

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

IMPACT DE L'ÉPANDAGE DES BIOSOLIDES MUNICIPAUX SUR LES APPORTS EN
GLYPHOSATE ET EN AMPA ET PERSISTANCE DE CES COMPOSÉS DANS LES SOLS
AGRICILES DE GRANDES CULTURES EN MONTÉRÉGIE, QUÉBEC.

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

À LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR

ARIANE CHARBONNEAU

NOVEMBRE 2024

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.12-2023). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de recherche, Marc Lucotte, de m'avoir accompagnée durant tout le long de ma maîtrise. Merci d'avoir cru en moi. Merci aussi pour les merveilleux voyages au Brésil et les bons repas !

J'aimerais également remercier mon co-directeur, Matthieu Moingt, pour sa grande disponibilité. Ton aide a été essentielle tout au long de la maîtrise. Merci aussi aux autres membres de l'équipe du projet, Frédéric E. Pitre, Marie Bipfubusa, Andrew J.C. Blakney et Simon Morvan pour leur expertise.

J'aimerais aussi remercier mes collègues de travail au laboratoire comme au terrain, Camil Vachon-Laberge, Paul St-Germain, Vanessa Grenier, Matthieu Moingt et Marc Lucotte (de temps en temps).

Merci au Centre de recherche sur les grains (CÉROM) et les trois producteurs qui ont gentiment accepté de participer au projet, de fournir leurs champs et de partager leurs précieuses connaissances.

Finalement, un grand merci à ma famille et mes amies proches pour leur support. Et un merci spécial à mon amoureux pour son soutien infini et sa belle écoute durant les bons et les plus difficiles moments de cette maîtrise.

AVANT-PROPOS

Ce mémoire fut réalisé dans le cadre du programme Innov'Action agroalimentaire du Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec (MAPAQ) sous la supervision du professeur Marc Lucotte, détenteur de la Chaire de recherche sur la durabilité des grandes cultures au Québec. Pour chacun des chapitres 1 et 2, j'ai effectué les échantillonnages sur le terrain, les analyses en laboratoire, les traitements statistiques et la rédaction. Les coauteurs ont supervisé les échantillonnages sur le terrain et les analyses en laboratoire et ont révisé le texte.

Chapitre 1: Charbonneau, A., Lucotte, M., Moingt, M., Blakney, A. J. C., Morvan, S., Bipfubusa, M., et Pitre, F. E. *Fertilisation of agricultural soils with municipal biosolids: Glyphosate and aminomethylphosphonic acid inputs to Québec field crop soils*. Le volet expérimental de ce chapitre a été possible grâce à la collaboration du Centre de Recherche sur les grains (CÉROM) à Saint-Mathieu-de-Beloeil, d'Englobe et de trois producteurs agricoles de la Montérégie. Ce chapitre est publié dans la revue *Science of The Total Environment*.

Charbonneau, A., Lucotte, M., Moingt, M., Blakney, A. J. C., Morvan, S., Bipfubusa, M. et Pitre, F. E. (2024). Fertilisation of agricultural soils with municipal biosolids: Glyphosate and aminomethylphosphonic acid inputs to Québec field crop soils. *Science of The Total Environment*, 922. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171290>

Chapitre 2 : Charbonneau, A., Lucotte, M., Moingt, M. Dynamique du glyphosate et de son principal produit de dégradation, l'AMPA, dans un contexte de réduction de l'usage des pesticides et des indices de risques pour la santé et l'environnement. Le volet expérimental de ce chapitre a été possible grâce à la collaboration encore une fois du Centre de Recherches sur les grains (CÉROM) à Saint-Mathieu-de-Beloeil et de trois producteurs agricoles de la Montérégie. Cet article sera soumis dans sa version anglaise dans la revue *Canadian Journal of Soil Science*.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	ii
AVANT-PROPOS	iii
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES.....	x
LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS.....	xi
RÉSUMÉ.....	xii
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
Les herbicides à base de glyphosate (HBG).....	1
Les biosolides municipaux (BSM).....	3
Le plan d’agriculture durable (PAD).....	4
CHAPITRE 1 FERTILISATION OF AGRICULTURAL SOILS WITH MUNICIPAL BIOSOLIDS: GLYPHOSATE AND AMINOMETHYLPHOSPHONIC ACID INPUTS TO QUÉBEC FIELD CROP SOILS.....	7
1.0 Abstract.....	8
1.1 Introduction.....	9
1.2 Materials & Methods.....	12
1.2.1 Study sites & experimental design.....	12
1.2.2 Crop management and sampling.....	14
1.2.3 Carbon, nitrogen, glyphosate and AMPA contents.....	16
1.2.4 Elementary soil analysis	17
1.2.5 Yield measurements.....	17
1.2.6 Statistical analyses	17
1.3 Results.....	18
1.3.1 Chemicals characteristics of MBS	18
1.3.2 Glyphosate and AMPA contents in MBS	19
1.3.3 Glyphosate and AMPA contents in soils	19
1.3.4 Elementary contents of MBS	23
1.3.5 Crop yields.....	23
1.4 Discussion	25
1.4.1 Glyphosate and AMPA contents were higher in MBS than in soils.....	25
1.4.2 Risks of agricultural soil contamination by trace metals	27
1.4.3 MBS are a substitute to mineral fertilisers with agronomic, economic and environmental benefits	27

1.5 Conclusion	28
CHAPITRE 2 DYNAMIQUE DU GLYPHOSATE ET DE SON PRINCIPAL PRODUIT DE DÉGRADATION, L'AMPA, DANS UN CONTEXTE DE RÉDUCTION DE L'USAGE DES PESTICIDES ET DES INDICES DE RISQUES POUR LA SANTÉ ET L'ENVIRONNEMENT AU QUÉBEC.....	
2.0 Résumé.....	30
2.1 Introduction.....	31
2.2 Matériels et méthodes	32
2.2.1 Sites à l'étude et plan expérimental	32
2.2.2 Gestion des cultures et échantillonnage	33
2.2.3 Teneurs en glyphosate et en AMPA	34
2.2.4 Mesures des rendements et calculs des quantités d'ingrédients actifs et des indices de risque pour la santé et l'environnement	34
2.2.5 Analyses statistiques	35
2.3 Résultats	36
2.3.1 Teneurs en glyphosate et en AMPA dans les sols de l'étude.....	36
2.3.2 Dynamique des teneurs en glyphosate et en AMPA dans les sols de l'étude	36
2.3.2.1 Évolution temporelle des teneurs en glyphosate et en AMPA sur une année de cultures	36
2.3.2.2 Évolution temporelle des teneurs en glyphosate et en AMPA sur deux années de cultures en rotation	42
2.3.3 Variabilité spatiale des teneurs en glyphosate et en AMPA dans les sols de l'étude	42
2.3.4 Rendements, quantités d'ingrédients actifs & IRS/IRE.....	47
2.4 Discussion	50
2.4.1 Teneurs en glyphosate et en AMPA dans les sols agricoles du Québec similaires à celles mesurées à travers le monde.....	50
2.4.2 Dynamique du glyphosate et de l'AMPA dans les sols agricoles.....	50
2.4.2.1 Dégradation et dispersion du glyphosate et de l'AMPA dans les sols agricoles	50
2.4.2.2 Pseudo-persistence du glyphosate et de l'AMPA dans les sols agricoles.....	52
2.4.3 Maintenir de bons rendements en diminuant les quantités d'ingrédients actifs et les IRS/IRE...	55
2.5 Conclusion	56
CONCLUSION GÉNÉRALE	58
ANNEXE A 2021 AGRICULTURAL MANAGEMENT CALENDAR	60
ANNEXE B 2022 AGRICULTURAL MANAGEMENT CALENDAR	61
ANNEXE C SOIL GLYPHOSATE CONTENT ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) IN CORN FIELDS WITH AND WITHOUT MBS MEASURED DURING EACH SAMPLING CAMPAIGN IN 2021 AND 2022 AT CÉROM, ST-ROBERT, LA PRÉSENTATION AND ST-CÉSAIRE.....	62
ANNEXE D SOIL GLYPHOSATE CONTENT ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) IN SOYBEAN FIELDS WITH OR WITHOUT MBS MEASURED DURING EACH SAMPLING CAMPAIGN IN 2021 AND 2022 AT CÉROM, ST-ROBERT, LA PRÉSENTATION AND ST-CÉSAIRE.....	63

ANNEXE E SOIL AMPA CONTENT ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) IN CORN FIELDS WITH OR WITHOUT MBS MEASURED DURING EACH SAMPLING CAMPAIGN IN 2021 AND 2022 AT CÉROM, ST- ROBERT, LA PRÉSENTATION AND ST-CÉSAIRE.....	64
ANNEXE F SOIL AMPA CONTENT ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) IN SOYBEAN FIELDS WITH OR WITHOUT MBS MEASURED DURING EACH SAMPLING CAMPAIGN IN 2021 AND 2022 AT CÉROM, ST- ROBERT, LA PRÉSENTATION AND ST-CÉSAIRE.....	65
ANNEXE G SOIL ELEMENTARY CONTENT ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) IN (A) CORN AND (B) SOYBEAN FIELDS.....	66
ANNEXE H TENEURS EN GLYPHOSATE ET EN AMPA DU SOL ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) MESURÉES À TOUS LES SITES DANS LES CHAMPS A ET B EN 2021 ET 2022.....	67
BIBLIOGRAPHIE	68

LISTE DES FIGURES

- Figure 1.1 Field sites were located in East Montérégie, Québec; St-Robert (46°00' N, -72°96' W), La Présentation (45°62' N, -73.05' W), St-Césaire (45°41' N, -72°96' W), and St-Mathieu-de-Beloeil at the CÉROM (45°58' N, -73°24' W). 12
- Figure 1.2 A) Experimental design of the plots set up on 4 study sites, plot layout & sampling, B) Experiment timeline for each site..... 14
- Figure 1.3 Soil glyphosate content ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) in (A) corn and (B) soybean fields measured at each sampling campaign in 2021 and 2022. In each plot, 10 soil cores were sampled with a probe at a depth of 0-20 cm. The 10 cores were pooled to form composite samples for each plot, which is what each point in the figure corresponds to. A generalized linear mixed model predicted glyphosate as a function of the interactions of the treatment, sampling campaign and year for each crop type ($p < 0.05$). Boxplots represent median, and 25 and 75 % quantile. Dots represent glyphosate contents measured in the soil ($n = 4$ for a total of $n = 384$). Colours represents site, solid lined boxplots represent MBS treatment, and dotted lines represent plots without MBS treatment. 21
- Figure 1.4 Soil AMPA content ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) in (A) corn and (B) soybean fields measured at each sampling campaign in 2021 and 2022. In each plot, 10 soil cores were sampled with a probe at a depth of 0-20 cm. The 10 cores were pooled to form composite samples for each plot, which is what each point in the figure corresponds to. A generalized linear mixed model predicted glyphosate as a function of the interactions of the treatment, sampling campaign and year for each crop type ($p < 0.05$). Boxplots represent median, and 25 and 75 % quantile. Dots represent glyphosate contents measured in the soil ($n = 4$ for a total of $n = 384$). Colours represents site, solid lined boxplots represent MBS treatment, and dotted lines represent plots without MBS treatment. 22
- Figure 2.1 Teneurs en glyphosate et AMPA du sol ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) du Site 1 dans les champs A et B mesurés lors des trois campagnes d'échantillonnage en 2021 et en 2022. Une analyse de variance (ANOVA) a permis de comparer le glyphosate et l'AMPA en fonction de la campagne d'échantillonnage à chaque année. Les boîtes à moustache représentent la médiane et les quantiles à 25% et 75%. Les points représentent les moyennes des teneurs dans le sol ($n = 4$). Les lettres (a et b) expriment une différence significative entre les valeurs (valeurs $p < 0,05$). 38
- Figure 2.2 Teneurs en glyphosate et AMPA du sol ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) du Site 2 dans les champs A et B mesurés lors des trois campagnes d'échantillonnage en 2021 et en 2022. Une analyse de variance (ANOVA) a permis de comparer le glyphosate et l'AMPA en fonction de la campagne d'échantillonnage à chaque année. Les boîtes à moustache représentent la médiane et les quantiles à 25% et 75%. Les points représentent les moyennes des teneurs dans le sol ($n = 4$). Les lettres (a et b) expriment une différence significative entre les valeurs (valeurs $p < 0,05$). 39
- Figure 2.3 Teneurs en glyphosate et AMPA du sol ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) du Site 3 dans les champs A et B mesurés lors des trois campagnes d'échantillonnage en 2021 et en 2022. Une analyse de variance (ANOVA) a permis de comparer le glyphosate et l'AMPA en fonction de la campagne d'échantillonnage à chaque année. Les boîtes à moustache représentent la médiane et les quantiles à 25% et 75%. Les points représentent les moyennes des teneurs dans le sol ($n = 4$). Les lettres (a et b) expriment une différence significative entre les valeurs (valeurs $p < 0,05$). 40

- Figure 2.4 Teneurs en glyphosate et AMPA du sol ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) du Site 4 dans les champs A et B mesurés lors des trois campagnes d'échantillonnage en 2021 et en 2022. Une analyse de variance (ANOVA) a permis de comparer le glyphosate et l'AMPA en fonction de la campagne d'échantillonnage à chaque année. Les boîtes à moustache représentent la médiane et les quantiles à 25% et 75%. Les points représentent les moyennes des teneurs dans le sol ($n = 4$). Les lettres (a et b) expriment une différence significative entre les valeurs (valeurs $p < 0,05$). 41
- Figure 2.5 Teneurs en glyphosate et AMPA du sol ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) des quatre sites dans les champs de maïs grain en 2021. Pour chaque campagne d'échantillonnage, une analyse de variance (ANOVA) a permis de comparer le glyphosate et l'AMPA en fonction du site. Les boîtes à moustache représentent la médiane et les quantiles à 25% et 75%. Les points représentent les moyennes des teneurs dans le sol ($n = 4$). Les lettres (a, b et c) expriment une différence significative entre les valeurs (valeurs $p < 0,05$)..... 43
- Figure 2.6 Teneurs en glyphosate et AMPA du sol ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) des quatre sites dans les champs de maïs grain en 2022. Pour chaque campagne d'échantillonnage, une analyse de variance (ANOVA) a permis de comparer le glyphosate et l'AMPA en fonction du site. Les boîtes à moustache représentent la médiane et les quantiles à 25% et 75%. Les points représentent les moyennes des teneurs dans le sol ($n = 4$). Les lettres (a et b) expriment une différence significative entre les valeurs (valeurs $p < 0,05$). 44
- Figure 2.7 Teneurs en glyphosate et AMPA du sol ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) des quatre des sites dans les champs de soya en 2021. Pour chaque campagne d'échantillonnage, une analyse de variance (ANOVA) a permis de comparer le glyphosate et l'AMPA en fonction du site. Les boîtes à moustache représentent la médiane et les quantiles à 25% et 75%. Les points représentent les moyennes des teneurs dans le sol ($n = 4$). Les lettres (a, b et c) expriment une différence significative entre les valeurs (valeurs $p < 0,05$)..... 45
- Figure 2.8 Teneurs en glyphosate et AMPA du sol ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) des quatre sites dans les champs de soya en 2022. Pour chaque campagne d'échantillonnage, une analyse de variance (ANOVA) a permis de comparer le glyphosate et l'AMPA en fonction du site. Les boîtes à moustache représentent la médiane et les quantiles à 25% et 75%. Les points représentent les moyennes des teneurs dans le sol ($n = 4$). Les lettres (a, b et c) expriment une différence significative entre les valeurs (valeurs $p < 0,05$). 46

