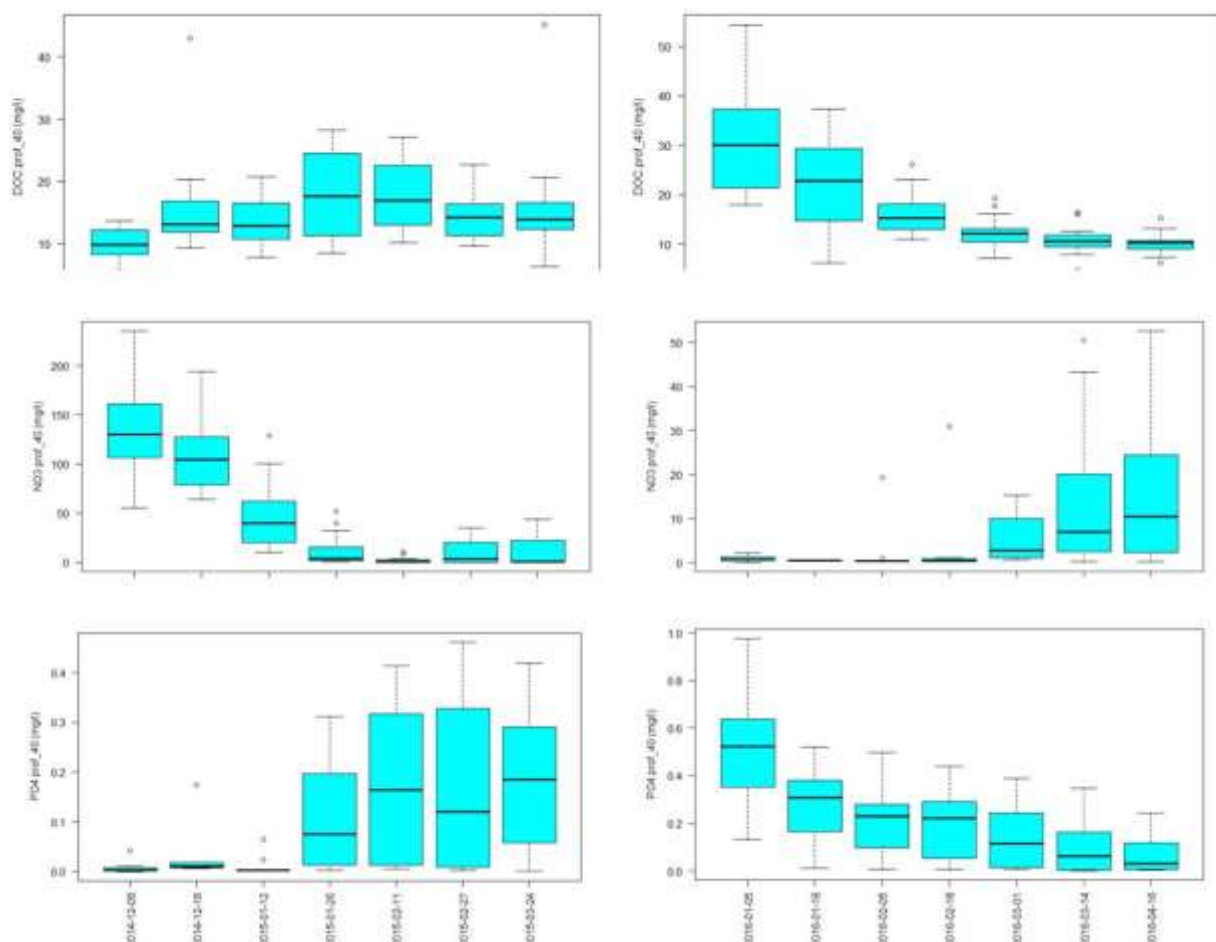


Figure 36 : évolution des concentrations en COD (haut), nitrate (milieu) et orthophosphate (bas) sur la période de drainage 2014-2015 (gauche) et 2015-2016 (droite) sur toutes les modalités testées.

On peut d'ores et déjà mettre en évidence :

i) un certain synchronisme entre COD et PO₄ mais des dynamiques contrastées selon les années, augmentation des concentrations au cours de l'année 2014-2015 et diminution l'année suivante

ii) des évolutions de NO_3^- opposées à celles du COD et PO_4 .

iii) une variabilité forte associée à la nature des effluents recyclés sur les sols.

Cette étude contribuera à la compréhension du bouclage des cycles biogéochimiques en apportant des éléments de réponse sur le couplage et découplage de ces éléments, les phases d'équilibre et de déséquilibre dans les ratios mis en jeu entre ces éléments chimiques.

6.1.3. Résidus médicamenteux vétérinaires dans les agrosystèmes : stockage dans les sols et mécanismes de transfert sol rivière.

6.1.3.1 Quels sont les enjeux et les pistes de recherche liés à la dissémination des résidus médicamenteux dans les agrosystèmes ?

En 2014, l'OMS dresse un rapport très complet de l'antibiorésistance à l'échelle mondiale. Tous les pays sont touchés. La dissémination des résidus médicamenteux dans l'environnement pose de graves problèmes de santé publique. L'antibiorésistance se développe lorsque les bactéries sont en contact avec de fortes doses d'antibiotiques mais également pour des concentrations inférieures à la concentration minimale inhibitrice, concentration la plus faible qui inhibe la croissance bactérienne (Andersson and Hughes, 2014). Ces concentrations faibles sont fréquemment rencontrées dans l'environnement.

La plupart des études sur l'occurrence des antibiotiques dans les bassins versants se sont particulièrement intéressées au devenir des RM émis par les stations d'épuration et peu de travaux portent sur l'occurrence, la variabilité spatiale et temporelle des antibiotiques dans les bassins versants dominés par l'agriculture et notamment en contexte d'élevage intensif (Jaimes-Correa *et al.*, 2015)). Les résidus pharmaceutiques sont majoritairement (de 30 à 90%) excrétés dans les urines et fèces des animaux, principalement sous la forme de la molécule mère (Sarmah *et al.*, 2006). Les résidus pharmaceutiques et leurs métabolites s'accumulent dans les sols suite aux épandages (Rosendahl *et al.*, 2011)

De nombreuses études en colonnes, en lysimètres ou sur des simulations de pluie montrent le transfert des résidus vétérinaires vers les eaux de surface par lixiviation ou ruissellement de surface ((Aga *et al.*, 2003), (Kay *et al.*, 2005), (Burkhardt *et al.*, 2005) (Blackwell *et al.*, 2007). Cependant la compréhension des sources et voies de transfert dans les bassins versants reste un enjeu de recherche mis en perspective dans plusieurs synthèses sur l'occurrence des RM et l'évaluation du risque d'exposition de la population humaine ou d'évaluation des impacts sur les écosystèmes aquatiques (Williams-Nguyen *et al.*, 2016). De nombreux modèles d'exposition existent pour prédire les concentrations des RM dans l'environnement. Knäbel *et al.* (2016) confrontent les résultats expérimentaux obtenus par simulation de ruissellement avec les données modélisées pour évaluer les performances du

modèle avec la situation de plein champ. Dans 65% des cas, le modèle surestime les concentrations mais dans les 35 % autres, les concentrations sont plus élevées que celles prédites par le modèle. Ces incertitudes sont mesurées sur des dispositifs expérimentaux de l'ordre de quelques m². Ils mettent en évidence la difficulté d'évaluer les expositions à l'échelle d'un bassin versant, où des processus de stockage et déstockage dans le paysage compliquent les choses. Il existe très peu de sites instrumentés qui permettent de suivre la persistance des RM dans les sols en fonction des pratiques agricoles, d'étudier la mobilité de ces molécules dans les sols et leur transfert à la rivière. L'ORE Agrhys, riche de son expérience sur les transferts de C, N et P pourrait devenir un bon candidat pour mieux évaluer les voies de transferts et la mesure de l'exposition.

6.1.3.2. Le modèle conceptuel de transfert du COD est-il cohérent pour les transferts de RMV ?

Les hot spots et hot moments identifiés pour le COD et le P dissout sont-ils vérifiés pour les transferts de RMV ? Deux idées me font penser qu'il serait intéressant d'explorer le rôle des zones humides sur la régulation des processus de dégradation/stockage et déstockage des RMV dans les paysages.

Le suivi des concentrations en RMV dans les rivières a montré qu'il existait des flushs lors des crues printanières ou d'automne sur des sols ayant reçu des effluents d'élevage. Par contre, des concentrations importantes sont également mesurées en dehors des périodes d'épandages et peuvent être liées à un déstockage des RMV présents dans les sols.

Les travaux de R. Dupas ont montré que les zones humides interceptaient les flux d'eau et de phosphore provenant des sols cultivés, les stockaient provisoirement et libéraient du P dissout en hiver et au printemps ((Dupas *et al.*, 2015). Les RMV ont les mêmes sources que le phosphore en contexte d'élevage intensif (les effluents) et peuvent potentiellement suivre les mêmes voies de transfert.

Nous maîtrisons la démarche méthodologique pour suivre le long du continuum sol-rivière le transfert des RMV. Les étapes clé de mobilisation sont identifiées et un suivi à ces dates clé, fonction du niveau de la nappe par rapport aux horizons de surface, permettrait de répondre aux questions suivantes :

- (1) Les concentrations en résidus de médicaments vétérinaires sont-elles distribuées spatialement dans les sols le long d'un gradient sol cultivé-zone humide ?

Nous disposons d'une série d'une centaine de sols dans le cadre du projet Mosaic, échantillonnés pour être représentatifs des pratiques agricoles, du type de sol, et du gradient d'hydromorphie. Nous envisageons une collaboration avec l'UMR ECOSYS pour

caractériser la fraction biodisponible (Goulas, 2016) de quelques molécules utilisées en médecine vétérinaire, et relier la distribution spatiale aux pratiques.

- (2) Le modèle conceptuel de transfert des solutés est-il validé pour l'étude des transferts de RMV ? Les zones humides enherbées localisées en bas de versant cultivés et soumises à des engorgements temporaires ou prolongés peuvent-elles être le lieu de processus de stockage et déstockage vis-à-vis des RMV ? La difficulté supplémentaire par rapport au COD sera d'étudier l'influence de la teneur en eau sur la biodégradation des RMV dans des sols, car certaines molécules se dégradent plus vite en conditions anaérobies ((Lin and Gan, 2011).

Ces projets visent à mieux intégrer le fonctionnement des BV et le rôle des structures du paysage pour diminuer les émissions de RMV et de bactéries fécales antibiorésistantes dans la rivière. En collaboration avec E. Jardé, spécialiste des marqueurs de contamination fécale, nous avons répondu à l'appel à participation au réseau Cost "Integrating waterborne pathogen risks and socio-ecological systems under climate change".

Sur ce thème des RMV dans les sols et les eaux, j'ai l'ambition de développer des collaborations internationales. L'ORE Agrhys Naizin offre des opportunités de développer ces collaborations en s'appuyant sur les questions d'évaluation des expositions. Il existe peu de sites si bien instrumentés pour étudier les effets conjoints des pratiques et du climat sur les transferts dans les agrosystèmes. Je souhaite faire connaître ce dispositif par les publications en cours, mais également en intégrant des réseaux du type COST pour proposer de venir tester des modèles d'exposition. Ces questions émergent aujourd'hui dans le concept de One Health , une seule santé, qui promeut une approche intégrée, systémique et unifiée de la santé publique, animale et environnementale à différentes échelles.

6.2 Typologie des sols et fonctions biogéochimiques

Quantifier l'hétérogénéité spatiale et temporelle des fonctions des sols constitue un défi pour optimiser les services écosystémiques dans les paysages. Plusieurs écosystèmes comportent des particularités qui peuvent assurer des services très importants, bien plus importants que leur taille ne le laisse présager, et constituent ainsi des hotspots d'activité. Les hotspots biogéochimiques se caractérisent par des zones dans le paysage qui possèdent de très forts taux de réactivité chimiques (Capps *et al.*, 2014) Les fonctions de source ou de puits de N et C assurées par les sols des zones humides sont variables selon les propriétés des sols.

6.2.1 Relation entre type de sol et fonction de dénitrification

Les questions soulevées par les acteurs de terrain et leur demande de mieux prendre en compte les propriétés des sols dans l'évaluation des fonctions des zones humides font écho aux questions de recherche sur l'évaluation des services écosystémiques fournis par les sols. Je réfléchis à cette question depuis environ un an par le biais de l'encadrement de missions courtes d'ingénieur d'étude. Les objectifs sont i) d'établir une typologie des sols sur leur fonction de dénitrification, ii) de mesurer effectivement l'abattement de nitrates dans les eaux du sol et iii) d'élaborer un outil d'aide à la décision pour la restauration ou la préservation de la fonction de dénitrification des zones humides. Nous avons une double entrée, i) une approche de terrain et de mesure in situ, ii) la mobilisation de bases de données régionales sur les sols et de modèles de dénitrification validés.

La principale difficulté pour établir une typologie des zones humides sur leur fonction de dénitrification est d'accéder à des zones humides instrumentées sur des BV d'ordre de Strahler inférieur à trois pour bien prendre en compte la relation sol/versant/qualité de l'eau. Depuis 2015, en collaboration avec P. Merot, je prends connaissance des réseaux de dispositifs d'étude des zones humides existant à l'échelle régionale et nationale (collaboration Forum des Marais de l'Atlantique, Chambre d'agriculture réseau ferme en zone humide, ONEMA suivi des travaux de réhabilitation des ZH dans le cadre de la compensation écologique). Dans la plupart des cas, les zones humides sont équipées de piézomètres permettant la mesure des hauteurs de nappe et le prélèvement d'eau. Des agriculteurs, ou des structures de bassins versant sont en charge du suivi de ces sites et échantillonnent lors des phases saisonnières définies dans le schéma conceptuel ie lors de la montée de nappe, et pendant des niveaux de nappe hauts et prolongés.

Nous disposons ainsi d'un réseau de mesures de la qualité de l'eau dans une diversité de zones humides (sol, climat, pratiques agricoles). Les zones humides étudiées sont toutes à l'interface de versants cultivés et du réseau hydrographique.