LISTE DES TABLEAUX

Table 1.1 Environmental variables of the four experimental sites. For each site, soil texture was determined at the <i>Institut de Recherche et de Développement en Agroenvironnement</i> (IRDA) with soil samples from 0-20 cm depth taken in the Fall of 2020; average precipitation (mm), average temperature (°C) and 30-year average from May to October were all taken from the nearest weather station to the site (MELCCFP, 2022).	15
Table 1.2 Glyphosate and AMPA contents ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) in MBS in 2021 and 2022 at the four study sites. For each site: the mean and standard deviation of glyphosate and AMPA contents were determined (four subsamples per MBS pile).	19
Table 1.3 Corn yields (A) and soybean yields (B) in plots with and without MBS application. Yields were measured at harvest in 2021 and 2022 for corn and soybean in tonnes·ha ⁻¹ . A linear mixed model predicted yield as a function of the interaction between treatment and year for each crop ($p < 0.05$).	24
Tableau 2.1 Nomenclature et rotations des cultures des sites à l'étude	33
Tableau 2.2 Pour chacun des sites : les rendements de maïs- grain en 2021 en tonnes·ha ⁻¹ à 15% d'humidité /hectare ; le total d'ingrédients actifs de l'HBG (glyphosate) et des autres herbicides en gramme (diméthénamide-p, saflufénacil, mésotrione, rimsulfuron et Clopyralide) par hectare et les indices de risque pour la santé et l'environnement associés.....	48
Tableau 2.3 Pour chacun des sites : les rendements de maïs- grain en 2022 en tonnes·ha ⁻¹ à 15% d'humidité /hectare; le total d'ingrédients actifs de l'HBG (glyphosate) et des autres herbicides en gramme (dicamba, diméthénamide-p, saflufénacil, mésotrione, rimsulfuron) par hectare et les indices de risque pour la santé et l'environnement associés.	48
Tableau 2.4 Pour chacun des sites : les rendements de soya en 2021 en tonnes·ha ⁻¹ à 15% d'humidité /hectare; le total d'ingrédients actifs des HBG (glyphosate) et des autres herbicides en gramme (dicamba, diméthénamide-p, imazéthapyr, cléthodime, flumioxazine, chlorimuron-ethyl) par hectare et les indices de risque pour la santé et l'environnement associés.....	49
Tableau 2.5 Pour chacun des sites : les rendements de soya en 2022 en tonnes·ha ⁻¹ à 15% d'humidité/hectare; le total d'ingrédients actifs des HBG (glyphosate) et des autres herbicides en gramme (diméthénamide-p, 2,4D, s-métolachlore, métribuzine, flumétsulame) par hectare et les indices de risque pour la santé et l'environnement associés.....	49

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

AMPA	AminoMethylPhosphonic Acid / Acide Aminométhylphosphonique
ANOVA	ANalysis Of VAriance/Analyse de la variance
CH ₄	Méthane
CO ₂	Dioxyde de carbone
CRAAQ	Centre de Référence en Agriculture et Agroalimentaire du Québec
ÉTM	Éléments traces métalliques
GC-ECD	Gas Chromatograph – Electron Capture Detector / Chromatographe à phase gazeuse couplé à un détecteur à capture d'électrons)
GHB/HBG	Glyphosate-Based Herbicide / Herbicide à Base de Glyphosate
GHG	GreenHouse Gas / Gaz à effet de serre
i.a.	Ingrédients actifs
IRE	Indice de Risque pour l'Environnement
IRS	Indice de Risque pour la Santé
LDD	Limite de détection
LDQ	Limite de quantification
MBS/BSM	Municipal BioSolids / BioSolides Municipaux
MELCCFP	Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les Changements Climatiques, de la Faune et des Parcs
N ₂ O	Protoxyde d'azote / Nitrous oxide
PAD	Plan d'Agriculture Durable
SD	Standard Deviation / Déviation standard

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

°C	Degré Celsius
Cm	Centimètre
g/ha	Gramme par hectare
g/L	Gramme par litre
g/mol	Gramme par mole
kg	Kilogramme
kg/t	Kilogramme par tonne
L/ha	Litre par hectare
log	Logarithme
m	Mètre
mL	Millilitre
mm	Millimètre
µg/g	Microgramme par gramme
min	Minute
s	Seconde
t/ha	Tonne par hectare

RÉSUMÉ

Le glyphosate est l'ingrédient actif de la famille d'herbicides la plus utilisée dans le monde. Il se dégrade généralement en quelques semaines dans les sols, la majorité en acide aminométhylphosphonique (AMPA). Ce dernier est plus persistant que le glyphosate, et peut s'accumuler d'une année de culture à l'autre. Les herbicides à base de glyphosate (HBG) représentent 48 % des ventes agricoles au Québec et comportent des indices de risque pour la santé (IRS) et des indices de risques pour l'environnement (IRE) faibles. Le plan d'agriculture durable (PAD) du Québec vise notamment à réduire de 500 000 kg les ventes de pesticides de synthèse et de diminuer de 40 % les IRS et IRE d'ici 2030. Les biosolides municipaux (BSM) sont proposés comme fertilisants abondants, peu coûteux et riches en phosphore et azote. Cependant, ces derniers peuvent contenir du glyphosate ainsi que des phosphonates pouvant eux-mêmes générer du glyphosate et de l'AMPA. Cette étude vise à évaluer si l'épandage de BSM : 1) peut contribuer significativement à la charge en glyphosate et en AMPA des sols agricoles, 2) peut contribuer significativement à la charge en éléments traces métalliques (ÉTM) et 3) permet de remplacer au moins en partie la fertilisation minérale tout en maintenant des rendements similaires. Pour ce faire, quatre exploitations agricoles de grandes cultures au Québec (Montérégie) ont été sélectionnées pour établir les systèmes expérimentaux. À chacun des sites sur une période de deux ans (2021 et 2022), deux champs ont été suivis. En 2021, un champ de soya Roundup® Ready a été semé sur chacun des quatre sites, tandis qu'un second champ a été semé avec du maïs Roundup® Ready. En 2022, les cultures ont été alternées, créant des rotations soya-maïs-grain et maïs-grain-soya pour les deux années. Des échantillons de sol (0-20 cm) ont été prélevés à trois moments dans la saison sur deux ans (2021 et 2022). Les BSM appliqués en 2021 et 2022 avaient des teneurs moyennes de $0,69 \pm 0,53$ µg de glyphosate/g sec et de $6,26 \pm 1,93$ µg d'AMPA/g sec. Malgré le glyphosate et l'AMPA présents dans les BSM, le suivi des teneurs de ces deux composés sur deux ans dans des cultures de maïs-grain et de soya ne montre pas de différences significatives entre les parcelles avec et sans application de BSM. Pour un même site, les rendements mesurés à la récolte sont similaires entre les traitements. Indépendamment des parcelles ayant reçu des BSM, nos résultats démontrent aussi une pseudo-persistance du glyphosate et de l'AMPA dans les sols pendant les deux ans de l'étude. La pseudo-persistance se produit lorsque l'introduction d'un composé dans l'environnement dépasse sa capacité à se dissiper. Les rendements des cultures sont différents entre les sites ayant des quantités d'herbicides appliquées et des IRE et des IRS différents. Dans cette étude, il a été possible d'obtenir de bons rendements en utilisant de faibles quantités d'ingrédients actifs et des IRS/IRE bas.

Mots clés : BSM, IRS, IRE, maïs-grain, soya, pseudo-persistance

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les herbicides à base de glyphosate (HBG)

Les herbicides à base de glyphosate (HBG) sont une classe de produits à large spectre et non sélectifs de la famille des amino-phosphonates dont l'ingrédient actif est le glyphosate (ACTA, 2010). Commercialisés pour la première fois en 1974 par la compagnie Monsanto, les HBG sont épandus intensivement depuis plus de 40 ans et sont la catégorie d'herbicides la plus utilisée au monde (Duke & Powles, 2008). Le marché mondial du glyphosate était évalué à 9.3 milliards de dollars américains en 2020 et on prévoit que ce marché atteindra 17.7 milliards de dollars américains en 2031 (Transparency Market Research, 2022). Au courant des années 1990, le glyphosate est devenu l'herbicide le plus vendu dans l'ensemble des 25 principaux pays producteurs agricoles (Benbrook, 2016). En 1996, les premières cultures de technologie Roundup Ready (RR) ont été introduites sur le marché pour le soya (*Glycine max*), le maïs-grain (*Zea mays*) et le coton (*Gossypium*) (Benbrook, 2016), participant ainsi drastiquement à l'augmentation de l'utilisation des HBG en grandes cultures. Cette nouvelle technologie a complètement bouleversé la manière de penser l'agriculture et de gérer les adventices à l'échelle mondiale (Duke & Powles, 2008). Au Canada, les cultivars RR sont autorisés depuis 1999 (Gorse & Rivard, 2011). Au Québec, ce sont un peu plus de 2100 tonnes de glyphosate (ingrédient actif) qui ont été utilisées en 2022, la majeure partie pour les grandes cultures, ce qui représente 53% des ventes totales d'ingrédients actifs en milieu agricole (MELCCFP, 2024). L'efficacité herbicide de la molécule, le faible coût, l'originalité de son mode d'action et l'introduction des cultures RR sont les principales raisons du succès mondial des HBG. Après avoir pénétré dans la plante par les stomates, le glyphosate est rapidement transporté vers ses principaux organes. La molécule inhibe la voie shikimate en bloquant l'activité de la 5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase (ESPS) à l'origine de la formation de nombreux composés phénoliques essentiels (Gomes *et al.*, 2014). Ainsi, les HBG sont systémiques (ils tuent l'ensemble de la plante des feuilles aux racines) et à large spectre d'action (ils agissent sur la quasi-totalité des végétaux) (Carpentier *et al.*, 2020). Depuis quelques années, l'augmentation des taux d'application des HBG par hectare est également liée à la montée des résistances des mauvaises herbes au glyphosate (Cuhra *et al.*, 2016).

Les impacts du glyphosate sur la santé et l'environnement

Les préoccupations croissantes concernant les risques pour la santé humaine et l'environnement associés à l'utilisation intensive de ce type d'herbicides ne cessent d'augmenter (Van Bruggen *et al.*, 2018 ; Gillezeau *et al.*, 2019). En 2015, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a classé le glyphosate comme potentiellement cancérigène pour les humains lorsqu'ils sont exposés à des concentrations environnementales (Van Bruggen *et al.*, 2018). En revanche, l'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (U.S. EPA) n'a pas identifié de risques pour la santé humaine liés à l'utilisation du glyphosate (U.S. EPA, 2022). Le glyphosate se dégrade généralement assez rapidement dans les sols agricoles, en quelques semaines dans des conditions climatiques semblables à celles du Québec, mais cette dégradation entraîne la formation d'acide aminométhylphosphonique (AMPA) (Maccario, 2022 ; Silva *et al.*, 2018 ; Silva *et al.*, 2019 ; Struger *et al.*, 2015). Les temps de demi-vie en champ se situent entre 6 et 41 jours et 284 à 633 jours pour le glyphosate et l'AMPA, respectivement (Carretta *et al.*, 2022 ; Lewis *et al.*, 2016). L'AMPA est plus persistant que le glyphosate dans les sols, et peut s'accumuler d'une année de culture à l'autre (Banks *et al.*, 2014 ; Okada *et al.*, 2016 ; Simonsen *et al.*, 2008 ; Travaglia *et al.*, 2015). L'AMPA, même pour les plantes génétiquement modifiées pour résister au glyphosate, est phytotoxique (Gomes *et al.*, 2014 ; Smedbol *et al.*, 2019). Les effets de l'AMPA sur la santé environnementale sont encore peu explorés (Van Bruggen *et al.*, 2018). Une étude menée par Samson-Brais *et al.* (2022) dans un champ de grandes cultures au Québec a révélé que l'ajout d'autres herbicides aux applications de glyphosate ne semble pas affecter la persistance du glyphosate et de l'AMPA dans les sols de cultures de maïs et de soja au cours d'une saison de culture. Comme dans de nombreuses régions agricoles industrielles à travers le monde (Glozier *et al.*, 2012 ; Battaglin *et al.*, 2014), le glyphosate et l'AMPA sont détectés dans toutes les eaux de surface échantillonnées au Québec (Giroux, 2019 & 2022), et leur fréquence de détection a augmenté depuis 2005 (Giroux, 2019 & 2022). Cela souligne l'importance de mieux comprendre les facteurs qui influencent la persistance et la dispersion de ces composés dans l'environnement. De plus, le glyphosate est également détecté dans certains produits alimentaires canadiens (EFSA, 2015). Du fait de la présence de glyphosate et d'AMPA dans la nourriture végétale, ces deux composés sont aussi trouvés dans le lait maternel ainsi que dans les déjections (urinaires et fécales) animales et humaines (Krueger *et al.*, 2013 ; Niemann *et al.*, 2015).

Les biosolides municipaux (BSM)

L'épandage de biosolides municipaux (BSM) est proposé dans la politique québécoise de gestion des matières résiduelles comme source abondante et peu coûteuse de fertilisants riches en phosphore et azote pour les sols (Hébert, 2015). Plusieurs études affirment que l'épandage de BSM fournit des rendements aussi satisfaisants qu'avec l'application d'engrais de synthèse (Vasseur *et al.*, 1999 ; Warman & Termeer, 2005 ; Brown *et al.*, 2020). Les BSM proviennent du traitement des eaux usées. Le traitement des eaux usées municipales représente non seulement des coûts élevés pour les collectivités, mais aussi une source majeure d'émission de gaz à effet de serre (GES). Du méthane (CH₄) et de l'oxyde nitreux (N₂O) sont produits lors du traitement des eaux usées et aussi lors de l'élimination du produit résultant (Brown *et al.*, 2010). En effet, l'enfouissement et l'incinération des BSM émettent plus d'émissions de GES que l'épandage en champs (Brown *et al.*, 2010). En ce sens, le Centre de Référence en Agriculture et Agroalimentaire du Québec (CRAAQ) recommande l'épandage de BSM comme matière résiduelle fertilisante (MRF) pour les grandes cultures (Parent & Gagné, 2010). De plus, les BSM sont généralement épandus à proximité des municipalités les produisant, réduisant l'impact environnemental et économique de leur transport. L'utilisation de BSM permet également de diminuer la production de GES issus de la production et de l'importation des engrais de synthèse. Pour que les MRF puissent être valorisées en champ, celles-ci doivent répondre à des critères de qualité environnementale, notamment en ce qui a trait aux contaminants chimiques, aux agents pathogènes, aux odeurs et aux corps étrangers (Hébert, 2015). Plusieurs études existent concernant les risques de contamination par les ÉTM liés à la valorisation des BSM sur les terres agricoles (Marcela *et al.*, 2020 ; Perron & Hébert, 2008 ; Pepper *et al.*, 2008). Ces dernières montrent généralement une augmentation des teneurs de certains de ces éléments sans toutefois dépasser les limites réglementaires des pays respectifs. Bien que l'épandage de BSM reste souvent polémique au sein de la société, au Québec, cette pratique est, depuis quelques années, de plus en plus populaire auprès des producteurs de grandes cultures (Hébert, 2015). En effet, en 2021, un total de 794 000 tonnes de BSM a été généré au Québec et 346 000 tonnes (i.e. 44%) ont été épandues dans les champs (Recyc-Québec, 2023).