L'évaluation du potentiel de dénitrification est réalisée par un modèle simple (Oehler *et al.*, 2010) validé sur un grand nombre de sols hydromorphes, qui a pour variable d'entrée des caractéristiques analytiques des sols (texture, MO, pH, teneur en azote), la température et l'humidité. L'objectif est d'estimer le potentiel de dénitrification des sols en conditions de saturation. Il s'agit bien d'un potentiel, le service ne s'exprimant que lorsque le temps de résidence de l'eau est suffisamment long pour que le processus se déroule et si des flux de nitrates transitent à travers la zone humide.

En complément de ces outils, nous mobilisons la base de données géographique constituée des pédopaysages appelés Unités Cartographiques de Sols (UCS) issue des programmes de surveillance et de cartographie des sols coordonnés par B. Lemerrier et C. Walter. Un pédopaysage représente une portion du paysage dans laquelle les facteurs de génèse des

sols (matériau parental, morphologie, climat, occupation du sol dans certains cas) sont homogènes (figure 37). Chaque UCS contient une ou plusieurs Unités Typologiques de Sols (UTS). Bien que les limites géographiques des UTS ne soient pas représentables à l'échelle du 1/250 000, le mode d'organisation des sols dans l'espace ainsi que leur pourcentage relatif de surface dans l'UCS sont définis et renseignés dans la base de données. (<http://www.sols-de-bretagne.fr>). La description morphologique ainsi que les données analytiques (texture, %C, pH, ..) pour chacun des horizons des profils sont décrits par UTS.

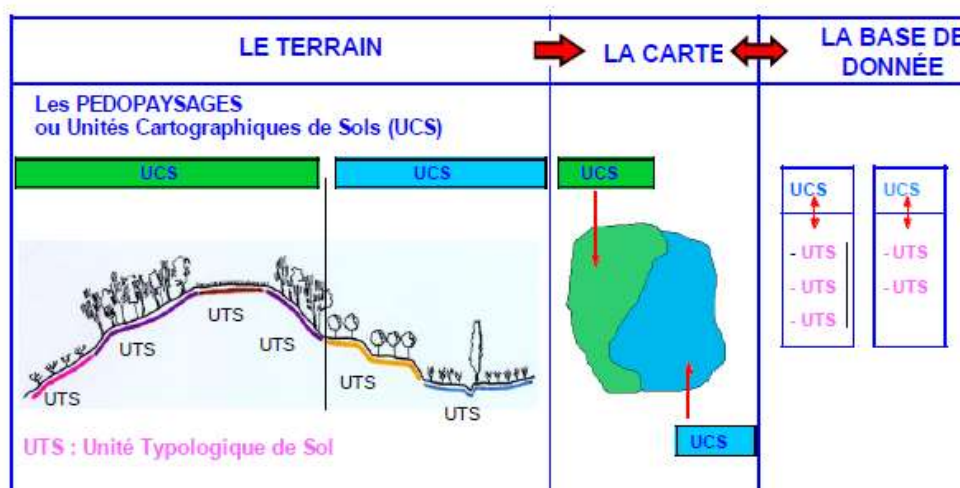


Figure 1. Les concepts de pédopaysage et d'UTS (M. Bomand et J.C. Favrot, INRA Science du Sol, Montpellier)

UCS 12013 : Sols profonds faiblement argilluviés localement hydromorphes des plateaux limoneux sur schistes tendres

Superficie (ha) : 33532	Nombre de polygones : 20	Nombre d'UTS : 10	Organisation des UTS au sein de l'UCS : Connue
Altitude Mini (m) : 3	Altitude moyenne (m) : 93	Altitude Maxi (m) : 200	Pente moyenne (%) : 4
Caractéristiques paysagères : Paysage bocager dégradé, mailles fermées mais réseau de haies lâches ou mailles ouvertes			

Types de sols recensés :

N° UTS	Dénomination	Position dominante dans le versant	Pente (%)	Occupation du sol dominante	Etendue estimée (%)
23	RANKOSOL issu de schiste tendre souvent altéré	Sommet de versant, butte	0	Forêt Céréales	3
51	BRUNISOL moyennement profond issu de schiste tendre souvent altéré	Abord de sommet en butte		Prairie	6
85	BRUNISOL profond issu de limon éolien superposé à un autre matériau	Sommet de versant, plateau Pente faible	0 à 3	Prairie Céréales	10
145	BRUNISOL profond rédoxique issu de limon éolien superposé à un autre matériau	Sommet, plateau Versant, pente faible	0 à 3	Prairie Céréales	10
247	NEOLUVISOL profond rédoxique issu de limon éolien superposé à un autre matériau	Plateau, pente faible	0 à 10	Prairie Céréales	25
251	NEOLUVISOL profond rédoxique issu de schiste tendre souvent altéré	Tiers inférieur de versant	5	Céréales	6
266	NEOLUVISOL profond issu de limon éolien	Plateau			10
280	NEOLUVISOL-REDOXISOL issu de limon éolien superposé à un autre matériau	Sommet de versant, plateau			5
289	NEOLUVISOL-REDOXISOL issu de limon éolien	Bas de versant, talweg d'accumulation			10
431	FLUVIOSOL-REDOXISOL profond d'apport colluvio-alluvial ou alluvial	Bas de versant, vallée			15

Figure 37 : définition des pédopaysages, UCS et UTS (Lemerancier et al., 2011)

La dénitrification est ainsi évaluée sur 191 horizons de surface représentatifs des sols hydromorphes à l'échelle régionale et dans le domaine de validité du modèle.

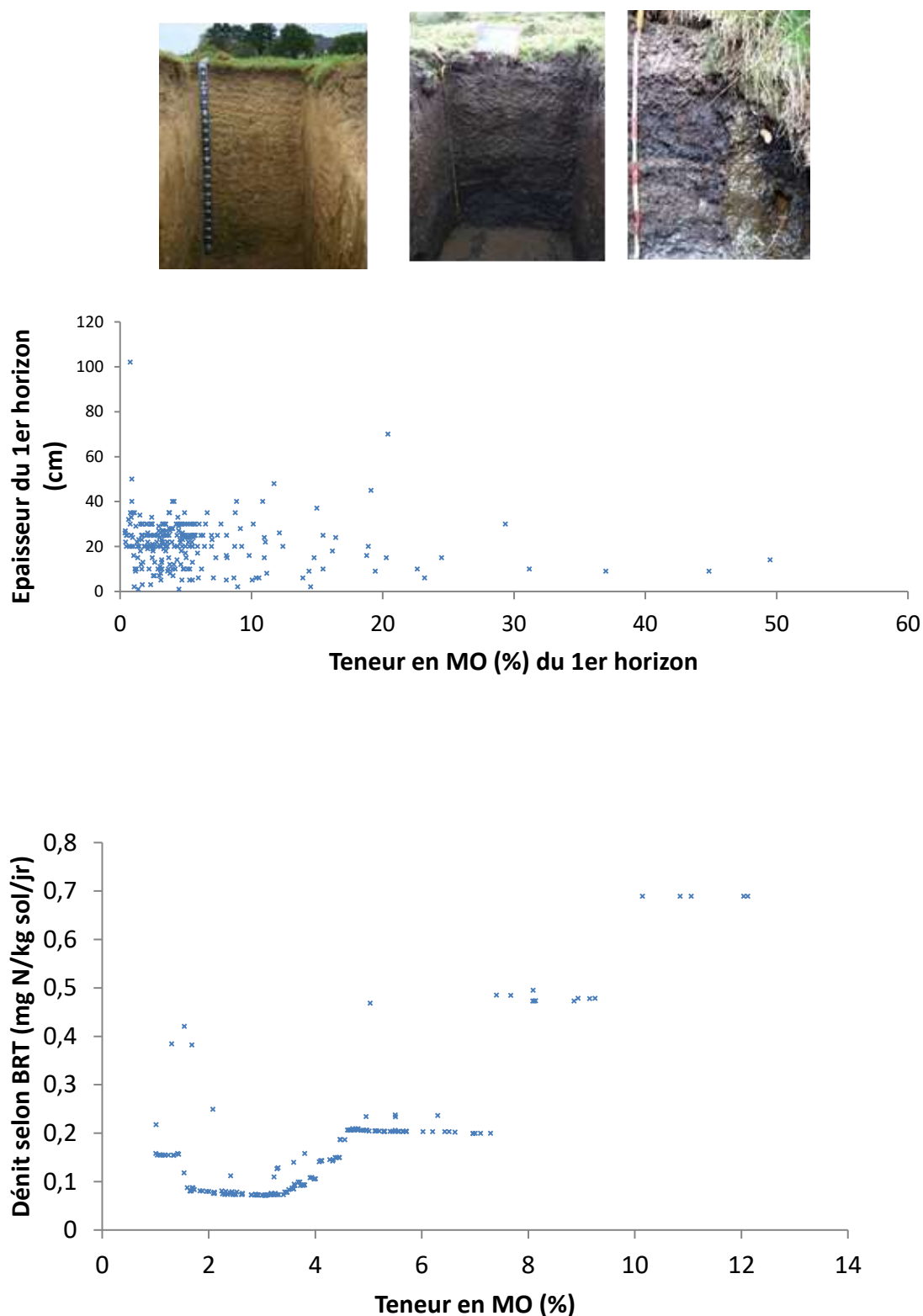


Figure 38 : photos de profil de sols, Epaisseurs et teneurs en MO des 270 horizons organominéraux de sol de zones humides (haut) et dénitrification estimée par le modèle BRT (Oehler et al., 2010) sur les 191 horizons dans le domaine de validité du modèle

A partir de ces premiers résultats, nous réfléchissons à un outil simple à mettre en œuvre pour évaluer le potentiel de dénitrification qui permette d'orienter les actions de restauration ou de préservation des zones humides dans les programmes de reconquête de la qualité de l'eau.

6.2.2 Diversité des sols hydromorphes et production de COD

Le modèle conceptuel élaboré sur l'ORE Agrhys Naizin localise les sources de COD dans les zones humides et attribue un caractère illimité de production de COD aux zones humides ripariennes et limité aux sols hydromorphe de versant. Sur ce bassin versant, les sols hydromorphes sont très homogènes, sols issus de colluvions alluvions avec un horizon organominéral assez peu épais, de l'ordre d'une vingtaine de centimètres. Il faudrait explorer une diversité de profil de sols de zone humide avec un gradient à la fois d'épaisseur, de teneur en matière organique et de rapport C/N pour mettre en relation ces caractéristiques avec les concentrations dans la solution du sol mais également dans la rivière.

J'identifie deux questions de recherche :

- i) Quel est le lien entre propriétés des sols hydromorphes et production de COD ?
- ii) le caractère illimité du réservoir de la zone humide riparienne est-il généralisable ou pas ?

Mon objectif est de m'appuyer sur le réseau des zones humides instrumentées décrit dans le paragraphe précédent pour mettre en relation les propriétés des sols et les concentrations en COD, nitrates et orthophosphates en collaboration avec les collègues biogéochimistes de l'OSUR.

Il n'y a pas beaucoup d'études qui couplent la mesure dans la solution du sol et dans la rivière. Grabs *et al.* (2012) analysent 13 profils verticaux de concentration en COD dans une diversité de sol hydromorphes possédant un gradient d'hydromorphie (figure 39). Les horizons organiques tourbeux sont les principaux hotspot exportant de grande quantité de COD mais sont soumis à des variations temporelles fortes contrôlées à la fois par les niveaux de nappe et des variations de la concentration en COD dans la solution du sol au cours des saisons. A l'inverse, les flux exportés sont moindres dans les zones humides possédant des horizons organo-minéraux (gleys) mais les concentrations sont stables au cours des saisons. Ces observations sont cohérentes avec nos travaux réalisés exclusivement sur des gleys ou pseudo gleys sur l'ORE Agrhys.

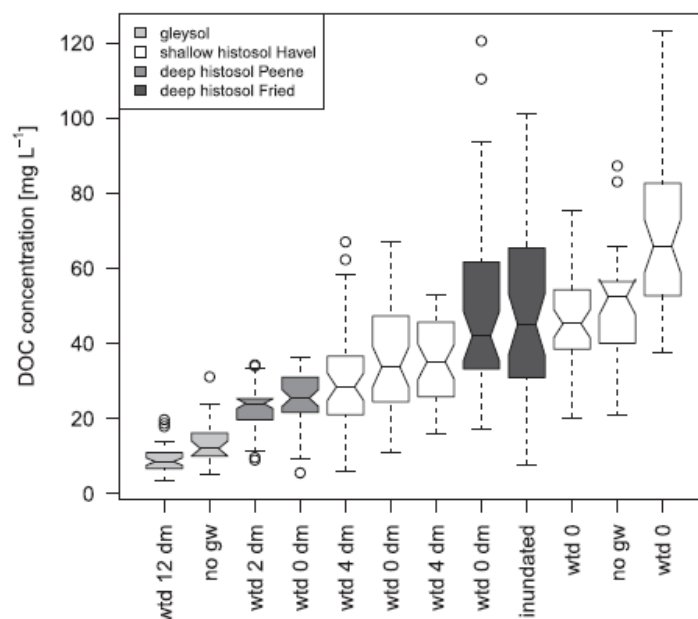


Figure 39 : boxplot du COD mesuré sur divers profils de sols (wtd water table depth, no gw : no groundwater) (Grabs et al., 2012)

Les sols minéraux et organiques des zones ripariennes constituent ainsi une mosaïque paysagère hétérogène qui contrôle potentiellement la variabilité spatiale du COD dans les rivières.

Ce sont à la fois les caractéristiques du stock du carbone (et notamment la qualité exprimée par le rapport C/N) et la géométrie du réservoir dans le versant qui semble contrôler les transferts. Les mesures des concentrations en COD dans les différents types de sol permettront in fine d'alimenter les fonctions de production dans les modèles hydrologiques.

Le caractère limité/illimité sera plus difficile à déterminer car cela requiert une fréquence d'échantillonnage au minimum bi mensuelle en relation avec les niveaux de nappe et d'étudier des chroniques pluri-annuelles pour appréhender la variabilité climatique.