Les phosphonates sont des agents chélatants que l'on peut trouver dans les produits ménagers de lessive et de nettoyage de la vie quotidienne (Jaworksa *et al.*, 2002 ; May *et al.*, 1986), les retardateurs de flamme, les produits anti-corrosion et anti-tartre et comme agent complexants dans

l'industrie textile (Studnik *et al.*, 2015 ; Nowack, 2003). Ces produits sont ainsi présents dans les eaux usées et les stations d'épuration et peuvent se dégrader en partie en glyphosate et en AMPA (Botta *et al.*, 2009 ; Grandcoin *et al.*, 2017 ; Struger *et al.*, 2015), le même composé que le principal produit de dégradation du glyphosate dans les sols. De plus, l'omniprésence du glyphosate dans notre environnement et l'utilisation de celui-ci dans les zones urbaines peut aussi contribuer à sa présence dans les eaux des stations d'épuration (Botta *et al.*, 2009). En France, des concentrations élevées de glyphosate dans les eaux de surface des zones urbaines après des pluies importantes ont été attribuées au lessivage de résidus d'HBG des bords de route et de voies de chemin de fer (Botta *et al.*, 2009). Dans la même étude, des concentrations systématiquement élevées d'AMPA dans les eaux des égouts sont rapportées et attribuées à la dégradation partielle des phosphonates contenus dans les détergents. Dans le sud de l'Ontario au Canada, en utilisant un marqueur des eaux usées municipales (l'acésulfame, un édulcorant), les concentrations d'AMPA dans les cours d'eau ont été principalement reliées à l'usage des HBG, et non aux phosphonates contenus dans les eaux usées (Struger *et al.*, 2015). Ainsi, l'utilisation massive des HBG et des phosphonates peut expliquer l'omniprésence du glyphosate et de l'AMPA dans l'environnement, en particulier dans les eaux de surface (Giroux, 2019 & 2022). À notre connaissance, une seule étude rapporte des teneurs en AMPA dans les BSM, soit celle de Ghanem *et al.* (2007) en France avec des valeurs de 1 à 30 $\mu\text{g d'AMPA}\cdot\text{g}^{-1}$. Le présent projet permettra de vérifier si l'épandage de BSM contribue à la rentabilité des cultures sans représenter une source supplémentaire significative de glyphosate et d'AMPA dans les sols agricoles et donc un risque supplémentaire pour l'environnement, tout en limitant les coûts économiques et environnementaux associés à leur incinération et leur enfouissement et en limitant les coûts économiques et environnementaux associés à la production et à l'importation des engrais de synthèse.

Le plan d'agriculture durable (PAD)

Depuis plusieurs années, les gouvernements autant ici qu'ailleurs encadrent et tentent même d'interdire l'utilisation du glyphosate en agriculture sans pour autant y parvenir. L'actualité, spécifiquement en Europe, démontre le mécontentement des producteurs agricoles face à la réglementation et aux normes environnementales. L'importante utilisation du glyphosate démontre la dépendance des producteurs et productrices agricoles à cet ingrédient actif. De plus, le PAD du Québec 2020-2030 vise à accélérer l'adoption de pratiques agroenvironnementales responsables et

performantes afin de répondre aux préoccupations des acteurs du milieu agricole et des citoyens (MAPAQ, 2020). Le PAD a comme premier objectif de réduire de 500 000 kg les ventes de pesticides de synthèse et de diminuer de 40 % IRS et IRE d'ici 2030 (MAPAQ, 2020). Les IRS sont un indicateur de risque toxicologique. La toxicité aiguë et les effets chroniques sont les paramètres considérés dans la détermination d'un IRS. Les IRE tiennent compte des propriétés et des comportements des pesticides dans l'environnement et de leur potentiel écotoxicologique. Dans le cadre de ce projet, les quantités d'ingrédients actifs appliqués, les IRS et IRE et les rendements des cultures ont été mis en relation afin de mieux comprendre comment il est possible de diminuer les quantités d'ingrédients actifs et les risques tout en conservant de bons rendements.

Sites expérimentaux et objectifs de recherche

Le premier objectif de ce mémoire est de documenter l'utilisation des BSM comme fertilisant tout considérant les apports en glyphosate, AMPA et ÉTM associés à l'utilisation de ce type de MRF. Ensuite, les teneurs en glyphosate et en AMPA mesurées dans les parcelles qui n'ont pas reçu de BSM vont permettre d'évaluer la persistance et la diffusion de ces deux composées dans les sols agricoles sur deux saisons de culture. Pour répondre aux objectifs du projet, des parcelles expérimentales ont été mises en place au Centre de recherche sur les grains (CÉROM) ainsi que chez trois producteurs de grandes cultures en Montérégie.

Le premier chapitre porte sur l'épandage de BSM en grandes cultures. L'objectif est de déterminer si l'usage des BSM sur les sols agricoles peut contribuer significativement à l'augmentation des teneurs en glyphosate et en AMPA et en ÉTM. L'objectif est également de comparer les rendements des cultures entre les parcelles ayant eu une fertilisation minérale et celles ayant utilisé des BSM. Les teneurs en glyphosate et en AMPA dans les sols ont été mesurées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons (GC-ECD). La méthode Mehlich III a été utilisée pour extraire les ÉTM du sol. Les rendements des cultures ont été déterminés à l'aide des capteurs de rendements des moissonneuses-batteuses des producteurs.

Le deuxième chapitre porte sur la dynamique du glyphosate et de l'AMPA dans les sols agricoles sur deux ans d'étude. Les objectifs visent à 1) évaluer les risques de persistance et d'accumulation du glyphosate et de l'AMPA dans les sols, et 2) évaluer le lien potentiel entre les rendements des

cultures et la quantité d'ingrédients actifs, l'IRS et l'IRE. Comme dans le chapitre 1, les teneurs en glyphosate et en AMPA dans les sols ont été mesurées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons (GC-ECD) et les quantités d'ingrédients actifs et les IRS/IRE ont été déterminés à l'aide du site internet de *SAGE pesticides*.

CHAPITRE 1
FERTILISATION OF AGRICULTURAL SOILS WITH MUNICIPAL BIOSOLIDS:
GLYPHOSATE AND AMINOMETHYLPHOSPHONIC ACID INPUTS TO QUÉBEC
FIELD CROP SOILS

Ariane Charbonneau^a, Marc Lucotte^b, Matthieu Moingt^a, Andrew J.C. Blakney^c, Simon Morvan^c, Marie Bipfubusa^d, Frédéric E. Pitre^c

^a Laboratoire d'analyses environnementales de l'Institut des sciences de l'environnement (LAE-ISE), Université du Québec à Montréal (UQÀM), 201, Avenue du Président-Kennedy, Montréal, QC, H2X 3Y7, Canada

^b GEOTOP & Laboratoire d'analyses environnementales de l'Institut des sciences de l'environnement (LAE-ISE), Université du Québec à Montréal (UQÀM), 201, Avenue du Président-Kennedy, Montréal, QC, H2X 3Y7, Canada

^c Institut de Recherche en Biologie Végétale (IRBV), Département de sciences biologiques, Université de Montréal (UdeM), 4101 Sherbrooke East, Montréal, QC, H1X 2B2, Canada

^d Centre de Recherche sur les Grains, Inc. (CÉROM), 740 Chemin Trudeau, Saint-Mathieu-de-Beloeil, QC J3G 0E2, Canada

Ce chapitre a été publié dans la revue *Science of the Total Environment* (STOTEN) : <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171290>.

1.0 Abstract

Municipal biosolids (MBS) are suggested to be abundant, sustainable, inexpensive fertilisers, rich in phosphorus and nitrogen. However, MBS can also contain glyphosate and phosphonates that can degrade to AMPA. Glyphosate-based herbicides (GBH) are used in field crops all over the world. Most glyphosate generally degrades within a few weeks, mainly as aminomethylphosphonic acid (AMPA). AMPA is more persistent than glyphosate and can accumulate from one crop year to the next. AMPA is phytotoxic even to glyphosate-resistant crops. The aims of this study were to assess whether MBS applications constitute: 1) an additional source of glyphosate and AMPA to agricultural soils with respect to GBH, 2) a significant source of trace metals, and 3) a partial replacement of mineral fertilisation while maintaining similar yields. To this end, four experimental agricultural sites with two fields each were selected in Québec (Canada). Soil samples (0-20 cm) were collected to estimate the as yet unmeasured contribution of MBS application to glyphosate and AMPA inputs in agricultural soils. MBS applied in 2021 and 2022 had mean concentrations of $0.69 \pm 0.53 \mu\text{g}$ glyphosate/dry g and $6.26 \pm 1.93 \mu\text{g}$ AMPA/dry g. Despite the presence of glyphosate and AMPA in MBS, monitoring of these two compounds in corn and soybean crops over two years showed no significant difference between plots treated with and without MBS applications. For the same site, yields measured at harvest were similar between treatments. MBS application could thus represent a partial alternative to mineral fertilisers for field crops, while limiting the economic and environmental costs associated with their incineration and landfilling. It is also an economic advantage for agricultural producers given the possibility of using fewer mineral fertilisers and therefore reducing the environmental impact of their use.

Keywords: Glyphosate-based herbicides, MBS, phosphonate, soybean, corn, yield

1.1 Introduction

The application of municipal biosolids (MBS) is now proposed in Québec's waste management policy as an abundant and inexpensive source of phosphorous- and nitrogen-rich fertilisers for soils (Hébert, 2015). MBS comes from wastewater processing in treatment plants. Wastewater treatment not only represents high costs for communities but is also a major source of greenhouse gas (GHG). Methane (CH₄) and nitrous oxide (N₂O) are produced during wastewater treatment but also during disposal of the resulting waste, MBS (Brown *et al.*, 2010). In fact, landfilling and incinerating MBS emits more GHG than land application (Brown *et al.*, 2010). For this reason, the Québec Reference Centre for Agriculture and Agri-food (CRAAQ) recommends spreading MBS as residual fertiliser for field crops (Parent & Gagné, 2010). A number of studies claim that applying MBS provides yields as satisfactory as applying synthetic fertilisers (Vasseur *et al.*, 1999; Warman & Termeer, 2005). Although the application of MBS remains controversial, this practice has become increasingly popular with field crop producers in recent years in Québec and elsewhere (Hébert, 2015). In 2021, a total of 794 000 tonnes of MBS were generated in Québec, of which 346 000 tonnes (i.e. 44%) were spread in agricultural fields (Recyc-Québec, 2023).

Glyphosate-based herbicides (GBHs), intensively applied for over 40 years, are the most widely used in the world, with a production of 825 000 tons of active ingredient in 2014 (Benbrook, 2016). GBHs are used for weed control in agricultural settings, in conjunction with crops genetically modified to tolerate glyphosate, as well as in non-agricultural settings (Benbrook, 2016). In conventional and no-till agriculture, GBH may intensively be applied to control weeds pre or post crops seeding but also before or after harvest. Non-agricultural applications (around 10 % of global GBH use) include weed control on railways, parks and private gardens. Fields of genetically modified glyphosate-tolerant soybeans, maize, canola and cotton in the USA, Argentina and Brazil are major contributors to the high amounts of GBH applied worldwide each year (Benbrook, 2016). But in Europe for instance, where no genetically modified crops are used, GBH may still be used in cereals and oilseeds cropping systems, as well as in orchards and vineyards (Silva *et al.*, 2018). In Québec, glyphosate represents 48% of agricultural sales with nearly 1700 tonnes (MELCCFP, 2023). Concerns about the risks to human and environmental health from the massive use of this class of herbicide continue to grow (Van Bruggen *et al.*, 2018; Gillezeau *et al.*, 2019) and several studies focused on the toxicity of glyphosate and AMPA on both human and environmental health

(Ferrante *et al.*, 2023; Martins-Gomes *et al.*, 2022; Peillex & Pelletier, 2020). In 2015, the World Health Organization classified glyphosate as potentially carcinogenic to humans exposed to environmental doses (Van Bruggen *et al.*, 2018). In contrast, the U.S. Environmental Protection Agency has found no risk to human health from glyphosate exposure at environmental doses (U.S. EPA, 2022). Dissipation of glyphosate in agricultural soils is generally rapid, on the order of a few weeks in Québec or under similar climatic conditions, but results, in parts, in the production of AMPA (Maccario, 2022; Silva *et al.*, 2018; Silva *et al.*, 2019; Struger *et al.*, 2015). As it is the case around the world, glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) have been detected in all sampled surface waters in Québec for over a decade (Giroux, 2019 & 2022). Field half-lives range from 5.7 to 40.9 days and 283.6 to 633.1 days for glyphosate and AMPA, respectively (Carretta *et al.*, 2022; Lewis *et al.*, 2016). AMPA may thus accumulate from one crop year to the next (Maccario, 2022). AMPA is also phytotoxic, even for plants genetically modified to tolerate glyphosate (Gomes *et al.*, 2014; Smedbol *et al.*, 2019). However, AMPA impacts on the environmental health have yet been sparsely studied (Van Bruggen *et al.*, 2018).

In addition to the breakdown of glyphosate, a second important source of AMPA in the environment comes from the degradation of phosphonates (Botta *et al.*, 2009; Grandcoin *et al.*, 2017; Struger *et al.*, 2015). These chelating agents are found in everyday household laundry and cleaning products (Jaworska *et al.*, 2002; May *et al.*, 1986), flame retardants, anti-corrosion and anti-scaling products, and as complexing agents in the textile industry (Studnik *et al.*, 2015; Nowack, 2003). Thus, the massive use of GBHs and phosphonates, including in urban areas, may explain glyphosate and AMPA omnipresence in the environment, particularly in surface waters (Giroux, 2019 & 2022), and wastewater treatment plants (Botta *et al.*, 2009). For example, in southern Ontario, Canada, using a municipal wastewater marker (the sweetener acesulfame), AMPA concentrations in streams were primarily linked to the use of GBH, but not to phosphonates in wastewater (Struger *et al.*, 2015). In France, high concentrations of glyphosate in surface waters in urban areas after heavy rainfall have been attributed to the leaching of GBH residues from roadside and railroad tracks (Botta *et al.*, 2009). In the same study, systematically high concentrations of AMPA in sewage water were reported and attributed to the partial degradation of phosphonates contained in detergents. However, glyphosate and AMPA contents are not routinely monitored in MBS production, or field application. Adding organic amendments such as

compost (urban solid organic waste) to soils can influence microbial structure, moisture and nutrient availability, as well as increasing organic matter and improve soil porosity, structural stability and biological activity (Crecchio *et al.*, 2001, 2004; Zhen *et al.*, 2014). Compost additions can influence mineralisation processes in soils (Getenga & Kengara, 2004; Alexa *et al.*, 2009). Compost may therefore influence the persistence of glyphosate in the soil, but few studies have investigated this process. According to Getenga & Kengara (2004), who studied the mineralisation of glyphosate with different loads of compost to soils, there appear to be a rapid mineralisation phase of around 20 days associated with the microbial degradation of free glyphosate which is followed by the slower degradation of adsorbed glyphosate (Getenga & Kengara, 2004). Alexa *et al.*, (2009) obtained similar results. However, in Getenga & Kengara (2004), compost applications did not appear to influence glyphosate degradation. For MBS to be valued in the field, they must meet environmental quality criteria, particularly regarding chemical contaminants, pathogens, odors and foreign bodies (C-P-O-E) (Hébert, 2015). However, some contaminants, such as trace metals, are of great concern. Several studies have been carried out on the risks of trace metal contamination associated with the use of MBS on agricultural fields (Marcela *et al.*, 2020; Perron & Hébert, 2008; Pepper *et al.*, 2008). These generally show an increase in the contents of some trace elements, without however exceeding the regulatory limits of the countries where studies have been run. Furthermore, to our knowledge, only one study reports AMPA contents in MBS, namely Ghanem *et al.* (2007) in France, with values ranging from 1 to 30 μg of AMPA $\cdot\text{g}^{-1}$.