6.3. Services écosystémiques fournis par les sols

Le cadre conceptuel de définition des services écosystémiques (SE) fournis par les sols, malgré de nombreuses publications (Costanza *et al.*, 1997; Dominati *et al.*, 2010; Field *et al.*, 2015), reste encore flou aujourd'hui.

Le programme national EFSE EA (Evaluation Française des Ecosystèmes et Services Ecosystémiques Ecosystèmes Agricoles) qui s'achève en 2017 a contribué établir un cadre conceptuel qui identifie les propriétés des sols nécessaires pour l'évaluation des principaux

SE dans la zone critique. Dans ce projet, les services sont déclinés à l'échelle de la parcelle et focalisés sur les sols cultivés. Les bases de données climatiques, sur les sols et sur les pratiques permettront d'évaluer les SE sur l'ensemble des parcelles à l'échelle nationale.

L'évaluation de ces services à l'échelle d'un bassin versant n'est pas abordée car les modèles utilisés pour calculer les indicateurs de transferts d'eau et de nitrate ne sont déclinés que sur les profils de sols (modèle STIC Simulateur multiDisciplinaire pour les Cultures Standard) qui ne sont pas couplés à des modèles hydrologiques.

6.3.1 Evaluation biophysique des SE fournis par les sols à différentes échelles spatiales

Le projet ANR SoilServ (2016-2020) coordonné par C. Walter à l'UMR SAS a pour ambition d'évaluer les SE fournis par les sols à différentes échelles spatiales, de la parcelle au bassin versant puis au Schéma de Cohérence Territoriale (SCOT). Les services écosystémiques fournis par les sols recouvrent un ensemble de services de production mais aussi de régulation (biodiversité, eau, air, climat) dont la préservation est essentielle à la performance et à la durabilité des écosystèmes productifs. La mobilisation accrue des processus sous-jacents à ces services est aussi une des pistes importantes d'innovation dans le champ de l'agroécologie. Pour l'essentiel, les méthodologies d'évaluation des services écosystémiques restent cependant à développer pour proposer une évaluation biophysique qui soit cohérente avec les échelles de décision agronomique ou avec les réseaux de surveillance environnementale.

Ce projet aborde plusieurs SE, les services d'approvisionnement, de régulation de la qualité de l'eau, de régulation du climat, de préservation de la qualité des sols (érosion, statut organique, teneur en P). Plusieurs propriétés des sols ont déjà été identifiées comme déterminant de processus et fonction dans le cadre de l'étude EFES écosystème agricole. L'originalité de ce projet est de caractériser les SE à différentes échelles spatiales et d'identifier les données sur les sols nécessaires que ce soit à l'échelle de la parcelle, de l'exploitation ou dans les projets d'aménagements type SCOT ou Plan Locaux d'Urbanisme (PLU) pour mieux prendre en compte la qualité des sols. Je coencadrerai une thèse qui débutera à l'automne 2017.

Le bassin versant de Naizin de l'Observatoire de Recherche en Environnement (ORE) AgrHys a fait l'objet i) de nombreuses acquisitions de données sur les sols, les pratiques agricoles et la qualité de l'eau, ii) de simulations via des modèles spatialisés qui peuvent permettre, sur un même site, de développer des méthodologies et d'approcher une estimation des différents services rendus par les sols. Il constituera un lieu privilégié pour élaborer et tester

les indicateurs, et les bouquets de service (ou disservices) qui seront ensuite déclinés sur des territoires ou les données sont moins accessibles.

6.3.2 Le service de régulation de la qualité de l'eau : quels sont les déterminants de la variabilité spatiale des concentrations en COD et NO3 dans les eaux dans les bassins versants ?

6.3.2.1 Aperçu de cette variabilité spatiale dans les petits BV

Il existe une hétérogénéité spatiale importante du COD et nitrate dans les têtes de bassins versants (figure 40 a et b). Cette hétérogénéité disparaît au-delà d'une aire drainée d'une vingtaine de km² pour les deux solutés. Plus on va vers l'aval plus les concentrations sont stables. La hiérarchisation des BV selon leur qualité chimique suggère une hiérarchisation des actions de reconquête de la qualité de l'eau et une priorisation sur certains territoires amont pour améliorer la qualité de l'eau sur les bassins de gestions (entre 30 et 50 km²) où sont implantés les réseaux de surveillance qui établissent les indicateurs de la DCE.

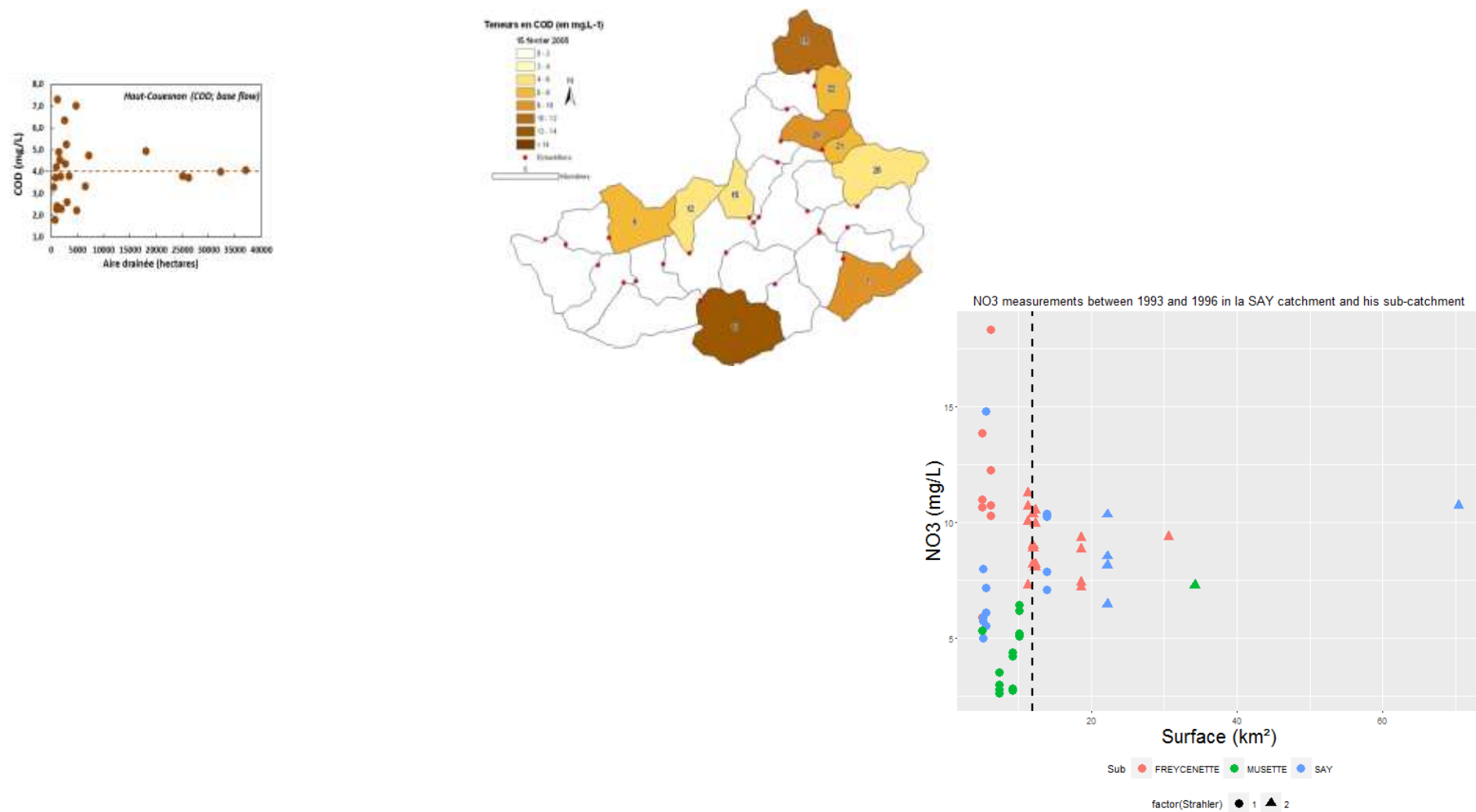


Figure 40 : concentrations du COD sur le BV du Couesnon (35)(haut) et nitrates sur la Loire (bas) en fonction de l'aire des bassins versants. Dans les deux cas, les BV sont emboîtés.

6.3.2.2 Relation COD et NO3 et changement d'échelle

Afin de mieux étudier le rôle des propriétés des sols dans les transferts et le contrôle de la variabilité spatiale des concentrations en solutés dans la rivière, l'analyse de données est réalisée sur cinq saisons hivernales minimum, équivalent de la période B, où les connexions sol versant rivière sont effectives (coll. Thèse S. Ecrepont). Sur le bassin versant du Blavet, dont fait partie l'ORE Agrhys, les médianes des concentrations hivernales en COD et NO3 semblent négativement corrélées. L'hypothèse sous jacente est que les teneurs importantes en COD sont mesurées dans des BV avec de fortes proportions de sols hydromorphes. La présence de ces sols hydromorphes aurait deux effets :

- i) augmenter la concentration en COD dans la rivière,
- ii) limiter la concentration en nitrate dans la rivière car la SAU de sol cultivés en grandes cultures est réduite au profit de prairies pouvant favoriser la dénitrification en hiver.

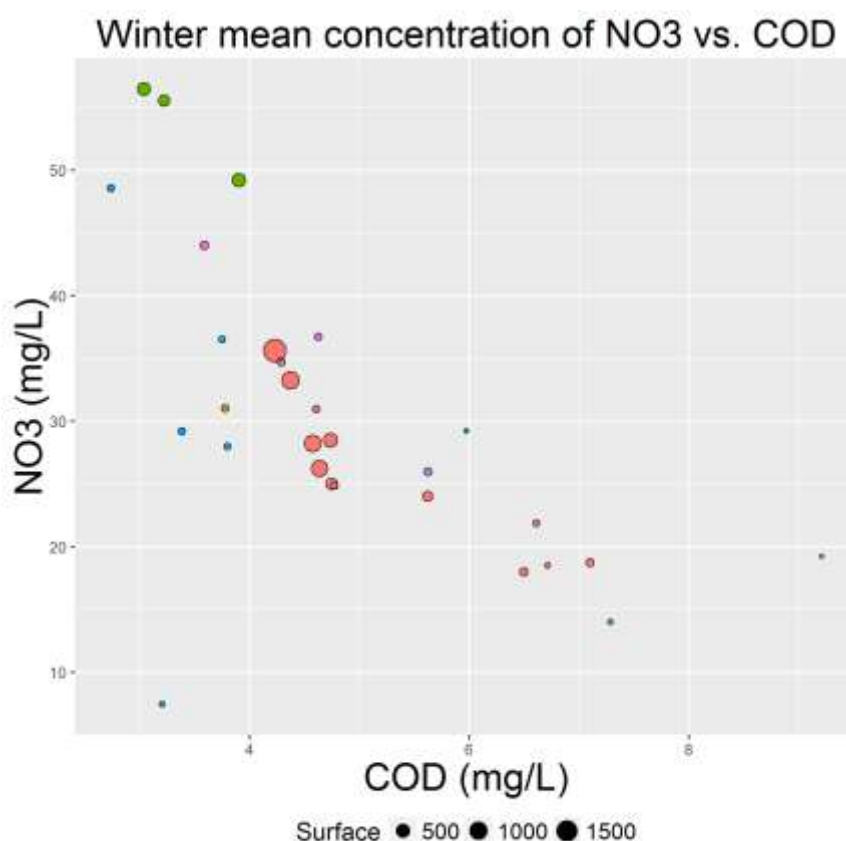


Figure 41 : relation COD NO3 sur le bassin du Blavet (56). Un certain nombre de BV sont emboîtés. La taille des ronds représentent l'aire drainée exprimée en km². La taille varie de 5 à 1800 km².

Les concentrations deviennent homogènes lorsque la taille des BV augmente. La valeur d'homogénéisation semble dépendre des valeurs extrêmes mesurées sur les têtes de bassins versant.

La thèse de Stéphane Ecrepont (2015-2018), encadrée par C. Cudennec, professeur en hydrologie à Agrocampus Ouest, a pour objectif de réaliser une modélisation à base géomorphologique des dynamiques hydrochimiques en bassin-versants ruraux. Je participe au comité de pilotage. L'objectif est de mobiliser les données acquises sur des réseaux de mesure de la qualité de l'eau (AELB, RBV, ...) et de tester l'effet des caractéristiques des BV sur la variabilité spatiale des concentrations en COD et NO₃ pour mieux prédire dans des endroits où on ne peut mesurer.

La figure 43 présente la variabilité spatiale des concentrations moyenne sur quinze ans du nitrate et du COD de décembre à fin avril, l'équivalent de la période B, lorsque les zones humides sont connectées à la rivière, sur 350 BV du BV Loire Bretagne classés selon leur la taille des aires drainées. Ce premier travail de synthèse permet de montrer i) l'existence de plusieurs profils de BV ie à faible concentration en nitrate et forte concentration en COD, à l'inverse forte concentration en nitrate et faible en COD, des situations intermédiaires, et ii) une homogénéisation de la variabilité spatiale en fonction de l'aire drainée.

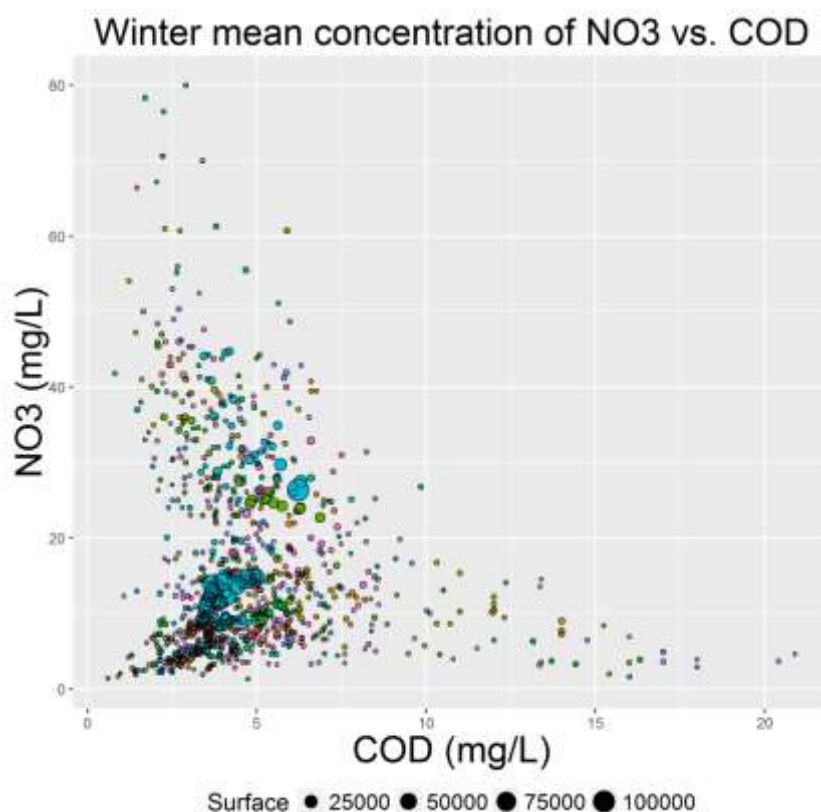


Figure 42: concentration en COD et nitrate sur 350 BV du bassin Loire Bretagne durant la période de connexion versant rivière par la nappe (décembre à avril, saison B) (S. Ecrepont, 2017)

6.3.2.3 Importance des propriétés des sols dans la modélisation

Le sol a un rôle central dans les processus contrôlant les concentrations de nitrate et COD dans la rivière. Comment est-ce pris en compte aujourd'hui dans la modélisation ?

Les zones humides localisées à l'interface versant -rivière tamponnent les transferts de subsurface d'eau et de solutés. Plusieurs métriques de ces structures du paysage sont identifiées comme facteur de contrôle des transferts d'élément dans les bassins versants.

Les modèles spatialisés à base mécaniste prennent en compte :

i) des variables pédologiques (texture des sols, teneur en MO, conductivité hydraulique, profondeur) qui régulent les transferts hydriques, la minéralisation, la dénitrification.

ii) les structures du paysage comme la proportion de zone humide (% de surface), le linéaire de haie, la densité de bocage (Beaujouan et al., 2002 ; Benhamou et al., 2013). Ces modèles, comme TNT 2, fonctionnent bien mais sont gourmands en données de caractérisation et en temps de modélisation.

L'effet tampon du paysage sur les pollutions agricoles diffuses est défini par des processus de stockage et d'abattement, des fonctions de puits qui régulent des fonctions de source (émission de polluants). L'organisation spatiale des parcelles émettrices et de ces zones tampons influencent fortement les flux de nutriments ou de COD des sols vers les rivières.

Le modèle Nutting N qui estime les émissions d'azote dans les têtes de bassin versant ((Dupas *et al.*, 2013), (Legeay et al., 2015)) est développé de manière à représenter les processus majeurs ayant lieu au sein du bassin versant et du réseau hydrographique. Le flux moyen inter-annuel de N (figure 37) comprend un coefficient B qui correspond au transfert de nutriment des zones émettrices jusqu'au cours d'eau

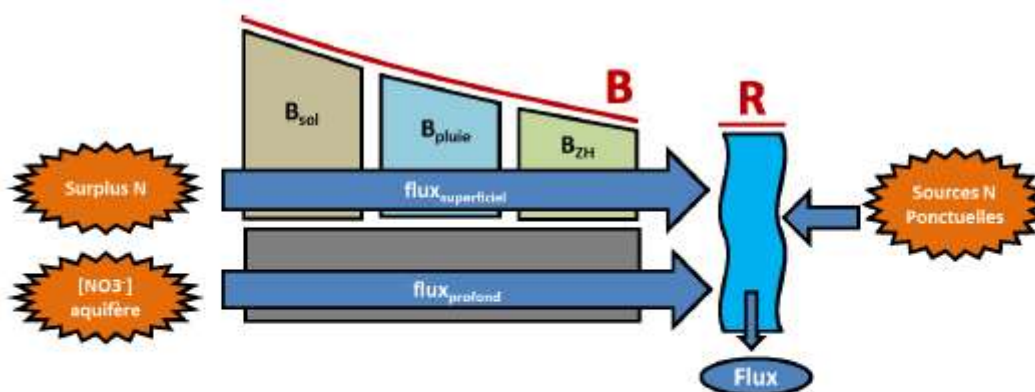


Figure 2 : Structure du modèle Nutting-N

$$Flux NO_3 = (B * flux_{superficiel} + flux_{profond} + flux_{ponctuel}) * R - denit_{plan d'eau} \quad [4]$$

Figure 43: Structure du modèle Nutting N (legeay et al.,2015). Le coefficient B correspond au coefficient d'abattement entre versant et cours d'eau par différent processus (dénitrification, stockage interne au BV).

Ce coefficient est construit comme l'exponentielle d'une combinaison linéaire négative de variables pour pouvoir prendre en compte l'ensemble des facteurs climatiques, géomorphologiques, pédologiques et d'occupation du sol intervenants dans le transfert des versants jusqu'au cours d'eau, il correspond au coefficient d'abattement entre versant et cours d'eau par différent processus (dénitrification, stockage interne au BV). Ces paramètres sont la lame d'eau ou pluie efficace, la distance moyenne au cours d'eau, la pente qui influence les vitesses de transfert dans le versant et la probabilité d'abattement, les facteurs sol (texture, profondeur, matière organique, conductivité hydraulique et le pourcentage de zone humide, les forêts, et milieux semi-naturel qui jouent un rôle de dilution de l'azote. Les variables significatives pour le facteur B sont la pluie efficace, le pourcentage de zone humide.

Ce travail montre, sur le bassin du Blavet (fleuve côtier de Bretagne), ou une typologie du paysage a pu être mobilisée, que la rétention apparente dans les sous bassins est expliquée par l'intégration d'indicateurs tels que la distance à la zone arborée la plus proche (facteur indicateur de la densité du bocage ou des structures arborées), la profondeur moyenne de sol et le pourcentage de ripisylve. L'une des conclusions de cette étude est de prendre en compte la quantité d'azote exportée hors de portée des cultures calculé sur des rotations plutôt que des indicateurs de pressions globaux (quantité d'azote par a de SAU).

Pour les travaux portant sur les facteurs de contrôle de la variabilité spatiale des concentrations en COD dans les rivières, les concentrations moyennes annuelles dans la rivière sont principalement expliquées par l'extension des zones humides ((Eckhardt and Moore, 1990) et la taille du réservoir (Aitkenhead *et al.*, 1999), i.e. stock de carbone et type de sol dans les zones humides. Ces études relèvent la difficulté de mettre en relation des variables stables à l'échelle de l'année hydrologique (% de zone humide, teneur en C/N ou

en MO) avec des concentrations montrant une variabilité intersaison (Winterdahl *et al.*, 2014) . En effet, le facteur de contrôle de la concentration est bien l'activation des sources dans les sols via les écoulements de nappe superficielle donc la hauteur de nappe.

6.3.2.4 Hypothèses testées et démarche envisagée

En faisant l'hypothèse que le modèle de transfert formalisé sur l'ORE Agrhys Naizin est générique, et peut être transposé, le COD serait un traceur des écoulements provenant du réservoir zone humide, et les nitrates un traceur des écoulements de nappe influencé par les forçages des pratiques agricoles et par la capacité d'épuration de ces zones humides.

Pour s'affranchir de la variabilité inter-saison, et mieux appréhender le rôle des sols sur la régulation des transferts de nitrates et de COD, je pense qu'il faut l'étudier sur la saison B définie dans les travaux de Lambert *et al.* (2013) et repris par (Humbert *et al.*, 2015). En effet, les versants sont connectés à la rivière et le fonctionnement biogéochimique des sols a le plus d'influence sur les transferts de solutés dans les têtes de bassins versants.

Les concentrations de COD et de NO₃ collectées dans les bases de données de mesures de la qualité de l'eau (AELB, réseaux complémentaires) sur des têtes de BV pourraient être mises en relation avec les paramètres caractérisant le paysage (topographie, zone humide, pente, longueur de versant, réseau de drainage), les types de sols (développement de profil, teneur en C) et l'occupation du sol.

La démarche du modèle Nutting qui considère les processus dominants de transfert me paraît très intéressante. Le coefficient d'abattement qui prend en compte la dénitrification et le stockage interne pourrait intégrer un index de dénitrification fonction des propriétés des sols sur la base du modèle de Oehler *et al.* (2010).

En effet, ce modèle quantifie le potentiel de dénitrification en fonction des paramètres MO et pH. Les travaux sur la typologie des zones humides sur leur capacité de dénitrification alimentent cette réflexion.

Les programmes de cartographie des sols permettent aujourd'hui de connaître la proportion des unités typologiques de sols dans des territoires. La spatialisation n'est pas encore validée mais à l'échelle des paysages ce pourrait être une première approche à tester.

Finalement cette question des transferts d'échelle est traitée dans Soilserv et constitue le fil rouge de cet axe.

Conclusion

La mise en perspective du cheminement scientifique sur les 12 dernières années de recherche et d'enseignement est, au final, riche car il permet d'identifier les points clés des différentes étapes et de faire émerger des questions encore en suspens. Mon parcours s'est fait dans une dynamique collective avec les chercheurs de l'UMR SAS et l'équipe biogéochimie de Géosciences Rennes qui s'est essentiellement appuyé sur l'ORE Agrhys et le bassin versant de Kervidy Naizin.

La démarche méthodologique est un aller-retour permanent entre des observations de terrain sur les sources de COD dans les paysage et des expérimentations contrôlées au laboratoire pour identifier les processus majeurs et les facteurs de contrôle , humidité et température, de la production de COD dans les sols ainsi que le développement d'outils de traçage des MOD. Les trois thèses que j'ai co encadré en permis, en relais des autres travaux, notamment ceux de la thèse de A. Aubert et de T. Lambert de mieux préciser le rôle fondamental des sols hydromorphes de versant et de fond de vallée dans les sources de COD. Le rôle déterminant de la nappe superficielle de versant dans le contrôle de la connectivité de ces sources à la rivière et notamment l'importance de la saison sèche, lorsque la nappe quitte les horizons de surface dans les zones humides, sur le contrôle de la concentration moyenne annuelle en COD de la rivière est une avancée importante dans la compréhension des déterminants hydroclimatique de la variabilité temporelle du COD dans les têtes de bassins versants. Il s'avère que ces mécanismes ne sont pas dédiés au seul COD mais peuvent également se transposer sur la dynamique des orthophosphates dissous dans les rivières.

Les travaux que j'encadre depuis 2011 sur les transferts de résidus médicamenteux vont, dans l'avenir, s'enrichir de cette démarche et vont avoir pour objectif de mieux préciser le rôle des zones humides, zones tampons dans le paysage sur leur transfert.

Ma contribution à l'étude des cycles biogéochimiques dans les paysages vise donc à mieux étudier le rôle des sols dans la compréhension des processus de couplage et découplage des transferts de C, N et P dans les agrohydrosystèmes. La typologie des sols et notamment la notion de pédopaysage reste encore à exploiter pour mieux appréhender la transposabilité des résultats obtenus sur l'ORE à d'autres bassins versants régit par les mécanismes de transfert imposés par les variations des nappes superficielles dans les sols.

Bibliographie

AFSSA, 2008 : Hiérarchisation des résidus de médicaments d'intérêt pour l'analyse des ressources et des eaux traitées. 31p.

Aga, D.S., Goldfish, R., Kulshrestha, P., 2003. Application of ELISA in determining the fate of tetracyclines in land-applied livestock wastes. *Analyst* 128, 658-662.

Agren, A., Haei, M., Kohler, S.J., Bishop, K., Laudon, H., 2007. Regulation of stream water dissolved organic carbon (DOC) concentrations during snowmelt; the role of discharge, winter climate and memory effects. *Biogeosciences* 7, 2901-2913.

Aitkenhead, J. A., D. Hope, and M. F. Billett. 1999. The relationship between dissolved organic carbon in stream water and soil organic carbon pools at different spatial scales, *Hydrol. Process*, 13(8), 1289-1302.

Andersson, D.I., Hughes, D., 2014. Microbiological effects of sublethal levels of antibiotics. *Nature reviews. Microbiology* 12, 465-478.

ANSES, 2010 : Exposition de la population générale aux résidus de pesticides en France Synthèse et recommandations du comité d'orientation et de prospective scientifique de l'observatoire des résidus de pesticides (ORP) - Rapport scientifique. Octobre 2010, Edition scientifique. 354p.

ANSES, 2011 : Campagne nationale d'occurrence des résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine - ressources en eaux brutes. Rapport final.

Aubert, A.H., Gascuel-Oudoux, C., Gruau, G., Akkal, N., Faucheux, M., Fauvel, Y., Grimaldi, C., Hamon, Y., Jaffrezic, A., Lecoz-Boutnik, M., Molenat, J., Petitjean, P., Ruiz, L., Merot, P., 2013a. Solute transport dynamics in small, shallow groundwater-dominated agricultural catchments: insights from a high-frequency, multisolute 10 yr-long monitoring study. *Hydrology and Earth System Sciences* 17, 1379-1391.

Baker, A., 2002. Fluorescence properties of some farm wastes: implications for water quality monitoring. *Water Research* 36, 189-195.

Barriuso, E., Andrades, M.S., Benoit, P., Houot, S., 2011. Pesticide desorption from soils facilitated by dissolved organic matter coming from composts: experimental data and modelling approach. *Biogeochemistry* 106, 117-133.

Battin, T.J., Kaplan, L.A., Findlay, S., Hopkinson, C.S., Marti, E., Packman, A.I., Newbold, J.D., Sabater, F., 2008. Biophysical controls on organic carbon fluxes in fluvial networks. *Nature Geoscience* 1, 95-100.