We tested the following hypotheses: 1) applying MBS can significantly contribute to glyphosate and AMPA contents in field crop soils, in addition to the ones resulting from GBHs applications, 2) applying MBS does not increase the risk of soil contamination by trace metal elements, and 3) yields will be equivalent between plots treated with and without MBS. In the present study, total fertiliser inputs between plots were equal. Plots with MBS were fertilized using one MBS application and a complementary application of mineral fertilisers to match the mineral fertilization of plots without MBS application.

1.2 Materials & Methods

1.2.1 Study sites & experimental design

The experiment was established in eight open fields at four agricultural sites in Quebec, Canada (Fig. 1.1). Sites were selected based on similar soil types (silty-clay), use of corn-soybean rotations, use of glyphosate-based herbicides, as well as agricultural practices including conventional production methods and direct seeding.

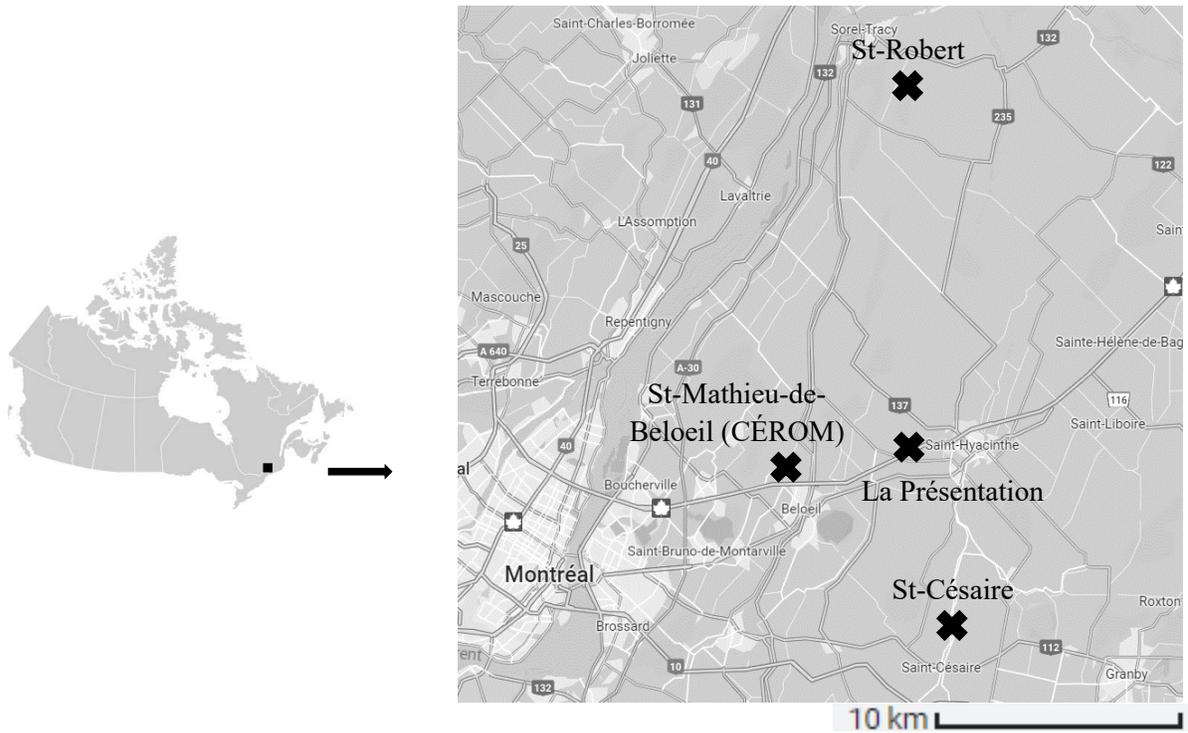
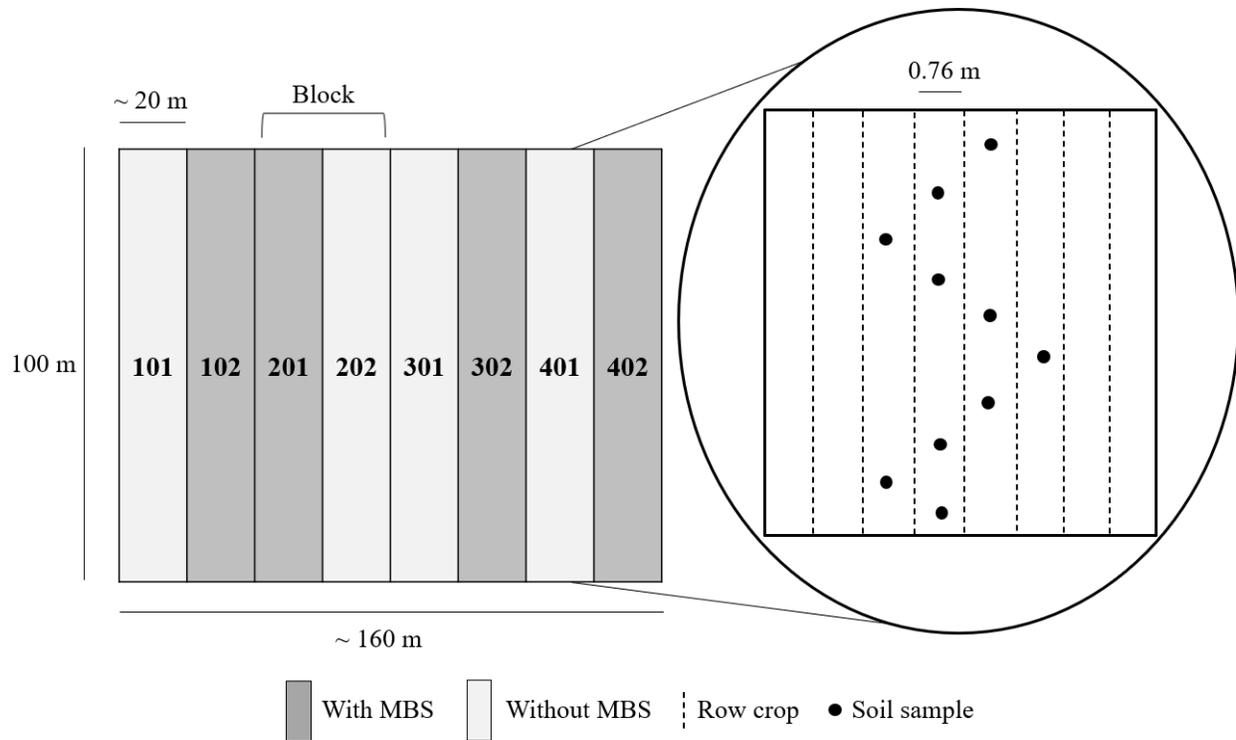


Figure 1.1 Field sites were located in East Montérégie, Québec; St-Robert ($46^{\circ}00' N$, $-72^{\circ}96' W$), La Présentation ($45^{\circ}62' N$, $-73.05' W$), St-Césaire ($45^{\circ}41' N$, $-72^{\circ}96' W$), and St-Mathieu-de-Beloil at the CÉROM ($45^{\circ}58' N$, $-73^{\circ}24' W$).

At each site in 2021 and 2022, two fields were prepared with a randomized complete block design with four blocks, where each block was randomly divided into MBS treated and untreated plots (Fig. 1.2). The numbers in the figure correspond to the plot numbers. In 2021, one field was seeded with Roundup Ready soybean, while the second was seeded with Roundup Ready corn. In 2022, following the same experimental design, crops were alternated, establishing soybean-corn and

corn-soybean rotations over 2021 and 2022 at each site. Corn hybrids and soybean varieties varied among sites. Therefore, in total we had 384 samples: 2 years \times 4 sites \times 2 crop soils \times 2 treatments \times 4 blocks \times 3 sampling campaigns.

A) Experimental design, plot layout & sampling



B) Experiment timeline for 2021 and 2022

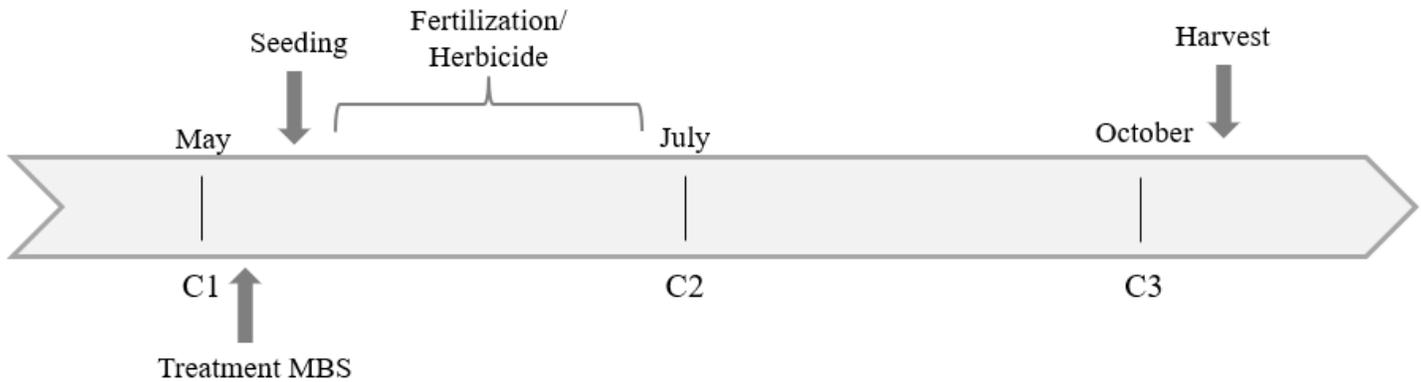


Figure 1.2 A) Experimental design of the plots set up on 4 study sites, plot layout & sampling, B) Experiment timeline for each site.

1.2.2 Crop management and sampling

Crops at all sites were grown and maintained following the recommendations of the CRAAQ standard agricultural practices (Parent & Gagné, 2010). Corn and soybean were seeded from May 7th to May 14th, 2021 and 2022, except at CÉROM where soybean was seeded June 14th in 2022, due to weather condition (Fig. 1.2B). MBS was obtained from a regional wastewater treatment plant and applied to the experimental plots in early May before seeding (Fig. 1.2B). MBS applied to the field were from the C2-P2-02-E2 category. The different MBS categories come into play regarding the type of culture, and the separation distances between application site and neighbors. The MBS application rates were determined for each site in accordance with the local environmental legislation (i.e. the “*Règlement sur les exploitations agricoles*”), which stipulates that Québec farms are required to respect a maximum phosphorous dosage as determined by the Ministry of the Environment (Parent & Gagné, 2010). Therefore, MBS application rates were calculated based on, first, the estimated phosphorous contents of the MBS deriving from the average phosphorus contents measured in the MBS of the wastewater treatment plant over the years 2019 to 2021, and second, the phosphorus requirements of each crop according to the CRAAQ guidelines (Parent & Gagné, 2010). Fertiliser nutrient inputs (N-P-K) were equivalent between the plots with and without MBS application. However, control plots were solely fertilized using mineral fertilisers whereas treated plots were mainly fertilized with MBS and complementary

mineral fertilisers to fulfill the remaining nutritional needs. Annual average temperature (°C) and total precipitation (mm) per day, for each site are reported in Table 1.1.

Table 1.1 Environmental variables of the four experimental sites. For each site, soil texture was determined at the *Institut de Recherche et de Développement en Agroenvironnement* (IRDA) with soil samples from 0-20 cm depth taken in the Fall of 2020; average precipitation (mm), average temperature (°C) and 30-year average from May to October were all taken from the nearest weather station to the site (MELCCFP, 2022).

Site	Soil Texture	Precipitation (mm) ^a			Temperature (°C) ^a		
		2021	2022	1991-2020	2021	2022	1991-2020
CÉROM	Heavy clay (Clay 72%, Silt 28%, Sand 0%)	73.0	115.3	102.1	17.7	16.9	16.3
La Présentation	Clay loam (Clay 30%, Silt 34%, Sand 36%)	73.0	115.3	102.1	17.7	16.9	16.3
St-Césaire	Silty clay loam (Clay 35%, Silt 46%, Sand 19%)	79.9	110.1	106.5	17.7	17.0	16.5
St-Robert	Silty clay loam (Clay 35%, Silt 50%, Sand 15%)	81.5	108.4	99.9	18.1	17.5	16.7

^a, Government of Québec, Ministry of the Environment, the Fight Against Climate Change, Wildlife and Parks, 2022.

In 2021 and 2022, each plot was sampled three times per year (Fig. 1.2B) Campaign 1 (C1), used as a baseline control, was sampled before MBS application, seeding and the initial use of glyphosate-based herbicide, whereas campaign 2 (C2), was performed during the growing season, 7 to 10 days following the last GBH application. Finally, the third campaign (C3) took place before harvesting. During each campaign, 10 soil cores per plot, ~5 m apart, were randomly sampled across the plot using a manual corer at 0-20 cm depth (Fig. 1.2AB). All 10 cores were pooled to form composite sample for each plot (Fig. 1.2A) to obtain representative values for soil chemistry in the given plot as suggested by (Khiari, 2014). Each sample core was geo-referenced for subsequent sampling campaigns over both 2021 and 2022. In the field, each sample was manually homogenized in plastic bags, subdivided in identified containers and placed in coolers containing

ice-packs, before being stored at -20°C back at the university until processing. Soil samples were then freeze-dried, ground and sieved (2 mm pore size).

1.2.3 Carbon, nitrogen, glyphosate and AMPA contents

The percentage of organic carbon and total nitrogen of the soil samples by weights were measured using a CE-Instruments NC2500TM elemental analyzer, with a relative precision of $\pm 5\%$ (1σ), corrected for atomic weight. We estimated the percentage of organic matter in the soil for C3 samples, from 2021 and 2022, by multiplying the percent of organic carbon by a factor of 2.0. Although the factor of 1.72 is routinely used, this approach often underestimates the organic matter content of soils (Pribyl, 2010). A factor of 2.0 is found to generate results closer to reality in most situations (Pribyl, 2010).

A slightly modified procedure from Maccario *et al.* (2022) and Samson-Brais *et al.* (2022) was used to analyse glyphosate and AMPA contents. Briefly, an extraction solution was prepared by mixing 34.5 mL of NH_4OH (28-30%) with 13.6 g de KH_2PO_4 and adjusting the final volume to 2 L. A 40 mL volume of the extraction solution was transferred to a Falcon tube containing 5 g of soil sample. The Falcon was mixed on a vortex for 30 s before being placed on a rotation wheel at 200 rpm for 45 min. A Varian GC 3800 gas chromatograph fitted with a Zebron ZB-1 (30 m 0.25 mm ID, 0.25 m) was used to analyze the samples. The chromatograph conditions used to detect glyphosate and AMPA were as follows: 280 °C injector temperature; 300 °C detector temperature, and an oven temperature program, 70 °C (hold for 1 min, 1 °C · min⁻¹ at 84 °C, 4 °C · min⁻¹ at 120 °C, 80 °C · min⁻¹ at 250 °C, hold for 5 min, for a total cycle time of 30.63 min).

To minimise uncertainty in chromatograph measurements, GC-ECD performance parameters were checked daily to ensure that they were suitable for glyphosate/AMPA analysis. The detection limit and the quantification limit were determined on the basis described by Mocak *et al.* (1997). The calculated detection limits and quantification limits were 0.02 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and 0.05 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, and 0.03 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and 0.09 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for glyphosate and AMPA, respectively (Samson-Brais *et al.*, 2022). Six-point calibration curves showed good linearity for both analyses ($r^2 > 0,95$; $p < 0,0001$ for glyphosate and AMPA) within the expected concentration range. With regard to sample quantification, each batch of samples included a standard curve made up of five standards (0, 0.1,

0.2, 0.3, 0.4 and 0.6 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, and 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1.2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for glyphosate and AMPA, respectively) in the same matrix as the samples.