Bilal, M., Jaffrezic, A., Dudal, Y., Le Guillou, C., Menasseri, S., Walter, C., 2010. Discrimination of farm waste contamination by fluorescence spectroscopy coupled with multivariate analysis during a biodegradation study. *J Agric Food Chem* 58, 3093-3100.

Blackwell, P.A., Kay, P., Boxall, A.B., 2007. The dissipation and transport of veterinary antibiotics in a sandy loam soil. *Chemosphere* 67, 292-299.

Boyer EW, Hornberger GM, Bencala KE, McKnight DM. 1996. Overview of a simple model describing variation of dissolved organic carbon in an upland catchment. *Ecological Modelling* 86: 183–186.

Boyer EW, Hornberger GM, Bencala KE, McKnight DM. 1997. Response characteristics of DOC flushing in an alpine catchment. *Hydrological Processes* 11: 1635–1647.

Burkhardt, M., Stamm, C., Waul, C., Singer, H., Muller, S., 2005. Surface runoff and transport of sulfonamide antibiotics and tracers on manured grassland. *J Environ Qual* 34, 1363-1371.

Capps, K.A., Rancatti, R., Tomczyk, N., Parr, T.B., Calhoun, A.J.K., Hunter, M., 2014. Biogeochemical Hotspots in Forested Landscapes: The Role of Vernal Pools in Denitrification and Organic Matter Processing. *Ecosystems* 17, 1455-1468.

Cazeau G., Chazel M., Jarrige N., Sala C., Calavas D. et Gay E., 2010 : Utilisation des antibiotiques par les éleveurs en filière bovine en France. 17e journées Rencontre Recherche Ruminants. 71-74.

Chabauty, F., Pot, V., Bourdat-Deschamps, M., Bernet, N., Labat, C., Benoit, P., 2016. Transport of organic contaminants in subsoil horizons and effects of dissolved organic matter related to organic waste recycling practices. *Environmental science and pollution research international* 23, 6907-6918.

Chauvin C., Le Bouquin S. et Sanders P., 2012 : Usage des antibiotiques en filières porcine, avicole et cunicole en France. Résultats d'enquêtes. *Bulletin épidémiologique santé animale – alimentation*. 12-15. <hal-00751500>.

Chauvin C., Madec F. et Sanders P., 2010 : Etude de l'usage des antibiotiques en aviculture – une approche pharmaco-épidémiologique. *Bulletin épidémiologique* n°37. 5-6.

Chevance A. et Moulin G., 2014 : Suivi des ventes de médicaments vétérinaires contenant des antibiotiques en France en 2013 – volumes et estimation de l'exposition des animaux aux antibiotiques. *Rapport annuel, ANSES – Agence nationale du médicament vétérinaire*, p. 73.

Chow, A. T., K. K. Tanji, S. D. Gao, and R. A. Dahlgren (2006), Temperature, water content and wet-dry cycle effects on DOC production and carbon mineralization in agricultural peat soils, *Soil Biology & Biochemistry*, 38(3), 477-488.

Christ, M. J., and M. B. David (1996), Temperature and moisture effects on the production of dissolved organic carbon in a Spodosol, *Soil Biology & Biochemistry*, 28(9), 1191-1199.

Costanza, R., d'Arge, R., deGroot, R., Farber, S., Grasso, M., Hannon, B., Limburg, K., Naeem, S., Oneill, R.V., Paruelo, J., Raskin, R.G., Sutton, P., vandenBelt, M., 1997. The value of the world's ecosystem services and natural capital. *Nature* 387, 253-260.

Curtis PJ. 1997. Climatic and hydrologic control of DOM concentration and quality in lakes. In *Aquatic Humic Substances: Ecology and Biogeochemistry*, Hessen DO, Tranvik LJ (eds). Springer-Verlag:Berlin-Heidelberg-New York; 93–105. doi: 10.5194/bg-7-3311-2010

Dominati, E., Patterson, M., Mackay, A., 2010. A framework for classifying and quantifying the natural capital and ecosystem services of soils. *Ecological Economics* 69, 1858-1868.

Dupas, R., Curie, F., Gascuel-Oudou, C., Moatar, F., Delmas, M., Parnaudeau, V., Durand, P., 2013. Assessing N emissions in surface water at the national level: Comparison of country-wide vs. regionalized models. *Science of the Total Environment* 443, 152-162.

Dupas, R., Gruau, G., Gu, S., Humbert, G., Jaffrezic, A., Gascuel-Oudou, C., 2015. Groundwater control of biogeochemical processes causing phosphorus release from riparian wetlands. *Water Res* 84, 307-314.

Dupas, R., Salmon-Monviola, J., Beven, K.J., Durand, P., Haygarth, P.M., Hollaway, M.J., Gascuel-Oudou, C., 2016. Uncertainty assessment of a dominant-process catchment model of dissolved phosphorus transfer. *Hydrology and Earth System Sciences* 20, 4819-4835.

Eckhardt BW, Moore TR. 1990. Controls on dissolved organic carbon concentrations in stream, southern Quebec. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 47: 1537–1544.

Eckhardt, B.W., Moore, T.R., 1990. Controls on dissolved organic carbon concentrations in streams, southern Quebec. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 47, 1537-1544.

Evans, C.D., Monteith, D.T., 2001. Chemical trends at lakes and streams in the UK Acid Waters Monitoring Network, 1988-2000: Evidence for recent recovery at a national scale. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 5, 351-366.

Evans CD, Freeman C, Montieth DT, Reynolds B, Fenner N. 2002. Terrestrial export of organic carbon. *Nature* 415: 861–862. DOI:10.1038/415862a.

Evans, C.D., Freeman, C., Monteith, D.T., Reynolds, B., Fenner, N., 2002. Climate change - Terrestrial export of organic carbon - Reply. *Nature* 415, 862-862.

Evans, C.D., Monteith, D.T., Cooper, D.M., 2005. Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: Observations, possible causes and environmental impacts. *Environmental pollution* 137, 55-71.

Ferrant, S., Oehler, F., Durand, P., Ruiz, L., Salmon-Monviola, J., Justes, E., Dugast, P., Probst, A., Probst, J.L., Sanchez-Perez, J.M., 2011. Understanding nitrogen transfer dynamics in a small agricultural catchment: Comparison of a distributed (TNT2) and a semi distributed (SWAT) modeling approaches. *Journal of Hydrology* 406, 1-15.

Field, J.P., Breshears, D.D., Law, D.J., Villegas, J.C., López-Hoffman, L., Brooks, P.D., Chorover, J., Barron-Gafford, G.A., Gallery, R.E., Litvak, M.E., Lybrand, R.A., McIntosh, J.C., Meixner, T., Niu, G.-Y., Papuga, S.A., Pelletier, J.D., Rasmussen, C.R., Troch, P.A., 2015. Critical Zone Services: Expanding Context, Constraints, and Currency beyond Ecosystem Services. *Vadose Zone Journal* 14, 0.

Freeman, C., Evans, C.D., Monteith, D.T., Reynolds, B., Fenner, N., 2001. Export of organic carbon from peat soils. *Nature* 412, 785-785.

Freeman, C., N. Ostle, and H. Kang (2001), An enzymic 'latch' on a global carbon store - A shortage of oxygen locks up carbon in peatlands by restraining a single enzyme, *Nature*, 409(6817), 149-149.

Gannon, J.P., Bailey, S.W., McGuire, K.J., Shanley, J.B., 2015. Flushing of distal hillslopes as an alternative source of stream dissolved organic carbon in a headwater catchment. *Water Resources Research* 51, 8114-8128.

Gascuel-Oudou, C., Massa, F., Durand, P., Merot, P., Troccaz, O., Baudry, J., Thenail, C., 2009. Framework and Tools for Agricultural Landscape Assessment Relating to Water Quality Protection. *Environmental Management* 43, 921-935.

Gauthier, A., Amiotte-Suchet, P., Nelson, P.N., Leveque, J., Zeller, B., Henault, C., 2010. Dynamics of the water extractable organic carbon pool during mineralisation in soils from a Douglas fir plantation and an oak-beech forest-an incubation experiment. *Plant and Soil* 330, 465-479.

Gay E., Cazeau G., Jarrige N. et Calavas D. (2012). Utilisation des antibiotiques chez les ruminants domestiques en France : résultats d'enquêtes de pratiques auprès d'éleveurs et de vétérinaires. *Bulletin épidémiologique, santé animale et alimentation / spécial Antibiotiques et Antibiorésistances* n°53. 8-11.

Grabs, T., Bishop, K., Laudon, H., Lyon, S.W., Seibert, J., 2012. Riparian zone hydrology and soil water total organic carbon (TOC): implications for spatial variability and upscaling of lateral riparian TOC exports. *Biogeosciences* 9, 3901-3916.

Grieve IC. 1984. Concentrations and annual loading of dissolved organic matter in a small moorland stream. *Freshwater Biology* 14: 533–537.

Gruau G, Jarde E. 2005. Export of DOM by rivers: assessing the relative effects of climate change and human activities using long-term records. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69: A759–A759.

- Gruau G., Jardé E., Novince E., Birgand F. (2004) Pollution des eaux continentales de Bretagne par les matières organiques. Flux, Concentrations Moyennes et Dynamique des Transferts dans les Bassins Versants. Réflexions sur les Indicateurs- Rapport DRASS et Région Bretagne, 81 p
- Gruau, G., Jarde, E., 2005. Export of DOM by rivers: Assessing the relative effects of climate change and human activities using long-term records. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 69, A759-A759.
- Grybos, M., Davranche, M., Gruau, G., Petitjean, P., Pedrot, M., 2009. Increasing pH drives organic matter solubilization from wetland soils under reducing conditions. *Geoderma* 154, 13-19.
- Grybos, M., M. Davranche, G. Gruau, P. Petitjean, and M. Pedrot (2009), Increasing pH drives organic matter solubilization from wetland soils under reducing conditions, *Geoderma*, 154(1-2), 13-19.
- Halling-Sorensen B. (2000). Agal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming. *Chemosphere*, 40 (7). 731-739.
- Hemonic A., Chauvin C. et Corrège I. (2014) : Les utilisations d'antibiotiques en élevage de porcs : motifs et stratégies thérapeutiques associées. *Journées Recherche Porcine* n°46. 135-140.
- Hinton MJ, Schiff SL, English MC. 1997. The significance of runoff events on the concentrations and export of dissolved organic carbon from two Precambrian Shield watersheds. *Biogeochemistry* 36: 67-88.
- Hinton, M.J., Schiff, S.L., English, M.C., 1997. The significance of storms for the concentration and export of dissolved organic carbon from two Precambrian Shield catchments. *Biogeochemistry* 36, 67-88.
- Hinton, M.J., Schiff, S.L., English, M.C., 1998. Sources and flowpaths of dissolved organic carbon during storms in two forested watersheds of the Precambrian Shield. *Biogeochemistry* 41, 175-197.
- Humbert, G., Jaffrezic, A., Fovet, O., Gruau, G., Durand, P., 2015. Dry-season length and runoff control annual variability in stream DOC dynamics in a small, shallow groundwater-dominated agricultural watershed. *Water Resources Research* 51, 7860-7877.
- Inamdar PS, Mitchell MJ. 2006. Hydrologic and topographic controls on storm-event exports of dissolved organic carbon and nitrate across catchment scales. *Water Resources Research* 42: W03421. DOI:10.1029/2005WR004212.
- Jaffrezic A et al., 2008. Pollution des captages superficiels d'eaux brutes de Bretagne par les matières organiques, traçage des matières organiques dissoutes. *GEPMO*, 100p.
- Jaffrezic, A., Jarde, E., Pourcher, A.M., Gourmelon, M., Caprais, M.P., Heddadj, D., Cottinet, P., Bilal, M., Derrien, M., Marti, R., Mieszkina, S., 2011. Microbial and chemical markers: runoff transfer in animal manure-amended soils. *J Environ Qual* 40, 959-968.
- Jaimes-Correa, J.C., Snow, D.D., Bartelt-Hunt, S.L., 2015. Seasonal occurrence of antibiotics and a beta agonist in an agriculturally-intensive watershed. *Environmental pollution* 205, 87-96.
- Kay, P., Blackwell, P.A., Boxall, A.B., 2005. A lysimeter experiment to investigate the leaching of veterinary antibiotics through a clay soil and comparison with field data. *Environmental pollution* 134, 333-341.
- Knäbel, A., Bundschuh, M., Kreuzig, R., Schulz, R., 2016. Runoff of veterinary pharmaceuticals from arable and grassland—A comparison between predictions from model simulations and experimental studies. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 218, 33-39.
- Lambert, T., Pierson-Wickmann, A.-C., Gruau, G., Thibault, J.-N., Jaffrezic, A., 2011. Carbon isotopes as tracers of dissolved organic carbon sources and water pathways in headwater catchments. *Journal of Hydrology* 402, 228-238.