1.2.4 Elementary soil analysis

Elementary analyses were performed on soil samples from C1 and C3 for both 2021 and 2022. The analyses were carried out by the agri-environmental analysis laboratory at the *Institut de Recherche et de Développement en Agroenvironnement* (IRDA). This laboratory is accredited by the MELCCFP and by the Ministry of Agriculture, Fisheries, and Food of Québec according to the international standard ISO/CEI 17025. The Mehlich III method was used to extract all soil elements. Detection limits were 3 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for phosphorus (P), potassium (K) and aluminium (Al), 5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for calcium (Ca), 2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for magnesium (Mg) and iron (Fe), 0.06 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for boron (B), molybdenum (Mo), nickel (Ni), cobalt (Co) and lead (Pb), 0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for copper (Cu) and zinc (Zn), 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for manganese (Mn) and sodium (Na), and 0.02 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for cadmium (Cd) and chrome (Cr). The quantification limits were 10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for P, K and Al, 15 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for Ca, 5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for Mg and Fe, 0.2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for B, Mo, Ni, Co and Pb, 0.4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for Cu and Zn, 2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for Mn and Na, and 0.05 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for Cd and Cr.

1.2.5 Yield measurements

Yield and grain moisture measurement were taken at harvest, directly in the field where each producer was equipped with a yield sensor. During the two years of the study, yields and grain moisture were measured once each year at the four sites at crop harvest. Yields were then adjusted to 15% moisture to enable comparison between control and MBS-treated plots. Yields are expressed in tonnes per hectare and moisture content is expressed as a percentage (%).

1.2.6 Statistical analyses

In order to use samples with glyphosate or AMPA contents below the detection limit in our analyses, or between the detection limit and the quantification limit, we assigned arbitrary values. Specifically, glyphosate or AMPA contents below the detection limit were assigned a (detection limit)/2 (i.e. 0.01 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and 0.02 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for glyphosate and AMPA, respectively), while samples

with contents between the detection limit and quantification limit were assigned a (quantification limit)/2 value (i.e. $0.03 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and $0.05 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for glyphosate and AMPA, respectively).

All statistical analyses were performed on R (4.2.1. R Core Team, 2022) under a Windows 10 operating system. For statistical comparisons, the significance level was set a p value < 0.05 . The *lme4* package (Bates *et al.*, 2015) was used to run all the following models, while the marginal r-squared values for the mixed models were calculated based on the method of Nakagawa *et al.* (2017). We fitted a generalized linear mixed model to predict glyphosate and AMPA as a function of the interactions between treatment, sampling campaign, and year, for each crop type. The model used a gamma distribution with a logarithmic link function, which is appropriate when the response variance increases with the average, and the response variable is positive, close to zero, and continuous. Next, we fitted a linear mixed model to predict organic matter and trace metal contents as a function of the interaction between treatment and sampling campaign for each crop type. Finally, we fitted a random mixed model to predict crop yields as a function of the interaction between treatment and sampling year for each crop type. All models include the effect of site and block as random effects. The *ggplot2* package (Wickham *et al.*, 2016) was used to generate the graphs presented in the article.

1.3 Results

1.3.1 Chemicals characteristics of MBS

Chemical characteristics of the applied MBS were provided by the waste management and reclamation company that delivered the product. Average N, P, and K, for the MBS from 2021 and 2022 were 12.86 ± 0.02 , 15.56 ± 0.21 and $1.84 \pm 0 \text{ kg}\cdot\text{t}^{-1}$, respectively. MBS were 66% organic matter (OM) (on a dry basis) in 2021 and 2022. Despite the high OM content, MBS application did not significantly impact OM contents in either MBS-treated soil corn plots ($p > 0.05$; $R^2 = 0.58$) or soybean plots ($p > 0.05$; $R^2 = 0.49$) in the 0-20 cm study area at the time of sampling campaign 3 in 2021 and 2022. After two years of MBS application, OM percentages remained similar in soils from plots with and without MBS.

1.3.2 Glyphosate and AMPA contents in MBS

Glyphosate and AMPA contents (Table 1.2) varied, sometimes considerably, between and within sites, highlighting the heterogeneity of MBS composition. This variation did not correspond to the delay between the date of delivery and sampling of the MBS at each site, as this delay was different from one site to another. No pattern could be observed between the delivery and sampling time and the glyphosate and AMPA contents measured in the MBS. MBS applied in 2021 and 2022 had mean concentrations of $0.69 \pm 0.53 \mu\text{g glyphosate}\cdot\text{dry g}^{-1}$ and $6.26 \pm 1.93 \mu\text{g AMPA}\cdot\text{dry g}^{-1}$. The maximum contents measured are $1.27 \pm 0.60 \mu\text{g glyphosate}\cdot\text{dry g}^{-1}$ and $8.48 \pm 1.65 \mu\text{g AMPA}\cdot\text{dry g}^{-1}$.

Table 1.2 Glyphosate and AMPA contents ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) in MBS in 2021 and 2022 at the four study sites. For each site: the mean and standard deviation of glyphosate and AMPA contents were determined (four subsamples per MBS pile).

Sites	2021 ^a		2022 ^a	
	Glyphosate ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	AMPA ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Glyphosate ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	AMPA ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
CÉROM	0.19 ± 0.06	5.83 ± 1.23	1.27 ± 0.60	7.22 ± 1.71
St-Robert	-	-	0.73 ± 0.31	8.48 ± 1.65
La Présentation	-	-	0.94 ± 0.22	5.42 ± 1.10
St-Césaire	0.64 ± 0.66	6.81 ± 1.07	0.35 ± 0.39	3.79 ± 1.26

^a, Values are presented as mean \pm SD.

1.3.3 Glyphosate and AMPA contents in soils

Glyphosate contents 2021 and 2022 soil samples ($n = 384$) ranged from below the detection limit to $1.04 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, while AMPA contents varied from below the detection limit to $1.69 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. At least one of the two compounds was detected in 94% of the samples, and both glyphosate and AMPA were detected in 85% of the samples. At each sampling time (C1, C2, C3) in both years of the study, no significant difference was observed in the soil between plots of corn with and without MBS application at any of the four sites with regard to glyphosate contents ($p > 0.05$; $R^2 = 0.40$, Fig. 1.3), or AMPA contents ($p > 0.05$; $R^2 = 0.33$, Fig. 1.4). There was also no significant difference in glyphosate contents ($p > 0.05$; $R^2 = 0.52$, Fig. 1.3), or AMPA contents ($p > 0.05$; $R^2 = 0.38$, Fig.

1.4) measured in any of the soybean fields. This result is the same at each site taken separately (Annexe C to F). MBS application therefore does not appear to significantly increase glyphosate and/or AMPA contents in field crop soils. Rather, glyphosate and AMPA contents measured in the soils appeared mainly due to GBH applications.

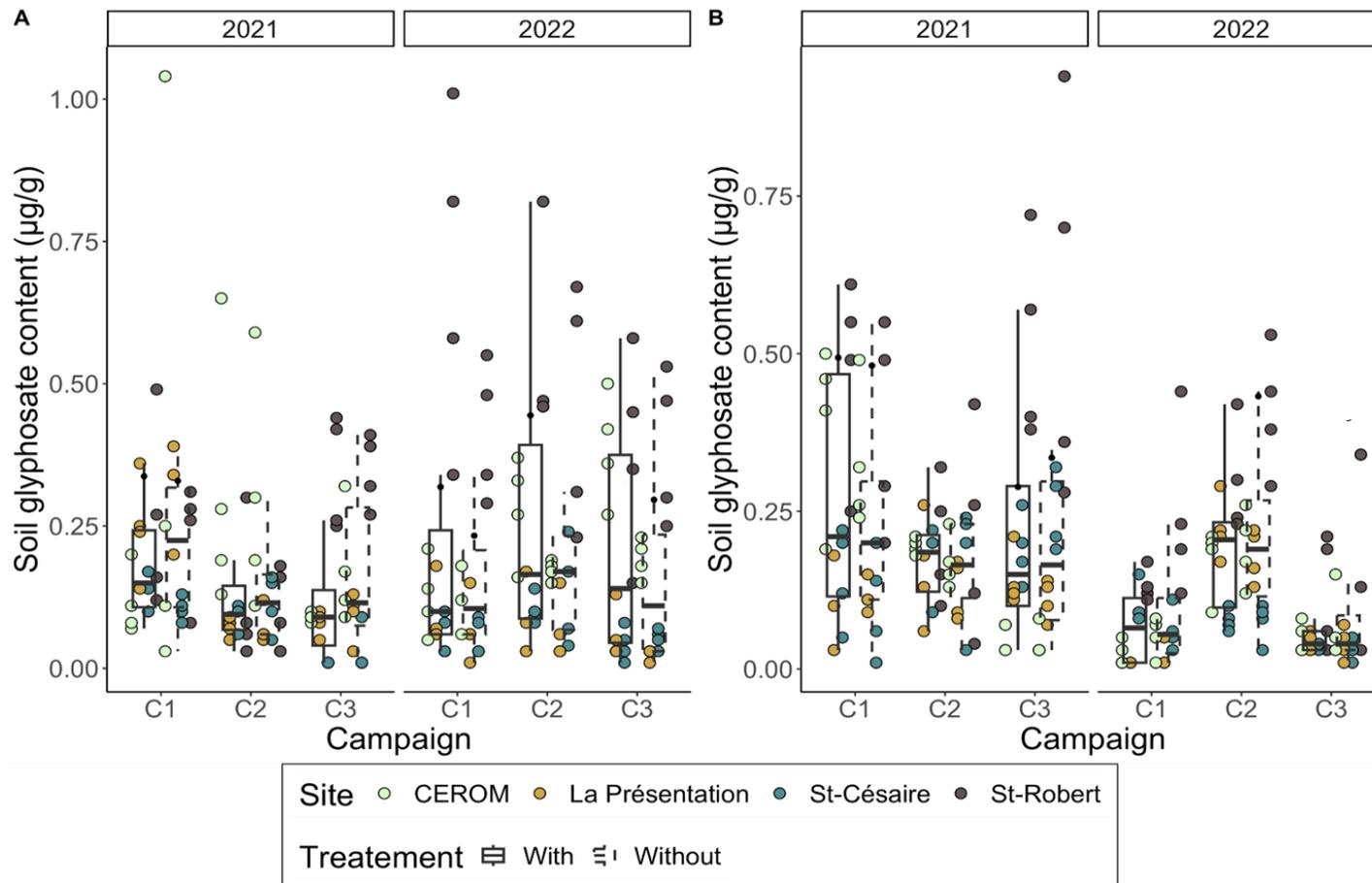


Figure 1.3 Soil glyphosate content ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) in (A) corn and (B) soybean fields measured at each sampling campaign in 2021 and 2022. In each plot, 10 soil cores were sampled with a probe at a depth of 0-20 cm. The 10 cores were pooled to form composite samples for each plot, which is what each point in the figure corresponds to. A generalized linear mixed model predicted glyphosate as a function of the interactions of the treatment, sampling campaign and year for each crop type ($p < 0.05$). Boxplots represent median, and 25 and 75 % quantile. Dots represent glyphosate contents measured in the soil ($n = 4$ for a total of $n = 384$). Colours represents site, solid lined boxplots represent MBS treatment, and dotted lines represent plots without MBS treatment.

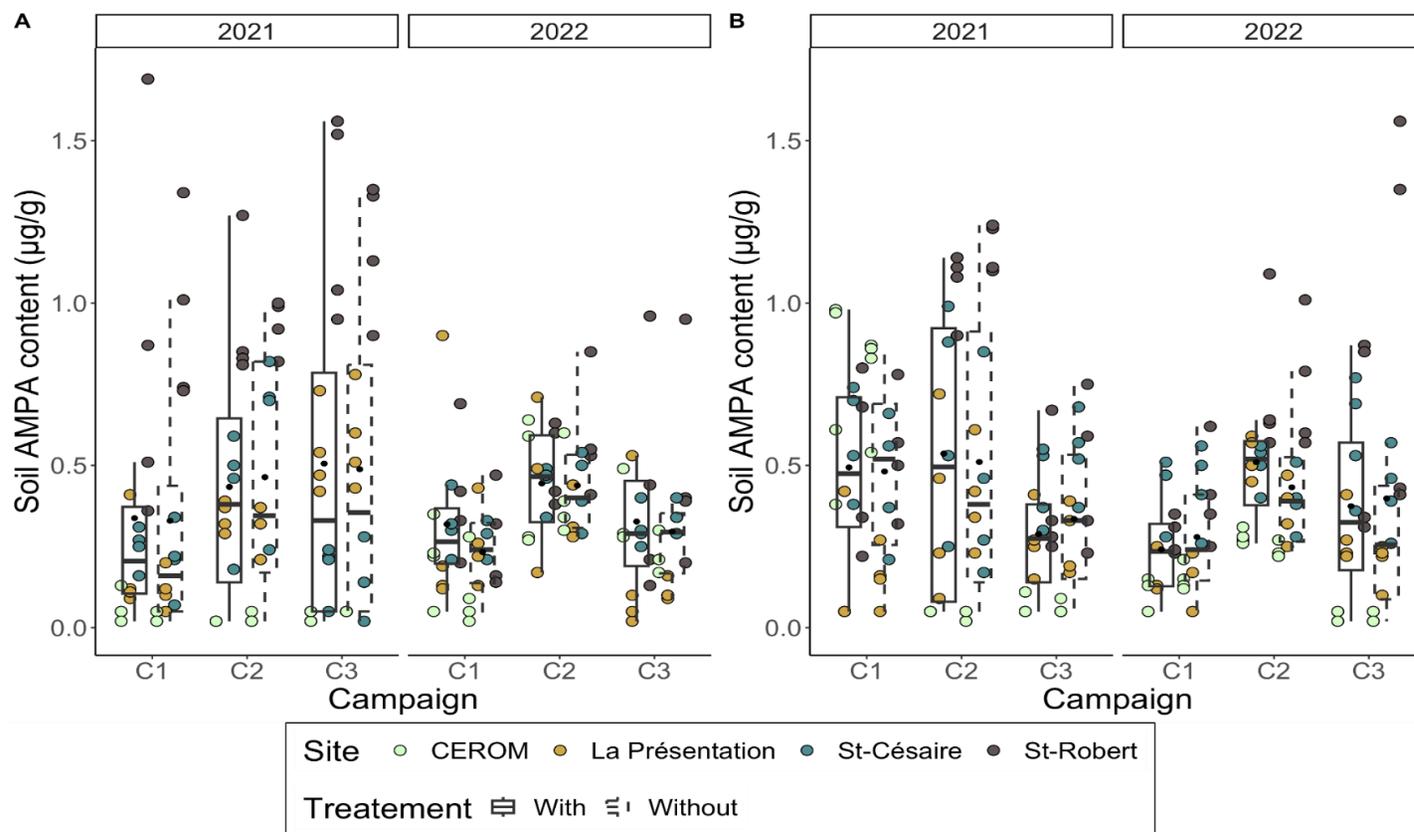


Figure 1.4 Soil AMPA content ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) in (A) corn and (B) soybean fields measured at each sampling campaign in 2021 and 2022. In each plot, 10 soil cores were sampled with a probe at a depth of 0-20 cm. The 10 cores were pooled to form composite samples for each plot, which is what each point in the figure corresponds to. A generalized linear mixed model predicted glyphosate as a function of the interactions of the treatment, sampling campaign and year for each crop type ($p < 0.05$). Boxplots represent median, and 25 and 75 % quantile. Dots represent glyphosate contents measured in the soil ($n = 4$ for a total of $n = 384$). Colours represents site, solid lined boxplots represent MBS treatment, and dotted lines represent plots without MBS treatment.