- Lambert, T., Pierson-Wickmann, A.-C., Gruau, G., Jaffrezic, A., Petitjean, P., Thibault, J.-N., Jeanneau, L., 2013. Hydrologically driven seasonal changes in the sources and production mechanisms of dissolved organic carbon in a small lowland catchment. *Water Resources Research* 49, 5792-5803.
- Lemerrier, B. 2011. Programme Sol de Bretagne (2005-2010). p. 111. Agrocampus Ouest.
- Leopold LB, W.M., Miller JP, 1964. *Fluvial Processes in Geomorphology*.
- Lin, K.D., Gan, J., 2011. Sorption and degradation of wastewater-associated non-steroidal anti-inflammatory drugs and antibiotics in soils. *Chemosphere* 83, 240-246.
- Lowe, W.H., Likens, G.E., 2005. Moving headwater streams to the head of the class. *Bioscience* 55, 196-197.
- Lundquist, E. J., L. E. Jackson, and K. M. Scow (1999), Wet-dry cycles affect dissolved organic carbon in two California agricultural soils, *Soil Biology & Biochemistry*, 31(7), 1031-1038.
- Marschner, B. & Bredow, A. 2002. Temperature effects on release and ecologically relevant properties of dissolved organic carbon in sterilised and biologically active soil samples. *Soil Biology & Biochemistry*, 34, 459-466.
- Mei, Y., Hornberger, G.M., Kaplan, L.A., Newbold, J.D., Aufdenkampe, A.K., 2012. Estimation of dissolved organic carbon contribution from hillslope soils to a headwater stream. *Water Resources Research* 48.
- Molenat, J., Gascuel-Oudou, C., Ruiz, L., Gruau, G., 2008. Role of water table dynamics on stream nitrate export and concentration. in agricultural headwater catchment (France). *Journal of Hydrology* 348, 363-378.
- Mompelat, S., Jaffrezic, A., Jarde, E., Le Bot, B., 2013. Storage of natural water samples and preservation techniques for pharmaceutical quantification. *Talanta* 109, 31-45.
- Monchy A, Gruau G. Pollution des captages d'eau brute des Pays de Loire par les matières organiques. Variabilité spatiale, tendances évolutives, causes possibles et recommandations, comparaison avec la Bretagne. PL02451. Rapport. 2010, 68 p.
- Monteith DT, Evans CD. 2000. The UK Acid Waters Monitoring Network: 10 Year Report . ENSIS Publishing: London; 363. DOI:10.1038/nature06316.
- Monteith, D.T., Stoddard, J.L., Evans, C.D., de Wit, H.A., Forsius, M., Hogasen, T., Wilander, A., Skjelkvale, B.L., Jeffries, D.S., Vuorenmaa, J., Keller, B., Kopacek, J., Vesely, J., 2007. Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry. *Nature* 450, 537-U539.
- Montreuil O., Mérot P., Marmonier P., 2010, Estimation of nitrate removal by riparian wetlands and stream in agricultural catchments: effect of discharge and stream order, *Freshwater Biology*, vol.55, p.2305-2318 doi: 10.1111/j.1365-2427.2010.02439.x
- Montreuil, O., Merot, P., 2006. Nitrogen removal in valley bottom wetlands: assessment in headwater catchments distributed throughout a large basin. *J Environ Qual* 35, 2113-2122.
- Moreau, P., Ruiz, L., Mabon, F., Raimbault, T., Durand, P., Delaby, L., Devienne, S., Vertes, F., 2012. Reconciling technical, economic and environmental efficiency of farming systems in vulnerable areas. *Agriculture Ecosystems & Environment* 147, 89-99.
- Moreau, P; Viaud, V; Parnaudeau, V; Salmon-Monviola, J; Durand, P. 2013. An approach for global sensitivity analysis of a complex environmental model to spatial inputs and parameters: A case study of an agro-hydrological model. *Environmental modelling & software*, 47, 74-87
- Morel, B., Durand, P., Jaffrezic, A., Gruau, G., Molenat, J., 2009. Sources of dissolved organic carbon during stormflow in a headwater agricultural catchment. *Hydrological Processes* 23, 2888-2901.

- Naden, P.S., Old, G.H., Eliot-Laize, C., Granger, S.J., Hawkins, J.M.B., Bol, R., Haygarth, P., 2010. Assessment of natural fluorescence as a tracer of diffuse agricultural pollution from slurry spreading on intensely-farmed grasslands. *Water Research* 44, 1701-1712
- Oehler F., Bordenave P., Durand P., 2007, Variations of denitrification in a farming catchment area, *Agriculture Ecosystems and Environnement* vol.120, p.313-324 doi: 10.1016/j.agee.2006.10.007
- Oehler, F., Rutherford, J.C., Coco, G., 2010. The use of machine learning algorithms to design a generalized simplified denitrification model. *Biogeosciences* 7, 3311-3332.
- Pastor J, Solin J, Bridgham SD, Updegraff K, Harth C, Weishampel P, Dewey B. 2003. Global warming and the export of dissolved organic carbon from boreal peatlands. *Oikos* 100: 380–386.
- Ravichandran, M., 2004. Interactions between mercury and dissolved organic matter--a review. *Chemosphere* 55, 319-331.
- Rosemond, A.D., Benstead, J.P., Bumpers, P.M., Gulis, V., Kominoski, J.S., Manning, D.W.P., Suberkropp, K., Wallace, J.B., 2015. Experimental nutrient additions accelerate terrestrial carbon loss from stream ecosystems. *Science* 347, 1142-1145.
- Rosendahl, I., Siemens, J., Groeneweg, J., Linzbach, E., Laabs, V., Herrmann, C., Vereecken, H., Amelung, W., 2011. Dissipation and sequestration of the veterinary antibiotic sulfadiazine and its metabolites under field conditions. *Environ Sci Technol* 45, 5216-5222.
- Royer, T.V., David, M.B., 2005. Export of dissolved organic carbon from agricultural streams in Illinois, USA. *Aquatic Sciences* 67, 465-471.
- Royer, I., Angers, D.A., Chantigny, M.H., Simard, R.R., Cluis, D., 2007. Dissolved organic carbon in runoff and tile-drain water under corn and forage fertilized with hog manure. *Journal of Environmental Quality* 36, 855-863.
- Saadi, I., Borisover, M., Armon, R., Laor, Y., 2006. Monitoring of effluent DOM biodegradation using fluorescence, UV and DOC measurements. *Chemosphere* 63, 530-539.
- Sanderman, J., Lohse, K.A., Baldock, J.A., Amundson, R., 2009. Linking soils and streams: Sources and chemistry of dissolved organic matter in a small coastal watershed. *Water Resources Research* 45.
- Sarmah, A.K., Meyer, M.T., Boxall, A.B., 2006. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere* 65, 725-759.
- Singh, S., Dutta, S., Inamdar, S., 2014. Land application of poultry manure and its influence on spectrofluorometric characteristics of dissolved organic matter. *Agriculture Ecosystems & Environment* 193, 25-36.
- Sirivedhin, T., Gray, K.A., 2005. 2. Comparison of the disinfection by-product formation potentials between a wastewater effluent and surface waters. *Water Res* 39, 1025-1036.
- Terajima, T., Moriizumi, M., 2013. Temporal and spatial changes in dissolved organic carbon concentration and fluorescence intensity of fulvic acid like materials in mountainous headwater catchments. *Journal of Hydrology* 479, 1-12.
- Togola A. et Desforges M., 2009 : Substances pharmaceutiques à usage vétérinaire dans les effluents agricoles : synthèse bibliographique., Rapport BRGM/RP-58021-FR, 62 pages, 11 illustrations, 1 annexe
- Williams-Nguyen, J., Sallach, J.B., Bartelt-Hunt, S., Boxall, A.B., Durso, L.M., McLain, J.E., Singer, R.S., Snow, D.D., Zilles, J.L., 2016. Antibiotics and Antibiotic Resistance in Agroecosystems: State of the Science. *J Environ Qual* 45, 394-406.

Winterdahl, M., Erlandsson, M., Futter, M.N., Weyhenmeyer, G.A., Bishop, K., 2014. Intra-annual variability of organic carbon concentrations in running waters: Drivers along a climatic gradient. *Global Biogeochemical Cycles* 28, 451-464.

Worrall, F., Burt, T., Shedden, R., 2003. Long term records of riverine dissolved organic matter. *Biogeochemistry* 64, 165-178.

Worrall, F., Burt, T., Adamson, J., 2004a. Can climate change explain increases in DOC flux from upland peat catchments? *Science of the Total Environment* 326, 95-112.

Worrall, F., Harriman, R., Evans, C.D., Watts, C.D., Adamson, J., Neal, C., Tipping, E., Burt, T., Grieve, I., Monteith, D., Naden, P.S., Nisbet, T., Reynolds, B., Stevens, P., 2004b. Trends in dissolved organic carbon in UK rivers and lakes. *Biogeochemistry* 70, 369-402.

Annexe 1 : 5 publications majeures

HYDROLOGICAL PROCESSES
Hydrol. Process. 23, 2888–2901 (2009)
Published online 24 July 2009 in Wiley InterScience
(www.interscience.wiley.com) DOI: 10.1002/hyp.7579

Sources of dissolved organic carbon during stormflow in a headwater agricultural catchment

B. Morel,^{1,2} P. Durand,^{1,2*} A. Jaffrezic,^{1,2} G. Gruau³ and J. Molénat^{1,2}

¹ INRA, UMR1099, Soil Agro and HydroSystem, F-35000 Rennes, France

² Agrosympa Ouest, Soil Agro and HydroSystem, F-35000 Rennes, France

³ CAREN, UMR 6118 Géosciences Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France

Abstract

Increasing dissolved organic carbon (DOC) concentrations have been reported during the last 15 years in streams from the United Kingdom, Northern Europe and North America. Identifying the sources of DOC and the controls of the delivery to the stream is important to understand the significance of these trends. This relies on the availability of observations of DOC dynamics during storm events, since much of the DOC export from soils to streams occurs during high flows. This study analyses DOC data for eight storm events during winter 2005–2006 in a small agricultural experimental catchment—the Korvdy-Nalzin experimental catchment—located in Western France. A four end-member mixing approach was applied to the eight monitored storm events to identify DOC sources and quantify their respective contribution to DOC stream fluxes, using DOC, nitrate, sulphate and chloride as tracers. The results show that DOC concentrations in the stream at the outlet of this catchment increase markedly during storm events. The slope of the linear regression between DOC concentration and discharge was not constant for the eight events and depended on pre-event hydrological conditions. Between 64 and 86% of the DOC that enter the stream during storms originated from the upper layers of the riparian wetland soils. The variation of the delivery of DOC seems to be controlled by hydrological processes only, the wetland soils acting as a non-limiting store. Copyright © 2009 John Wiley & Sons, Ltd.

KEY WORDS mixing analysis; organic matter; riparian zone; stormflow generation; hydrograph separation; stream chemistry; nitrogen; sulfate; chloride

Received 3 November 2008; Accepted 7 May 2009

INTRODUCTION

Elevated dissolved organic carbon (DOC) concentrations in streams are of concern because abundant DOC complicates and makes more expensive water treatment, being also a vector for micropollutants such as heavy metals or pesticides (Reuter and Perdue, 1977; Campbell *et al.*, 1992; Miskimmin *et al.*, 1992). Increasing DOC concentrations have been reported during the past four decades in many streams from Western Europe and North America (e.g. Monteith and Evans, 2000; Freeman *et al.*, 2001; Worrall *et al.*, 2003; Evans *et al.*, 2005; Gruau and Jarde, 2005). Different hypotheses have been put forward to explain this trend. For example, Worrall *et al.* (2004) pointed out that the drainage of peatlands to increase pasture areas in the post-war period resulted in a drawdown of the water table that might have stimulated the aerobic production of DOC in these organic-rich systems, thereby increasing the DOC concentration of rivers. In the same direction, Tipping *et al.* (1999) and Evans *et al.* (2002) invoked the increase of soil microbial activity associated with greater soil aeration that could increase soil organic matter decomposition under dryer and/or warmer conditions. Alternatively, some studies highlighted the

possible role of changes in land-use and agricultural practices, notably the role of increased manure spreading on catchment soils (e.g. Gruau and Jarde, 2005). Finally, other studies attributed this trend to changes in water-flow pathways (e.g. Pastor *et al.*, 2003) or in atmospheric deposition chemistry (e.g. Monteith *et al.*, 2007).

Understanding the dynamics of DOC in streams during storm events is essential to elucidate the significance of past long-term DOC changes and predict future DOC trends for at least three reasons: (i) much of the DOC export from soils to streams and rivers occurs during stormflow (e.g. Grieve, 1984; Boyer *et al.*, 1996, 1997; Hinton *et al.*, 1997), (ii) short-term (i.e. hourly) variations of DOC during storm events give insight into the mechanisms by which DOC is delivered to streams and (iii) determination of water-flow pathways and DOC sources at the event scale is essential to build up process-based models that could be useful to test different hypotheses currently invoked to explain increased DOC trends.

To analyse solute variations during storm events, the most frequently used method is to consider streamwater as a mixture of waters from different origins with known chemical composition. This method has evolved from the simple hydrograph separation in event and pre-event water (Pinder and Jones, 1969) to the generalised end-member mixing analysis (Christophersen *et al.*, 1990) in

*Correspondence to: P. Durand, INRA, UMR 545, 65 rue de St Etienne, F-35042 Rennes Cedex, France. E-mail: patrick.durand@rennes.inra.fr

Discrimination of Farm Waste Contamination by Fluorescence Spectroscopy Coupled with Multivariate Analysis during a Biodegradation Study

MUHAMMAD BILAL,^{1,2,3} ANNE JAFFREZIC,^{2,3,4,5} YVES DUDAL,¹ CÉDRIC LE GUILLOU,^{1,2,3}
SAFYA MENASSER,^{1,2,3} AND CHRISTIAN WALTER^{1,2,3}¹Agrocampus Ouest, and ²INRA, UMR1069, Soil Agro and Hydrosystem, F-35000 Rennes, France,
³Université Européenne de Bretagne, France, and ⁴UMR Eco&Sols - Ecologie fonctionnelle et
Biogéochimie des Sols, Montpellier SupAgro-INRA-IRD, F-34090 Montpellier Cedex 2

The persistence of potential tracers of dissolved organic matter (DOM) generated from farm waste-amended soil was investigated by fluorescence spectroscopy coupled with classification and regression tree (CART) and principal component analysis (PCA) during a short-term (8 days) to midterm (60 days) biodegradation study. Pig manure (PM), cow manure (CM), wheat straw (WS), and soil alone (SA) treatment inputs were used. Waste amendments were potential sources of higher DOM concentrations. PCA revealed the DOM quality differences between farm wastes and soil alone as well as a significant shift observed from the biochemical to the geochemical fluorescent fraction in SA and PM treatments. The tryptophan:Humic-Like ratio and tryptophan zone were the potential discriminators of recent and midterm pollution by farm wastes. Integral intensities of the Fulvic-Like zone and region III discriminated the PM from CM and WS during the 60 days. CART analysis showed 90 and 100% potential for farm wastes discrimination from soil during P1 and P2, respectively. The prediction successes were 72 and 57% for PM from other wastes and 60 and 100% for WS during both periods. Fluorescence spectroscopy in combination with CART analysis can be a nondestructive innovative method for monitoring susceptible farm waste contamination.