1.3.4 Elementary contents of MBS

Elementary analyses of MBS show that this product may contain significant amounts of trace metals (Cu, Zn, Ni, Cd, Cr, Pb). But the application of MBS over two consecutive years had no impact on Cu contents ($p > 0.05$; $R^2 = 0.99$), Zn ($p > 0.05$; $R^2 = 0.69$), Ni ($p > 0.05$; $R^2 = 0.83$), Cd ($p > 0.05$; $R^2 = 0.87$), Cr ($p > 0.05$; $R^2 = 0.76$) and Pb ($p > 0.05$; $R^2 = 0.93$) in corn and soybean soils (Annexe G). No significant difference was observed in elementary analyses between plots with and without MBS at the four study sites. Furthermore, all elementary contents of MBS met the regulatory standards (Hébert, 2015).

1.3.5 Crop yields

No significant differences were observed in crop yields between plots with and without MBS application at any of the four sites for both corn crops ($p > 0.05$; $R^2 = 0.51$) and soybean crops ($p > 0.05$; $R^2 = 0.46$) in 2021 or 2022 (Table 1.3). Yields in plots treated with MBS were similar to those in control plots and were in line with typical yields in the study region. Yields in 2021 were higher than the regional average; $10.10 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ and $3.40 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ for genetically modified corn and soybean crops, respectively (ISQ, 2023) with the exception of corn yields in control plots at the CÉROM site ($9.96 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$) (Table 1.3). Yields for 2022 were also higher than the regional average; $10.77 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ and $3.39 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ for genetically modified corn and soybean, respectively (ISQ, 2023) (Table 1.3).

Table 1.3 Corn yields (A) and soybean yields (B) in plots with and without MBS application. Yields were measured at harvest in 2021 and 2022 for corn and soybean in tonnes·ha⁻¹. A linear mixed model predicted yield as a function of the interaction between treatment and year for each crop ($p < 0.05$).

A	Sites	2021 ^a		2022 ^a	
		with MBS (t·ha ⁻¹)	without MBS (t·ha ⁻¹)	with MBS (t·ha ⁻¹)	without MBS (t·ha ⁻¹)
	CÉROM	10.25 ± 0.09	9.96 ± 0.38	12.61 ± 0.39	12.03 ± 0.43
	St-Robert	10.52 ± 0.64	10.86 ± 0.46	11.61 ± 0.55	11.16 ± 0.66
	La Présentation	12.76 ± 0.27	12.44 ± 0.57	13.04 ± 0.33	12.54 ± 0.40
	St-Césaire	12.73 ± 0.39	12.89 ± 0.31	11.39 ± 0.10	11.66 ± 0.42
	Average yield of the region ^b	10.10		10.77	
B	Sites	2021 ^a		2022 ^a	
		with MBS (t·ha ⁻¹)	without MBS (t·ha ⁻¹)	with MBS (t·ha ⁻¹)	without MBS (t·ha ⁻¹)
	CÉROM	4.26 ± 0.28	4.26 ± 0.25	3.60 ± 0.68	4.25 ± 0.56
	St-Robert	3.84 ± 0.42	3.69 ± 0.47	3.93 ± 0.47	4.07 ± 0.43
	La Présentation	4.46 ± 0.04	4.42 ± 0.22	5.54 ± 0.10	5.47 ± 0.15
	St-Césaire	4.83 ± 0.15	4.57 ± 0.19	3.57 ± 0.28	3.69 ± 0.19
	Average yield of the region ^b	3.40		3.39	

^a, Values are presented as mean ± SD.

^b, Institut de la statistique du Québec (ISQ).

1.4 Discussion

1.4.1 Glyphosate and AMPA contents were higher in MBS than in soils

One objective of this study was to assess whether MBS applications increased glyphosate and/or AMPA contents in soil. Several studies have quantified glyphosate and AMPA contents in water from wastewater treatment plants (Kolpin *et al.*, 2006; Botta *et al.*, 2009; Struger *et al.*, 2015) and in different residual fertilisers (Ghanem *et al.*, 2007), but never in agricultural soils following the application of MBS from wastewater treatment plants. Glyphosate contents in MBS ($0.19 \pm 0.06 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ to $1.27 \pm 0.60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; Table 2) were generally higher to contents reported for agricultural soils in North America ($0.07 \pm 0.10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (Maccario *et al.*, 2022), South America ($0.08 \pm 0.09 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ to $0.35 \pm \text{n.a.}^a \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (Giard *et al.*, 2022; Bento *et al.*, 2019) and Europe ($0.10 \pm \text{n.a.}^a \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (Silva *et al.*, 2018). Moreover, AMPA contents measured in MBS ($3.79 \pm 1.25 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ to $8.48 \pm 1.65 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; Table 2) were well above those previously reported in the literature for agricultural soils ($0.15 \pm \text{n.a.}^a \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ to $1.5 \pm \text{n.a.}^a \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (Maccario *et al.*, 2022; Giard *et al.*, 2022; Silva *et al.*, 2018 and Bento *et al.*, 2019). To our knowledge, only one study in France has presented contents in MBS from different wastewater treatment plants ranging from 1 to 30 μg of AMPA $\cdot\text{g}^{-1}$ (Ghanem *et al.*, 2007). Contents measured in MBS from the present study fall within this range (Table 2; Ghanem *et al.*, 2007). Moreover, a study by Kolpin *et al.* (2006) conducted at 10 sites across the USA reported that over 65% of their sewage plant water samples contained AMPA, while over 15% of the samples contained glyphosate. Most of these concentrations were below $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for both compounds, except for three samples for glyphosate and nine samples for AMPA out of the 40 samples (Kolpin *et al.*, 2006). Depending on the wastewater treatment process, it is possible to observe different glyphosate and AMPA contents in MBS produced by different wastewater treatment plants. Wastewater treatment plants in Quebec are either mechanized or “pond” type stations (Vigneux *et al.*, 2016). Our study was limited to measuring glyphosate and AMPA contents in MBS applied in the Québec agricultural region from a single local wastewater treatment plant where no drying is used. Additionally, as previously mentioned, all MBS belong to a specific quality class (i.e. C2-P2-02-E2) according to the four environmental criteria allowing their use as fertilisers in field crops.

Despite the quantifiable presence of glyphosate and high AMPA contents in MBS used in this study, both glyphosate and AMPA contents in soils from plots receiving MBS applications were not different from those measured in un-treated control plots (Fig. 3 & 4). This is mainly due to the relatively small quantities of MBS that could be applied (~ 4 t wet weight/ha) in order to comply with the maximum phosphorus inputs allowed under local fertilizing regulations (Parent & Gagné, 2010; Hébert, 2015). Indeed, the four sites in our study were characterized with a high phosphorous saturation index (Table S1 et S2). Therefore, the amounts of glyphosate from an application of GBH at the rate of $1.67 \text{ L}\cdot\text{ha}^{-1}$ with $540 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ active ingredient are of the order of $900 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$. Knowing that the glyphosate molar mass is $169.97 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, we obtain a number of moles. A second calculation can be made assuming that one mole of glyphosate applied is converted into one mole of AMPA. The amount of AMPA equivalent from an application of GBH at a rate of $1.67 \text{ L}\cdot\text{ha}^{-1}$ with $540 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ active ingredient is of the order of $590 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$ AMPA equivalent. Considering the average AMPA content in MBS measured in this study ($6.26 \text{ ug}\cdot\text{g}^{-1}$), we can see that an application of MBS at a rate of $4 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ corresponds to $13 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$ of AMPA equivalent. Thus, one GBH application represents a potential maximum AMPA input to soil about 40 times greater than that deriving from one $4 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ MBS application ($590 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1} / 13 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$). Therefore, MBS applications did not seem to affect the dynamics of glyphosate and AMPA, which is in line with other studies on the matter (Erban *et al.*, 2018; Getenga & Kengara, 2004).

To further validate our results on the use of MBS in agriculture, future studies should assess the longer-term impacts of MBS on glyphosate and AMPA contents in soils at a larger number of sites. It would be relevant to make an inventory of glyphosate and AMPA contents in MBS from different wastewater treatment plants and see whether, at different spreading rates, MBS could contribute significantly to glyphosate and AMPA contribution in soils. It will also be essential to determine the impact of MBS fertilisation in agricultural fields on the resident soil bacterial communities as we did in our companion article (Blakney *et al.*, 2024). Applying MBS to agricultural fields raises important questions about how MBS may change bacterial community composition, and function, or contribute human pathogenic bacteria to the food supply chain. We know that MBS can contain low contents of various potential human pathogens (Ryan *et al.*, 2009; Walterson *et al.*, 2015; Depoorter *et al.*, 2016; Scott *et al.*, 2022). With a pressing need for this data, our companion article,

Blakney *et al.*, (2024) investigated the impact of MBS use on bacterial communities in agricultural soils.

1.4.2 Risks of agricultural soil contamination by trace metals

Another objective of our study was to assess whether the application of MBS leads to an accumulation of trace metals in the soil. Trace metals have long been a source of concern for many agricultural stakeholders (Perron & Hébert, 2007). High contents of these elements can be toxic for crops (Hébert, 2015). In order to ensure product quality, the Québec regulation limits trace elements contents in MBS. Our results did not show any significant differences in soil trace elements contents between control plots and those treated with MBS (Annexe G). On the other hand, several studies from different countries, have reported higher trace metals contents due to MBS application (Marcela *et al.*, 2020; Perron & Hébert, 2008; Pepper *et al.*, 2008). However, the contents of these elements were systematically below the limits defined by each country.

1.4.3 MBS are a substitute to mineral fertilisers with agronomic, economic and environmental benefits

MBS are rich in N and P, and their use can provide competitive yields for both corn and soybean. Indeed, several studies have shown that fertilising crops with MBS provides yields as good as with mineral fertilisers (Vasseur *et al.*, 1999; Warman & Termeer, 2005; Hébert, 2015). Our results point to the same trend, with equivalent yields between plots treated with MBS and plots receiving equivalent fertilization via mineral fertilisers only (Table 3). MBS application to agricultural soils represents a significant potential for providing nutrients and reducing mineral fertilizers, thereby limiting GHG emissions associated with MBS incineration or landfilling. (Hébert, 2015). MBS applications to soils promote the degradation of OM under aerobic conditions, which are far less conducive to the formation of powerful GHG such as CH₄ (Vigneux *et al.*, 2016). Furthermore, although mineral fertilisers are an essential input for agricultural crops in Canada, the application of N fertilisers produces N₂O, a GHG with a global warming potential 265 times greater than CO₂ over a 100-year period (IPCC, 2022). The production and transport of fertilisers, particularly N fertilisers, also generates considerable amounts of GHG (Chai *et al.*, 2019; Chataut *et al.*, 2023).

Growers also benefit economically from using MBS as fertilisers, as they can access them at low cost, and reducing the need to purchase expensive mineral fertilisers.

1.5 Conclusion

The ubiquity of glyphosate and AMPA in the environment is at the heart of hot debates around the world. Meanwhile, the agriculture sector needs to be increasingly resilient in the face of the climate crisis. Farmers are being asked to make greater use of organic fertilisers and residual fertilising materials to reduce their dependence on mineral fertilisers, which are monetarily and energetically costly and contribute to GHG emissions. Therefore, municipal biosolids could be an alternative to conventional mineral fertilisers.

Our study enabled a better understanding of the environmental and economic values associated with using MBS as fertilisers. Glyphosate and AMPA contents in soils of experimental field plots treated with MBS were measured and compared to control plots fertilized with mineral fertiliser. Although glyphosate and AMPA were measured in significant quantities in MBS, there were no differences in glyphosate and AMPA soil contents between treatments. In addition, corn and soybean yields were as high in MBS treated plots as in control plots. As such, from an environmental point of view, MBS is a convincing alternative to mineral fertilisers. Their use reduces GHG emissions linked to incineration and landfilling of wastewater treatment by-products, in addition to limiting GHG emissions associated with mineral fertiliser production. To our knowledge, this is one of the first reports presenting the contents of these two compounds in soil following MBS application. In the future, it would be interesting to assess glyphosate and AMPA contents in MBS from different wastewater treatment plants, to expand to other locations, and over longer time-scales. It would also be interesting to replicate this type of study in other crops where the application of MBS is permitted.

CHAPITRE 2
DYNAMIQUE DU GLYPHOSATE ET DE SON PRINCIPAL PRODUIT DE
DÉGRADATION, L'AMPA, DANS UN CONTEXTE DE RÉDUCTION DE L'USAGE
DES PESTICIDES ET DES INDICES DE RISQUES POUR LA SANTÉ ET
L'ENVIRONNEMENT AU QUÉBEC

Ariane Charbonneau^a, Marc Lucotte^b, Matthieu Moingt^a

^a Laboratoire d'analyses environnementales de l'Institut des sciences de l'environnement (LAE-ISE), Université du Québec à Montréal (UQÀM), 201, Avenue du Président-Kennedy, Montréal, QC, H2X 3Y7, Canada

^b GEOTOP & Laboratoire d'analyses environnementales de l'Institut des sciences de l'environnement (LAE-ISE), Université du Québec à Montréal (UQÀM), 201, Avenue du Président-Kennedy, Montréal, QC, H2X 3Y7, Canada

Ce chapitre sera soumis, dans sa version anglaise, pour publication dans la revue *Canadien Journal of Soil Science*.

2.0 Résumé

L'ambitieux plan d'agriculture durable (PAD) du Québec vise notamment à réduire de 500 000 kg les ventes de pesticides de synthèse et de diminuer de 40 % les indices de risque pour la santé (IRS) et l'environnement (IRE) d'ici 2030. Les herbicides à base de glyphosate (HBG) représentent 48 % des ventes agricoles de pesticides au Québec en 2022 et ont des IRS et IRE beaucoup plus faibles que d'autres herbicides. La dissipation du glyphosate dans les sols agricoles est généralement rapide, de l'ordre de quelques semaines au Québec ou dans des conditions climatiques similaires, mais entraîne, en partie, la production d'AMPA. Afin d'avoir une meilleure compréhension de l'impact de l'utilisation des HBG sur l'environnement des zones agricoles, cette étude en champ a permis 1) d'évaluer les niveaux de persistance et d'accumulation du glyphosate et de l'AMPA dans les sols agricoles, et 2) d'évaluer le lien entre les rendements des cultures et la quantité d'ingrédients actifs appliquée et l'IRS et l'IRE. Pour ce faire, quatre sites de grandes cultures au Québec (Montérégie) ont été sélectionnés. À chacun des sites, deux champs ont été suivis sur deux ans. En 2021, un champ de soya Roundup® Ready a été semé sur chacun des quatre sites, tandis qu'un second champ a été semé avec du maïs Roundup® Ready. En 2022, les cultures ont été alternées, créant des rotations soya-maïs-grain et maïs-grain-soya pour les deux années. Des échantillons de sol (0-20 cm) ont été prélevés à trois moments dans la saison de culture sur deux ans (2021 et 2022). Nos résultats démontrent que les dynamiques du glyphosate et de l'AMPA ont peu été affectées par le type de culture ou le climat. Aucun lien direct n'est observé entre les teneurs de glyphosate et d'AMPA mesurées dans les sols et les quantités appliquées d'HBG. Dans cette étude, il a été possible d'obtenir des rendements compétitifs en utilisant de faibles quantités d'ingrédients actifs et en maintenant des IRS/IRE bas.

Mots clés : pesticides, pseudo-persistance, accumulation, ingrédients actifs, maïs-grain, soya

2.1 Introduction

L'utilisation du glyphosate en agriculture demeure un sujet de controverse. En Europe, les agriculteurs se montrent de plus en plus mécontents face aux réglementations visant à réduire ou à interdire l'usage des herbicides à base de glyphosate. Au Québec, malgré le travail de sensibilisation pour limiter son utilisation, ces herbicides constituent 53 % des ventes de pesticides, avec près de 2 100 tonnes écoulées en 2022 (MELCCFP, 2024). À l'échelle mondiale, les herbicides à base de glyphosate sont la famille d'herbicides la plus utilisée depuis les années 1970 (Benbrook, 2016). Ils sont fréquemment utilisés pour le désherbage dans les cultures, souvent en association avec des variétés génétiquement modifiées capables de résister à leur application, mais ils sont également présents dans des contextes non agricoles (Benbrook, 2016). Les inquiétudes concernant les impacts sur la santé humaine et l'environnement liés à leur utilisation croissante s'intensifient (Van Bruggen *et al.*, 2018 ; Gillezeau *et al.*, 2019). En 2015, l'Organisation mondiale de la santé a classé le glyphosate comme potentiellement cancérigène pour les humains exposés à des doses environnementales (Van Bruggen *et al.*, 2018). En revanche, l'Agence américaine de protection de l'environnement a déclaré qu'il n'existait aucun risque pour la santé humaine à ces mêmes niveaux d'exposition (U.S. EPA, 2022). La dissipation du glyphosate dans les sols agricoles se produit généralement rapidement, en quelques semaines au Québec, bien qu'elle entraîne également la formation d'acide aminométhylphosphonique (AMPA) (Maccario *et al.*, 2022 ; Silva *et al.*, 2018 ; Silva *et al.*, 2019 ; Struger *et al.*, 2015). L'AMPA présente une phytotoxicité, même pour les plantes génétiquement modifiées pour tolérer le glyphosate (Gomes *et al.*, 2014 ; Smedbol *et al.*, 2019). Les temps de demi-vie pour le glyphosate et l'AMPA varient considérablement dans les sols, allant de 6 à 41 jours pour le glyphosate et de 284 à 633 jours pour l'AMPA (Carretta *et al.*, 2022 ; Lewis *et al.*, 2016). Une étude de Samson-Brais *et al.* (2022) a révélé que la combinaison d'autres herbicides aux applications d'HBG n'affectait pas la persistance du glyphosate et de l'AMPA dans les sols cultivés en maïs et en soja. Des recherches menées par Maccario *et al.* (2022) ont montré que le glyphosate et l'AMPA pouvaient persister plus d'un an dans les sols agricoles du Québec. Parallèlement, comme observé dans d'autres régions du monde (Glozier *et al.*, 2012 ; Battaglin *et al.*, 2014), le glyphosate et l'AMPA ont été détectés dans toutes les eaux de surface échantillonnées au Québec depuis plus de dix ans (Giroux, 2019 & 2022). Ceci souligne la nécessité d'une meilleure connaissance des variables qui influencent les processus de dissipation et de persistance de ces composés dans l'environnement. Ainsi, cette étude permettra, entre autres, d'évaluer la persistance

du glyphosate et de l'AMPA sur plus d'une saison de culture, ce qui a été très peu étudié au Québec et ailleurs dans le monde.

De plus, le plan d'agriculture durable (PAD) du Québec 2020-2030 vise à accélérer l'adoption de pratiques agroenvironnementales responsables et performantes afin de répondre aux préoccupations des acteurs du milieu agricole et des citoyens (MAPAQ, 2020). Le PAD a comme premier objectif de réduire de 500 000 kg les ventes de pesticides de synthèse (en ingrédients actifs) et de diminuer de 40 % les indices de risque pour la santé (IRS) et l'environnement (IRE) d'ici 2030 (MAPAQ, 2020). Dans le cadre de ce projet, les quantités d'ingrédients actifs appliqués, les IRS et IRE et les rendements des cultures ont été mis en relation afin de mieux comprendre s'il est possible de diminuer les quantités d'ingrédients actifs et les IRS et IRE sans affecter le rendement des cultures.

Dans cette étude, les hypothèses testées sont que : 1) les teneurs en glyphosate demeurent stables et les teneurs en AMPA augmentent à la suite de l'application d'HBG sur une saison de culture, 2) le glyphosate et l'AMPA persistent dans le temps dans les sols agricoles, mais ne s'accumulent pas sur deux saisons de culture, et 3) une diminution de la quantité d'ingrédients actifs et les IRS/IRE est possible sans affecter le rendement des cultures.

2.2 Matériels et méthodes

2.2.1 Sites à l'étude et plan expérimental

Cette étude a été mise en place dans les mêmes huit champs des quatre sites au Québec, Canada que ceux présentés dans le chapitre 1 (Fig. 1.1). Les sites ont été sélectionnés sur la base de types de sol similaires (limono-argileux), de rotations maïs-grain-soya, d'utilisation d'HBG, ainsi que de pratiques agricoles comprenant des méthodes de production conventionnelles et le semis direct. Un hectare par champ sur chaque site a été sélectionné pour les années 2021 et 2022. Chaque hectare de culture était divisé en quatre sous-parcelles de 20 m par 100 m environ selon les machineries agricoles utilisées par les producteurs. En effet, ces parcelles correspondent aux sous-parcelles n° 101, 202, 301 et 401 présentées dans le chapitre 1 (Fig. 1.2A). Ce sont donc les parcelles du chapitre 1 n'ayant pas reçu d'applications de BSM. À chacun des quatre sites en 2021, un champ a été ensemencé avec du soya Roundup Ready®, tandis que le second champ a été ensemencé avec du

maïs-grain Roundup Ready®. Les hybrides de maïs-grain et cultivars de soya étaient différents entre les sites. En 2022, suivant le même schéma expérimental, les cultures ont été alternées, établissant des rotations soya-maïs-grain et maïs-grain-soya en 2021 et 2022 (Tableau 2.1). Au total, 192 échantillons ont été récoltés : 2 années × 4 sites × 2 champs × 4 blocs × 3 campagnes d'échantillonnage.

Tableau 2.1 Nomenclature et rotations des cultures des sites à l'étude

Site	Champ A		Champ B	
	2021	2022	2021	2022
1	Maïs-grain	Soya	Soya	Maïs-grain
2	Maïs-grain	Soya	Soya	Maïs-grain
3	Maïs-grain	Soya	Soya	Maïs-grain
4	Maïs-grain	Soya	Soya	Maïs-grain

2.2.2 Gestion des cultures et échantillonnage

À tous les sites, les cultures ont été cultivées et entretenues selon les recommandations des pratiques agricoles normalisées du CRAAQ (Parent & Gagné, 2010). Le maïs-grain et le soya ont été semés du 7 au 14 mai 2021 et 2022, sauf au CÉROM où le soya a été semé le 14 juin 2022, en raison de conditions météorologiques défavorables (Fig. 1.2B). La température moyenne annuelle (°C) et les précipitations totales (mm) par jour, pour chaque site, sont indiquées dans le tableau 1.1. Le calendrier expérimental est identique à celui présenté dans le chapitre 1 (Fig. 1.2B). Les détails complets des pratiques agricoles de 2021 et 2022 pour chacun des sites sont présentés aux annexes A et B. Chaque année, chaque parcelle a été échantillonnée trois fois par an (Fig. 1.2B). La campagne 1 (C1), utilisée comme contrôle, a été échantillonnée avant l'ensemencement et l'utilisation initiale HBG, alors que la campagne 2 (C2), a été réalisée pendant la saison de croissance, 7 à 10 jours après la dernière application d'HBG de l'ensemble des quatre sites. Enfin, la troisième campagne (C3) s'est déroulée avant les récoltes des cultures. Au cours de chaque campagne, 10 carottes de sol par parcelle, espacées d'environ 5 m, ont été prélevées au hasard dans la parcelle à l'aide d'un carottier manuel à une profondeur de 0 à 20 cm (Fig. 1.2A). Les 10 carottes ont été regroupées pour former un échantillon composite pour chaque parcelle (Fig. 1.2A) afin

d'obtenir des valeurs représentatives de la chimie du sol dans la parcelle donnée (Khiari, 2014). Chaque carotte d'échantillon a été géoréférencée pour les campagnes d'échantillonnage ultérieures en 2021 et 2022. Sur le terrain, les échantillons ont été homogénéisés manuellement dans des sacs en plastique, subdivisés dans des conteneurs identifiés et placés dans des glacières contenant des blocs réfrigérants, avant d'être stockés à -20°C à l'université jusqu'au traitement. Les échantillons de sol ont ensuite été lyophilisés, broyés et tamisés (taille des pores de 2 mm).

2.2.3 Teneurs en glyphosate et en AMPA

Comme détaillé dans le chapitre 1 (section 1.2.3), la même procédure légèrement modifiée de Maccario *et al.* (2022) et Samson-Brais *et al.* (2022) a été utilisée pour analyser les teneurs en glyphosate et en AMPA. En bref, une solution d'extraction a été préparée en mélangeant 34,5 mL de NH₄OH (28-30 %) avec 13,6 g de KH₂PO₄ et en ajustant le volume final à 2 L. Un volume de 40 mL de la solution d'extraction a été transféré dans un tube Falcon contenant 5 g. d'un échantillon de sol. Le contenu Falcon a été mélangé au vortex pendant 30 s avant que ce dernier ne soit placé sur un agitateur rotatif vertical à 200 tr/min pendant 45 min. Un chromatographe en phase gazeuse Varian GC 3800 équipé d'un Zebron ZB-1 (30 m 0,25 mm ID, 0,25 m) a été utilisé pour analyser les échantillons. Les conditions de chromatographe utilisées pour détecter le glyphosate et l'AMPA étaient les suivantes : température de l'injecteur de 280 °C ; Température du détecteur 300 °C et un programme de température du four, 70 °C (maintenir pendant 1 min, 1 °C·min⁻¹ à 84 °C, 4 °C·min⁻¹ à 120 °C, 80 °C·min⁻¹ à 250 °C, maintenir pendant 5 min, pour un temps de cycle total de 30,63 min).

2.2.4 Mesures des rendements et calculs des quantités d'ingrédients actifs et des indices de risque pour la santé et l'environnement

Les mesures de rendement et d'humidité des grains ont été réalisées directement au champ lors de la récolte, chaque producteur étant équipé d'un capteur de rendement. Pendant les deux années de l'étude, les rendements et l'humidité des grains ont été évalués une fois par an sur chacun des quatre sites lors de la récolte. Les rendements ont ensuite été standardisés à 15 % d'humidité. Les rendements sont exprimés en tonnes de matière sèche par hectare.

Le site internet de *SAGE pesticides* (<https://www.sagepesticides.qc.ca/>) a été utilisé afin de déterminer les quantités d'ingrédients actifs et les IRS et IRE de chaque herbicide appliqué à chacun des sites. Les quantités d'ingrédients actifs sont exprimées en $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}$.

2.2.5 Analyses statistiques

Afin d'utiliser des échantillons dans nos analyses où la teneur en glyphosate ou en AMPA était inférieure à la limite de détection (LDD), ou entre la limite de détection et la limite de quantification (LDQ), nous avons attribué des valeurs arbitraires selon la méthode de Mocak *et al.* (1997). Les résultats inférieurs à la LDD ou situés entre la LDD et le LDQ ont été attribués à des valeurs égales à la moitié de la LDD ou de la LDQ, respectivement, en accord avec d'autres études (Beecraft & Rooney, 2021 ; Pelosi *et al.*, 2022). Tel que présenté au chapitre 1 (section 1.2.6), les teneurs en glyphosate ou en AMPA inférieures à la limite de détection se sont vues attribuer une $(\text{LDD})/2$ (c'est-à-dire $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ et $0,02 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le glyphosate et l'AMPA, respectivement), tandis que les échantillons dont les teneurs se situent entre la limite de détection et la limite de quantification se sont vus attribuer une valeur $(\text{LDQ})/2$ (c'est-à-dire $0,03 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ et $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le glyphosate et l'AMPA, respectivement).

Toutes les analyses statistiques ont été effectuées sur R (4.2.1. R Core Team, 2022) sous un système d'exploitation Windows 10. Pour les comparaisons statistiques, le niveau de signification a été fixé à une valeur $p < 0,05$. La normalité et l'homogénéité de la variance pour les deux composés ont été testées à l'aide des tests de Shapiro-Wilk et de Levene. Comme les données ne respectaient pas les prémisses paramétriques, une transformation logarithmique a été effectuée. La fonction « aov » a été utilisée pour exécuter tous les modèles suivants, tandis que la fonction « r2 » a été utilisée pour déterminer les r-carré des modèles effectués. Pour chaque type de culture dans chaque champ (A et B), pour chaque site (1 à 4) et pour chaque année, l'effet de la campagne d'échantillonnage sur les teneurs en glyphosate et en AMPA a été évalué à l'aide d'une analyse de variance (ANOVA), suivis d'une comparaison par paire post-hoc à l'aide de la fonction TukeyHSD. Ensuite, nous avons aussi évalué l'effet de l'interaction entre la campagne d'échantillonnage et l'année à l'aide d'une ANOVA, suivis d'une comparaison par paire post-hoc à l'aide de la fonction TukeyHSD. Enfin, pour chaque type de culture et chaque année, nous avons comparé les rendements entre les sites à l'aide d'une ANOVA, suivis d'une comparaison par paire post-hoc à l'aide de la fonction

TukeyHSD. Le package ggplot2 (Wickham *et al.*, 2016) a été utilisé pour générer les graphiques présentés dans ce chapitre.

2.3 Résultats

2.3.1 Teneurs en glyphosate et en AMPA dans les sols de l'étude

Dans les champs de maïs-grain en 2021, les teneurs en glyphosate étaient comprises entre $< \text{LDD}$ et $1,04 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ avec une valeur moyenne de $0,19 \pm 0,18 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ alors que les teneurs en AMPA étaient comprises entre $< \text{LDD}$ et $1,35 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ avec une valeur moyenne de $0,43 \pm 0,42 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Pour la même année, dans les champs de soya, les teneurs en glyphosate variaient de $< \text{LDD}$ à $0,55 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ avec une valeur moyenne de $0,22 \pm 0,18 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ alors que les teneurs en AMPA étaient comprises entre $< \text{LDD}$ et $1,24 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ avec une valeur moyenne de $0,44 \pm 0,34 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Dans les champs de maïs-grain en 2022, les teneurs en glyphosate étaient comprises entre $< \text{LDD}$ et $0,67 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ avec une valeur moyenne de $0,18 \pm 0,17 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ alors que les teneurs en AMPA étaient comprises entre la LDD et $0,95 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ avec une valeur moyenne de $0,32 \pm 0,18 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Pour la même année, dans les champs de soya, les teneurs en glyphosate variaient de la LDD à $0,53 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ avec une valeur moyenne de $0,13 \pm 0,13 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ alors que les teneurs en AMPA étaient comprises entre la LDD et $1,56 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ avec une valeur moyenne de $0,37 \pm 0,31 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Les teneurs moyennes en glyphosate et en AMPA pour chacun des sites sont présentées à l'annexe H.