KEYWORDS: Farm waste; soil; fluorescence spectroscopy; CART analysis; biodegradation

INTRODUCTION

Elevated dissolved organic matter (DOM) concentrations have been reported in fresh water environments across Europe and North America (1). This increase has a significant impact on the functioning of aquatic ecosystems (2) and leads to the formation of carcinogenic disinfection byproducts such as trihalomethane (3) during the chlorination process of water treatment.

Agricultural land spreading of farm wastes for plant nutrient recycling and crop production improves soil quality [organic matter contents, physical properties such as aggregate structural stability, texture, porosity, infiltration, water-holding capacity, and biological activity (4)]. However, it also increases the potential for negatively impacting the environmental quality through significantly higher DOM level in soils (5), which ultimately reaches rivers that drain these cultivated, amended soils (6). Plant biomass, litter, root exudates, soil humus, and microbial degradation products are also considered the main sources of DOM in soil (5). Agricultural intensification has a major impact on the increase in DOM concentration through land use change and soil disturbance, farm waste soil amendments (7–9), and higher mobilization of native soil carbon due to a animal waste (10, 11). It is thus essential to gain insight into how DOM issued from

these farm wastes changes upon decomposition when it comes in contact with soil after amendments.

Biodegradation kinetics of soluble organic matter highlight two fractions: a rapidly decomposable fraction with a turnover time of less than 1 day (containing 29–36% of the total carbon) and a slowly decomposable fraction with a turnover time of about 80 days (12). However, much less research has been done to acknowledge the biodegradation potential of farm wastes DOM after soil amendment. Animal fecal contamination in rivers has been investigated with biomarkers of steroid and bile acids (13) and steroid/stenol in pig slurry (PS) (14). The characterization of these tracers requires solvent extraction and chromatographic detection. There is a need to develop cheap and nondestructive tools for tracing these heterogeneous sources of DOM as a prerequisite to management actions for river water quality restoration at catchment scale.

In various environmental applications, three-dimensional fluorescence excitation–emission matrix (3D-EEM) spectroscopy has been used for monitoring and discrimination of organic matter in soil and lakes considering fluorescence intensity peaks and their ratios with a peak-picking method (15). Humic-Like (HL) peak C and tryptophan (TRY) and tyrosine-like peaks T and B have been used for monitoring DOM in treated effluents, farm wastes, treated sewage wastes, and sewer discharge (16–19) and in coastal environments subjected to anthropogenic inputs (20).

*To whom correspondence should be addressed. Tel: (33)02 23 48 54 20. Fax: (33)02 23 48 54 30. E-mail: anne.jaffrezic@agrocampus-ouest.fr.

Microbial and Chemical Markers: Runoff Transfer in Animal Manure–Amended Soils

Anne Jaffrezic, Emilie Jardé,* Anne-Marie Pourcher, Michèle Gourmelon, Marie-Paule Caprais, Djilali Heddadi, Patrice Cottinet, Muhamad Bilal, Morgane Derrien, Romain Marti, and Sophie Mieszkien

Fecal contamination of water resources is evaluated by the enumeration of the fecal coliforms *Escherichia coli* and *Enterococcus*. However, the enumeration of these indicators does not allow us to differentiate between the sources of fecal contamination. Therefore, it is important to use alternative indicators of fecal contamination to identify livestock contamination in surface waters. The concentration of fecal indicators (*E. coli*, *enterococci*, and *B*-specific bacteriophages), microbiological markers (Bam-2-bac, Pq-2-bac, and *Lactobacillus amylovorus*), and chemical fingerprints (nucleic acids and sterols and other chemical compounds analyzed by 3D-fluorescence excitation–matrix spectroscopy) were determined in runoff waters generated by an artificial rainfall simulator. Three replicate plot experiments were conducted with swine slurry and cattle manure at agronomic nitrogen application rates. Low amounts of bacterial indicators (1.0–4.7%) are released in runoff water from swine-slurry-amended soils, whereas greater amounts (1.1–28.3%) of these indicators are released in runoff water from cattle-manure-amended soils. Microbial and chemical markers from animal manure were transferred in runoff water, allowing discrimination between swine and cattle fecal contamination in the environment via runoff after manure spreading. Non-specific bacterial and chemical markers were quantified for the first time in runoff water samples after the experimental spreading of swine slurry or cattle manure.

THE PRACTICE OF LAND-SPREADING of livestock wastes, especially in intensive agricultural areas such as Brittany, France, represents one of the major diffuse sources of fecal pollution that may contaminate bathing waters. Because cattle manure and swine slurry may contain pathogenic microorganisms (Guan and Holley, 2003; Omitakin et al., 2003), the land-spreading of animal wastes poses a human health risk (Bower et al., 2005). Bacterial indicators and pathogenic microorganisms may contaminate the surface waters through manure application via runoff (Duffy, 2003; Gerba and Smith, 2005; Guber et al., 2006; Mahra et al., 2008). The risk of water contamination increases when rainfall occurs shortly after manure spreading (Guber et al., 2006; Ferguson et al., 2007). The application of animal manure can increase the amount of organic matter in river water and modify the conditions of the water–soil interface, which can increase the solubilization of soil organic matter. High concentrations of dissolved organic carbon (DOC) in streams are of concern because abundant DOC complicates water treatment, making it more expensive, and provides a vector for micropollutants such as heavy metals or pesticides (Reuter and Perdue, 1977; Campbell et al., 1992; Miskimmin et al., 1992).

In response to the health risk associated with land-spreading of manure, European regulations have been strengthened. In the European Union, water quality is mainly governed by the Water Framework Directive (2000/60/EC) and related regulations, such as the revised Bathing Water Directive (2006/7/EC). The former directive provides a framework for integrated management of groundwater and surface water by catchment area. It requires all inland and coastal waters to comply with good chemical and ecological status by 2015. In particular, the Water Framework Directive deals with diffuse pollution, which has remained a problem despite improvements to point source discharges. The main goals of the Bathing Water Directive are to improve the quality of bathing water and reduce the health risk to bathers. This new Directive introduces bathing water profiles, which are tools designed to identify and classify the

Copyright © 2011 by the American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America. All rights reserved. No part of this periodical may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording, or any information storage and retrieval system, without permission in writing from the publisher.

J. Environ. Qual.
doi:10.2134/jeq2010.0355
Printed online 23 Feb. 2011.
Received 5 Aug. 2010.

*Corresponding author (emilie.jarde@univ-rennes1.fr).
© ASA, CSSA, SSSA

5585 Guilford Rd., Madison, WI 53711 USA

A. Jaffrezic, INRA Agrocampus Ouest, Rennes, France; A. Jaffrezic, E. Jardé, A.-M. Pourcher, M. Derrien, and R. Marti, Université Européenne de Bretagne, France; E. Jardé and M. Derrien, Geosciences Rennes, CNRS-Rennes 1 University, France; A.-M. Pourcher and R. Marti, Cersagat, UR 6276, Rennes, France; M. Gourmelon, M.-P. Caprais, and S. Mieszkien, Bremer, IAMP, Laboratoire de Microbiologie, Plouzané, France; D. Heddadi and P. Cottinet, Chambre d'Agriculture, Pôle Agronomie, Rennes, France; M. Bilal, COMSATS Institute of Information Technology, Abbottabad, Pakistan. Assigned to Associate Editor A. Mark Iqbal.

Abbreviations: CFU, colony-forming units; DOC, dissolved organic carbon; DOM, dissolved organic matter; GFI, geochemical fluorescence index; MST, microbial source tracking; PCR, polymerase chain reaction; PFU, plaque-forming units.



Review

Storage of natural water samples and preservation techniques for pharmaceutical quantification

S. Mompelat^a, A. Jaffrezic^{a*}, E. Jardé^d, B. Le Bot^{b,c}^aINRA, Agris campus Ouest, UMR1099 Sol Agro et hydrosystème Spatialisation, F-35000 Rennes, France^bCIIEP Rennes, Sorbonne Paris Cité, France^cIsaem U1085, RST, Environment and Health Research Laboratory (LJRE3), Rennes, France^dUMR 0118 Glaciologie Rennes, Observatoire des Sciences de l'Univers de Rennes, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 September 2012

Received in revised form

11 January 2013

Accepted 10 January 2013

Available online 4 February 2013

Keywords:

Pharmaceutical products

Storage

Natural water

Acidification

ABSTRACT

In order to perform a human and ecological risk assessment of pharmaceutical products (PPs) in natural waters, it is necessary to accurately quantify a broad variety of PPs at low concentrations. Although numerous currently implemented analytical methodologies, less is known about the preservation of PPs in natural water samples within the period before analysis (holding time, storage conditions). This paper is the first literature review about the stability of PPs in natural waters (surface and groundwater) during sample storage. The current work focuses on a comparison of the performances of the available preservation techniques (filtration, container materials, storage temperature, preservative agents, etc.) for PPs in samples. All 58 reviewed PPs may be successfully stabilized during 7 days in surface waters by at least one appropriate methodology regarding temperature, acidic and non-acidic preservatives. When temperature is not a sufficient preservation parameter for some PPs (hormones and fluoxetine) its combination with the addition of chemical agents into the samples may prolong the integrity of the PPs during storage in surface water. There is a strong need to use standard protocols to assess and compare the stability of PPs in environmental water matrices during storage as well as during analytical preparation or analysis (European criteria 2002/657/EC). Since the stability of PPs during sample storage is a critical parameter that could call into question the quality of the data provided for the concentrations, the design of stability studies should rigorously take into account all critical parameters that could impact the concentrations of the PPs with time.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

Contents

1. Introduction	32
2. Target PPs and processes affecting the stability of pharmaceutical products in natural water samples from sampling up to analysis	33
2.1. Adsorption	33
2.2. Degradation (photo- and bio-degradation, hydrolysis)	33
2.3. Other chemical abiotic transformation	34
2.4. Cross-contamination	34
3. Shipping, storage conditions and holding time	34
3.1. Shipping conditions	34
3.2. Storage conditions and holding time	34
3.2.1. Impact of light	34
3.2.2. Impact of container materials	35
3.2.3. Impact of temperature and holding time	37
4. Impact of sample pre-treatments and preservation techniques	39
4.1. Filtration	39
4.2. Non-acidic preservative agents	40

* Corresponding author. Tel.: +33 223 485 420; fax: +33 223 485 430.
E-mail address: am.jaffrezic@agris-campus-ouest.fr (A. Jaffrezic).



RESEARCH ARTICLE

10.1002/2015WR017936

Key Points

- Groundwater fluctuations divide time series into hydrological seasons
- Dry season length increases production and accumulation of DOC in soil
- Runoff depletes the DOC stored in watershed soils during wet seasons

Supporting Information

- Supporting Information S1

Correspondence to:

G. Humbert,
ghumbert@univ-brest.fr

Citation:

Humbert, G., A. Jaffrédic, O. Fovet, G. Gruau, and P. Durand (2015), Dry-season length and runoff control annual variability in stream DOC dynamics in a small, shallow groundwater-dominated agricultural watershed, *Water Resour. Res.*, 51, 7860–7877, doi:10.1002/2015WR017936

Received 24 APR 2015

Accepted 4 SEP 2015

Accepted article online 7 SEP 2015

Published online 3 OCT 2015

© 2015 American Geophysical Union.
All rights reserved.

Dry-season length and runoff control annual variability in stream DOC dynamics in a small, shallow groundwater-dominated agricultural watershed

G. Humbert^{1,2,3}, A. Jaffrédic^{1,2,3}, O. Fovet^{1,2}, G. Gruau⁴, and P. Durand^{1,2}
¹INRA, UMR1099 Sol Agro et hydrosystème Spatialisation, Rennes, France, ²Agrocampus Ouest, UMR1099, Rennes, France, ³Université européenne de Bretagne, Bretagne, France, ⁴OSUR, UMR 6118 Géosciences Rennes, Campus de Beaulieu, Rennes, France

Abstract As a phenomenon integrating climate conditions and hydrological control of the connection between streams and terrestrial dissolved organic carbon (DOC) sources, groundwater dynamics control patterns of stream DOC characteristics (concentrations and fluxes). Influence of intra-annual variations in groundwater level, discharge and climatic factors on DOC concentrations and fluxes were assessed over 13 years at the headwater watershed of Kerdidy-Naizin (5 km²) in western France. Four seasonal periods were delineated within each year according to groundwater fluctuations (A: low water, B: high flow, C: recession, and D: drought). Annual and seasonal base flow versus stormflow DOC concentrations were defined based on daily hydrograph readings. High interannual variability of annual DOC fluxes (5.4–39.5 kg ha⁻¹ yr⁻¹) indicates that several years of data are required to encompass variations in water flux to evaluate the actual DOC export capacity of a watershed. Interannual variability of mean annual DOC concentrations was much lower (4.9–7.5 mg C L⁻¹), with concentrations decreasing within each year from ca. 9.2 mg C L⁻¹ in A to ca. 3.0 mg C L⁻¹ in D. This indicates an intra-annual pattern of stream DOC concentrations controlled by DOC source characteristics and groundwater dynamics very similar across years. Partial least squares regressions combined with multiple linear regressions showed that the dry season characteristics (length and draw-down) determine the mean annual DOC concentration while annual runoff determines the annual flux. Antagonistic mechanisms of production-accumulation and dilution-depletion combined with an unlimited DOC supply from riparian wetland soils can mitigate the response of stream concentrations to global changes and climatic variations.

1. Introduction

The impacts of dissolved organic carbon (DOC) on aquatic ecosystems, either as a source of nutrients [Anderson *et al.*, 2002], a vector of pollutants [Ravichandran, 2004], or a regulator of light absorbance [Reche *et al.*, 1999], raise the need to understand its spatial and temporal dynamics. In headwater watersheds, stream DOC originates mainly from terrestrial sources [Aikenhead *et al.*, 1999; Blum *et al.*, 2006] within which DOC mobility results from complex interactions between microbial and physicochemical processes [Kaiser and Kalbitz, 2012]. By affecting redox conditions, nutrient availability, decomposer activity, and groundwater levels, climate is an important control of both DOC production within the soil profile and DOC transfer to the stream [Hornberger *et al.*, 1994; Moyle-Spittler *et al.*, 2014].

The changes in groundwater level are known as a critical driver of DOC transfers at various scales of space and time due to their impact on water flow paths and thus on the connectivity between watershed soils and streams [e.g., Laudon *et al.*, 2013]. The presence of more riparian runoff than hillslope runoff explained higher DOC concentrations on the rising limb of the discharge hydrograph of storm events in watersheds of South Island, New Zealand [McGlynn and McDonnell, 2003]. Moyle *et al.* [2009] used end-member mixing analysis to calculate the contribution of riparian soils to DOC export in the agricultural headwater watershed of Kerdidy-Naizin in France. Between 64 and 86% of the DOC that entered the stream during storms originated from riparian wetland topsoil according to their calculations. While riparian wetland soils were identified as a near-infinite DOC source [Moyle *et al.*, 2009], hillslope soils were also found to contribute to stream DOC export [Hornberger and Mitchell, 2006]. However, changes in dissolved organic matter (DOM) composition

Annexe 2

L'Observatoire de Recherche en Environnement AgrHyS Kervidy Naizin

Le site de bassin versant de Kervidy-Naizin appartient à l'Observatoire de Recherche en Environnement AgrHyS dédié à l'étude des temps de réponses des **Agro-HydroS**ystèmes, piloté par l'INRA depuis 1993, et labellisé par l'INSU en 2002. L'ORE AgrHyS est également un des observatoires élémentaires du Réseau des Bassins Versant (labellisé SOERE depuis 2005) et un des dispositifs d'observation de l'OSU de Rennes.

Ce site est répertorié en tant que Zone d'Excédent Structurel (ZES) depuis 1999. Il est également concerné par le zonage des Zones d'Action Renforcée (ZAR) depuis 2002. Cette mesure prévoit une diminution des plafonds azoté totale épandable et une limitation du solde de la Balance Globale Azotée (BGA) à l'échelle de l'exploitation à 50kg/ha par an. Il est représentatif du contexte (ou « modèle ») breton de polyculture élevage intensif.

1. Situation géographique

Le bassin versant de Kervidy-Naizin (Fig. 1) est un bassin de deuxième ordre, d'une surface de 4,9 km², localisé dans le Morbihan en centre Bretagne (latitude : 48°01'N ; longitude : 2°49'W). Le bassin est situé à 10 km au Nord de la commune de Josselin, et est drainé par le ruisseau du Coët-Dan, affluent de l'Evel.

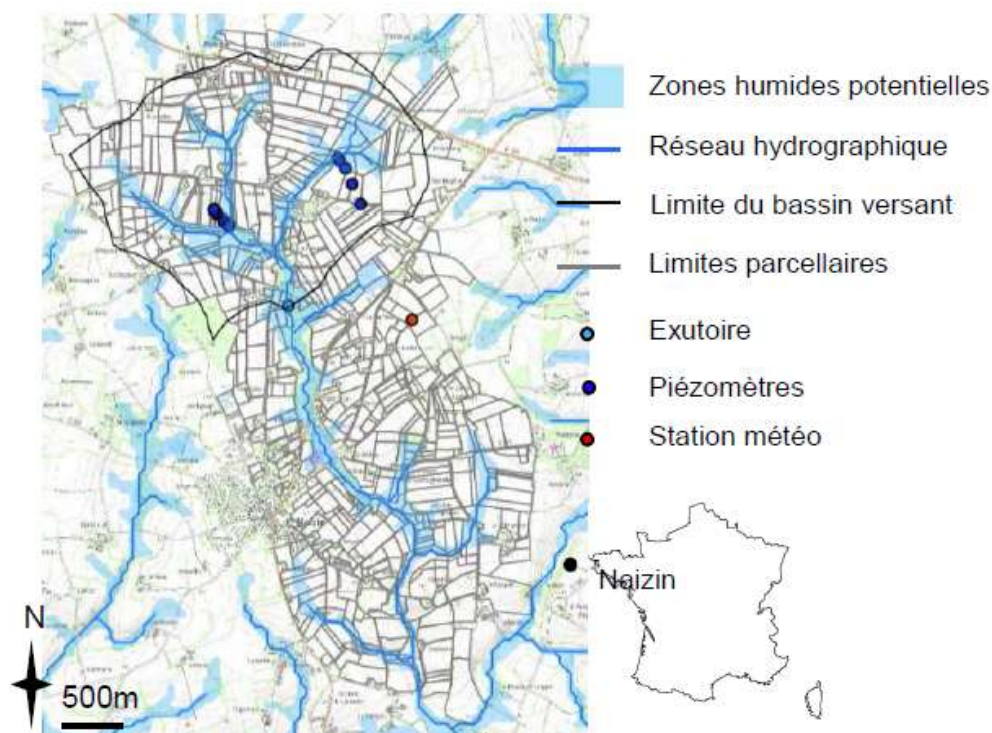


Figure 1. Carte du site de Kervidy-Naizin. Le site historique couvre un bassin de 12 km² dont le sous bassin de Kervidy constitue la tête amont. Les points de mesures suivis en routine sont localisés.

2. Pédologie et géologie

Le socle géologique du bassin de Kervidy-Naizin est constitué de schistes briovériens fissuré et fracturé. Les sols développés sur un matériau limoneux issu de l'altération du schiste et de dépôts quaternaires présentent un faciès limoneux à limoneux-argileux et contenant des matériaux gréseux. Les sols du bassin de Kervidy-Naizin ont des profondeurs très variables (de 35 cm à 5 m)

organisés selon la topologie (Figure 2). En haut de versant, des Luvisols bien drainés dominent, tandis que dans les bas-fonds, apparaît de l'hydromorphie au niveau de Luvisols redoxisols parfois dégradés. Ces sols sont acides (pH de 5 à 7 en surface, et de 4.6 à 6.7 dans la zone altérée). La teneur en matière organique varie de 2.5-6.5% dans les horizons superficiels à 0.3-2% dans les zones profondes et moins dans la zone altérée. Les horizons organiques descendent à 30-40 cm de profondeur. La conductivité hydraulique est d'environ 10^{-5} m/s en haut de versant à 10^{-6} m/s en bas de versant. La zone altérée s'étend sur une profondeur de 1 à plus de 30 m présentant une conductivité hydraulique de $4 \cdot 10^{-5}$ à $2 \cdot 10^{-6}$ m/s. La conductivité hydraulique du substrat géologique a été estimée à $3.5 \cdot 10^{-6}$ m/s

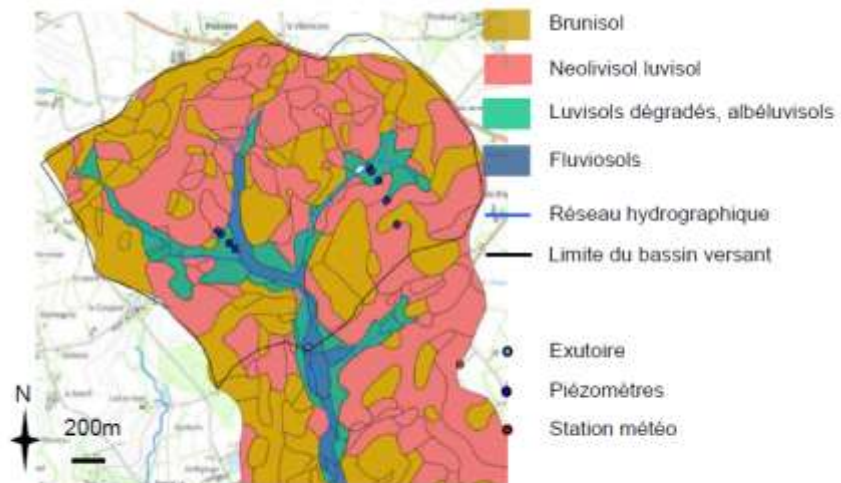


Figure 2. Carte des sols du site de Kervidy-Naizin.

3. Topographie

L'altitude varie de 93 à 135 m sur le bassin versant avec des pentes inférieures à 5% (Fig. 3). On peut noter la complémentarité des transects instrumentés de piézomètres, le versant de Kerolland (à l'Ouest sur la carte ci-dessous) est très plat dans sa partie basse, et est donc assez marqué par l'hydromorphie. Le versant de Guériniec (à l'Est ci-dessous) est un peu plus abrupt.

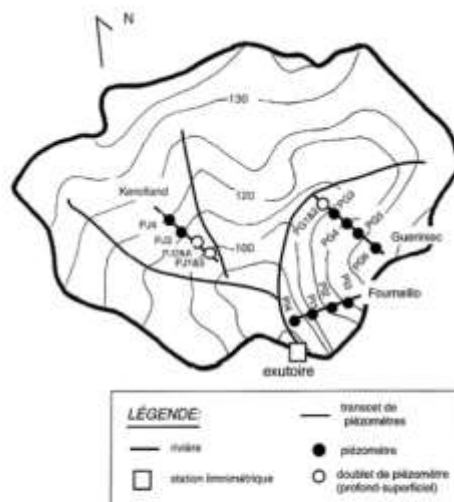


Figure 3. Carte des courbes de niveaux sur le site de Kervidy-Naizin et localisation correspondantes des piézomètres.

4. Climat

Le climat du site de Naizin est dit tempéré humide avec des précipitations annuelles de 852 mm (± 217 mm), une température moyenne de 11.5 °C (± 0.7) variant de 1.7°C (± 1.4 , minimum mensuel) à 23.5°C (± 1.9 , maximum mensuel). L'évapotranspiration potentielle de Penmann annuelle est peu variable d'une année sur l'autre et d'environ 697 mm (± 79).

5. Hydrologie

Le bassin de Kervidy-Naizin draine une lame d'eau annuelle de 340 mm (± 182). La variabilité interannuelle du débit à l'exutoire est contrôlée par la variabilité interannuelle des précipitations. Le débit instantané est nul en période d'étiage, où le cours se tarit en effet pendant quelques semaines en général en été ; et peut atteindre plus de 1200 L/s en pic de crue. A l'échelle intra-annuelle, la saisonnalité du débit est contrôlée par celle de l'évapotranspiration qui conduit à des maxima hivernaux et des minima estivaux au niveau de l'écoulement. L'exutoire est alimenté essentiellement par la nappe de versant (70% en crue à 90% hors crue), développée dans l'altérite de schiste, et qui descend à 8 m en haut de versant et à moins d'1 m dans les bas-fonds proches du cours d'eau. Les fluctuations saisonnières de cette nappe suivent en général le cycle suivant : une recharge automnale pour atteindre des gradients hydrauliques maximaux en hiver, puis une récession qui s'amorce au printemps et se poursuit jusqu'à l'automne suivant. La nappe est très réactive aux pluies dans les zones de bas-fonds. A l'échelle européenne, les systèmes à nappe superficielle représentent entre les 2/3 et les 3/4 de la surface.

6. Instrumentation pour le suivi long terme

Le suivi long terme sur le bassin versant de Kervidy-Naizin comporte des mesures à l'exutoire, le long de deux transects et au niveau de la station météo du Toullo). A l'exutoire, le débit est suivi à un pas de temps de 1 min au niveau d'une station de jaugeage, dans une zone peu pentue. La station comporte un seuil rectangulaire à deux largeurs, la hauteur d'eau est mesurée dans un bac tranquilisateur par un codeur à _otteur (Thalimèdes OTT, précision constructeur : 1mm). La courbe de tarage a été établie par Carluer (1998). L'exutoire est aussi le lieu d'un échantillonnage manuel journalier à approximativement la même heure chaque jour (16 :00 _ 18 :00) depuis 2000. Les éléments mesurés quotidiennement sont les anions majeurs (nitrate, sulfate, chlorure mesurés par chromatographie ionique DIONEX DX 100) et le carbone organique dissous (mesuré par un analyseur de carbone Shimadzu TOC 5050A). La fréquence d'échantillonnage pour le phosphore réactif filtré (SRP), le phosphore total (TP) et les matières en suspension (MES) est passée de tous les 6 jours entre 2007 et 2013 à journalière entre 2013 et 2015. En plus des prélèvements manuels, des capteurs mesurent la turbidité, la température et la conductivité à un pas de temps de 10 min et un spectromètre laser permet un suivi indirect des nitrates et du carbone organique dissous à un pas de temps de 20 min.

7. Instrumentation des zones humides

Des dispositifs de collecte de l'eau libre du sol sont installés dans les zones hydromorphes. Les flacons sont installés entre 5 et 50 cm de profondeur sur les transects de Gueriniec et Kerolland. (figure 4)



Figure 4 : dispositif de prélèvement de la solution du sol (Humbert, 2015)



Zone humide de Guériniec, piézomètres et collecteurs d'eau du sol ou d'eau de ruissellement (bas à droite) (Dupas, 2016)

Annexe 3

Récapitulatif de réalisé pédagogique de 1998 à 2016

	Cours (eq TD)	TD (eq TD)	TP autres	Total (eq TD)	TICE***
1998-1999	20	60	40	120	
1999-2000	69	66	94	211	
2000-2001	75	66	94	235	
2001-2002	90	64	66	232	
2002-2003	25	16	25	66*	
2003-2004	75	41	124	240	
2004-2005	86	96	82	264	1 tutorat
2005-2006	69	95	74	238	1 tutorat
2006-2007	59	86	56	201	
2007-2008	59	127	72	248	
2008-2009	59	80	72	211	2 tutorats
2009-2010	65	137	88	290	
2010-2011	69	105	73	247	
2011-2012	15	20	2	37**	1 tutorat et coordination projet UVED
2012-2013	46	97	66	209	1 tutorat et coordination projet UVED
2013-2014	40	60	94	194	
2014-2015	40	62	94	196	
2015-2016	42	65	87	194	

*Congé maternité septembre 2002-février 2003

** mobilité septembre 2011-juillet 2012

***TICE non décompté dans le réalisé pédagogique

Coordination de modules, licence, master non comptabilisé