2.3.2 Dynamique des teneurs en glyphosate et en AMPA dans les sols de l'étude

2.3.2.1 Évolution temporelle des teneurs en glyphosate et en AMPA sur une année de cultures

Au site 1, dans le champ A, il n'y avait aucune différence significative entre les teneurs en glyphosate et en AMPA des trois campagnes d'échantillonnage en 2021 (Figure 2.1A). Dans le champ B, les teneurs en glyphosate de la C3 étaient significativement plus faibles que les teneurs de la C1 et la C2 en 2021 tandis qu'aucune différence significative n'était observable entre les teneurs en glyphosate des différentes campagnes en 2022 (Figure 2.1B). Dans le champ B, en 2022, les teneurs en AMPA de la C1 étaient inférieures à celles de la C2, mais non significativement différentes de la C3 et que les teneurs mesurées en C2 étaient similaires à celles de la C3 (Figure 2.1B). Au site 2, dans le champ A, les teneurs en glyphosate de la C2 et de la C3 étaient similaires, mais significativement plus faibles que celles mesurées lors de la C1 en 2021 (Figure 2.2A). Dans le champ B, les teneurs en glyphosate mesurées dans les sols n'étaient pas différentes entre les

campagnes et ce peu importe l'année (Figure 2.2B). Concernant les teneurs en AMPA, dans le champ A, en 2022 les teneurs en AMPA de la C1 étaient significativement plus basses que celles de la C2, mais non différentes de la C3 et que les teneurs de la C2 étaient similaires à celles de la C3 (Figure 2.2A). Dans le champ B, les teneurs en AMPA en 2021 étaient similaires entre toutes les campagnes (Figure 2.2B). Au site 3, dans le champ A, qu'aucune différence n'était observable entre les teneurs en glyphosate de chaque campagne d'échantillonnage en 2022 (Figure 2.3A). Dans le champ B, les teneurs en glyphosate dans les sols étaient similaires entre les différentes campagnes, aussi bien en 2021 qu'en 2022 (Figure 2.3B). Dans le champ A en 2021, aucune différence n'était observable entre les teneurs en AMPA des différentes campagnes en 2022 (Figure 2.3A). Dans le champ B, les teneurs en AMPA dans les sols étaient similaires entre les campagnes, aussi bien en 2021 qu'en 2022 (Figure 2.3B). Au site 4, dans le champ A, aucune différence n'était observable entre les teneurs de glyphosate dans les sols de ce champ entre les différentes campagnes en 2022 (Figure 2.4A). Dans le champ B, les teneurs en glyphosate n'étaient pas différentes entre les trois campagnes annuelles que ce soit en 2021 ou en 2022 (Figure 2.4B). Concernant les teneurs en AMPA dans les sols du champ A, aucune différence significative n'était observable entre les campagnes aussi bien en 2021 qu'en 2022 (Figure 2.3A). Dans le champ B, aucune différence significative n'était observable pour les teneurs en AMPA entre les trois campagnes en 2022 (Figure 2.3B).

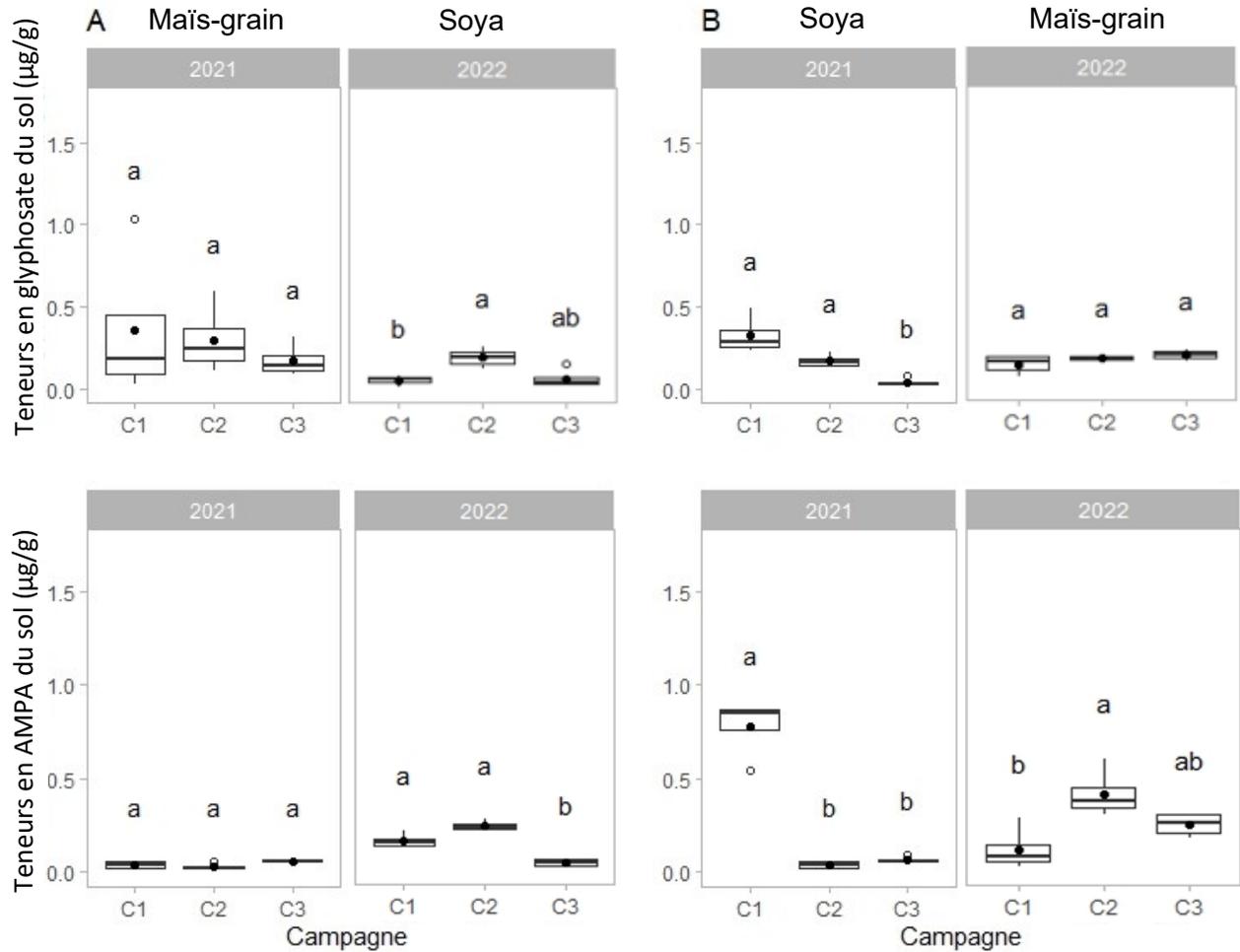


Figure 2.1 Teneurs en glyphosate et AMPA du sol ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) du Site 1 dans les champs A et B mesurés lors des trois campagnes d'échantillonnage en 2021 et en 2022. Une analyse de variance (ANOVA) a permis de comparer le glyphosate et l'AMPA en fonction de la campagne d'échantillonnage à chaque année. Les boîtes à moustache représentent la médiane et les quantiles à 25% et 75%. Les points représentent les moyennes des teneurs dans le sol ($n = 4$). Les lettres (a et b) expriment une différence significative entre les valeurs (valeurs $p < 0,05$).

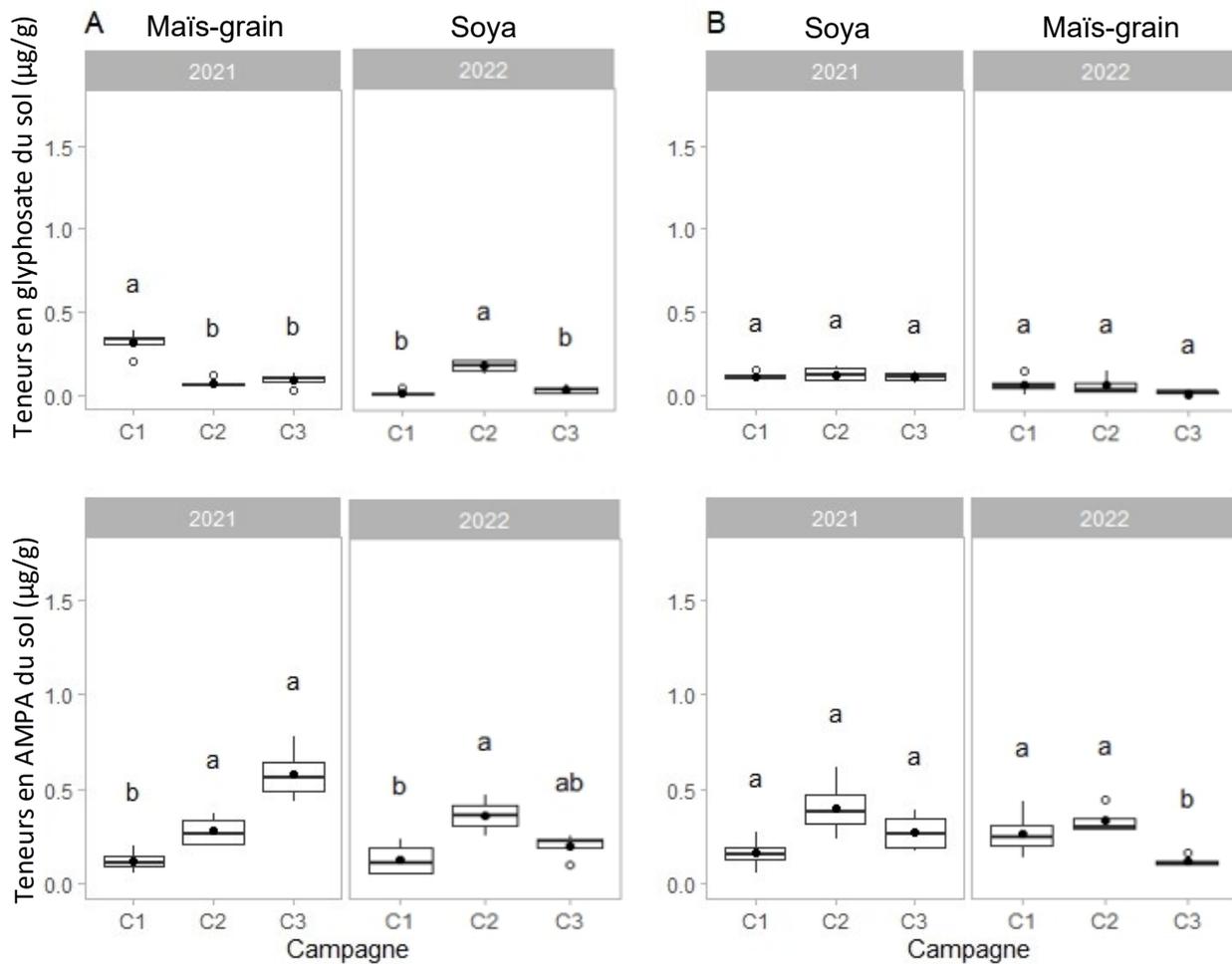


Figure 2.2 Teneurs en glyphosate et AMPA du sol ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) du Site 2 dans les champs A et B mesurés lors des trois campagnes d'échantillonnage en 2021 et en 2022. Une analyse de variance (ANOVA) a permis de comparer le glyphosate et l'AMPA en fonction de la campagne d'échantillonnage à chaque année. Les boîtes à moustache représentent la médiane et les quantiles à 25% et 75%. Les points représentent les moyennes des teneurs dans le sol ($n = 4$). Les lettres (a et b) expriment une différence significative entre les valeurs (valeurs $p < 0,05$).

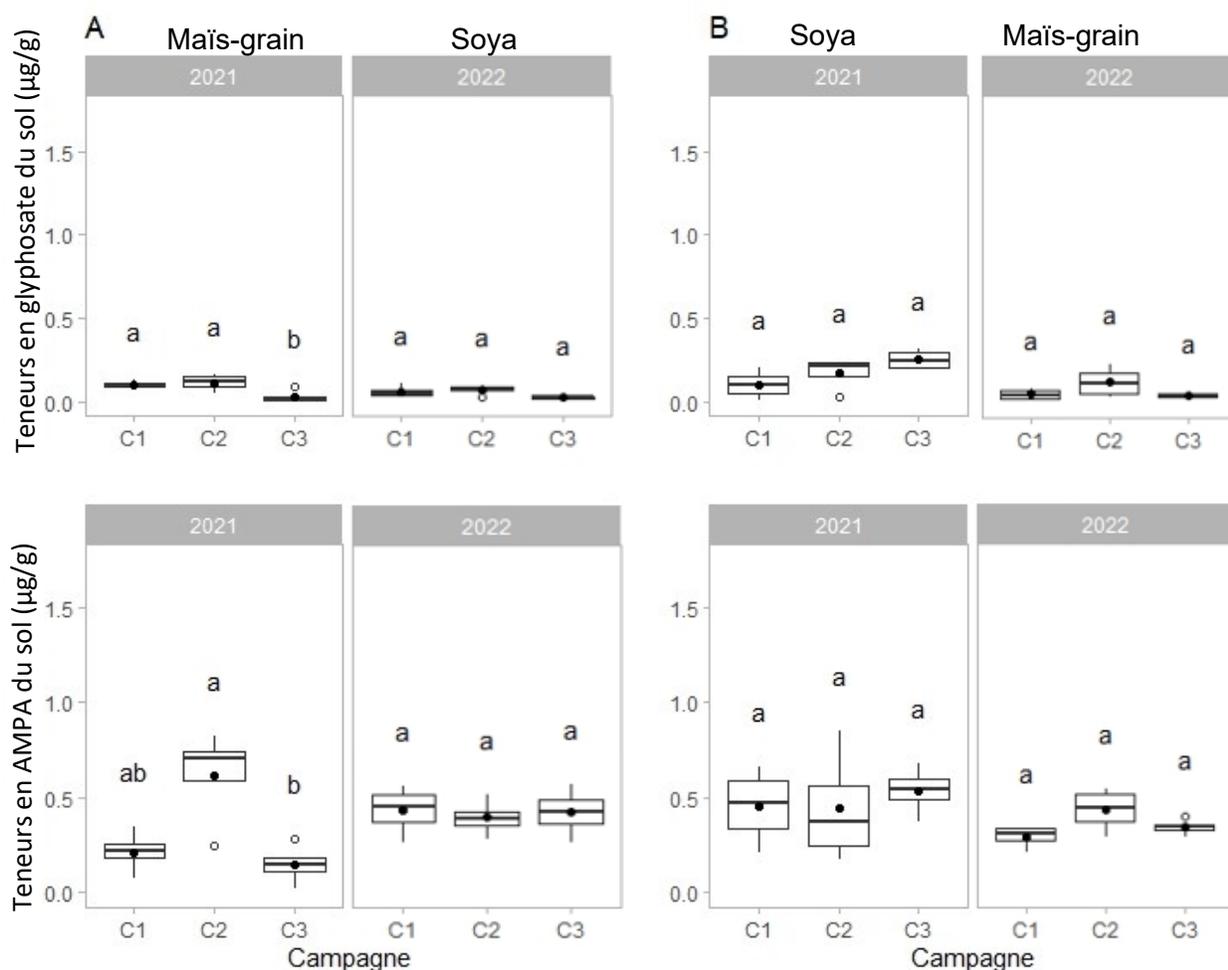


Figure 2.3 Teneurs en glyphosate et AMPA du sol ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) du Site 3 dans les champs A et B mesurés lors des trois campagnes d'échantillonnage en 2021 et en 2022. Une analyse de variance (ANOVA) a permis de comparer le glyphosate et l'AMPA en fonction de la campagne d'échantillonnage à chaque année. Les boîtes à moustache représentent la médiane et les quantiles à 25% et 75%. Les points représentent les moyennes des teneurs dans le sol ($n = 4$). Les lettres (a et b) expriment une différence significative entre les valeurs (valeurs $p < 0,05$).

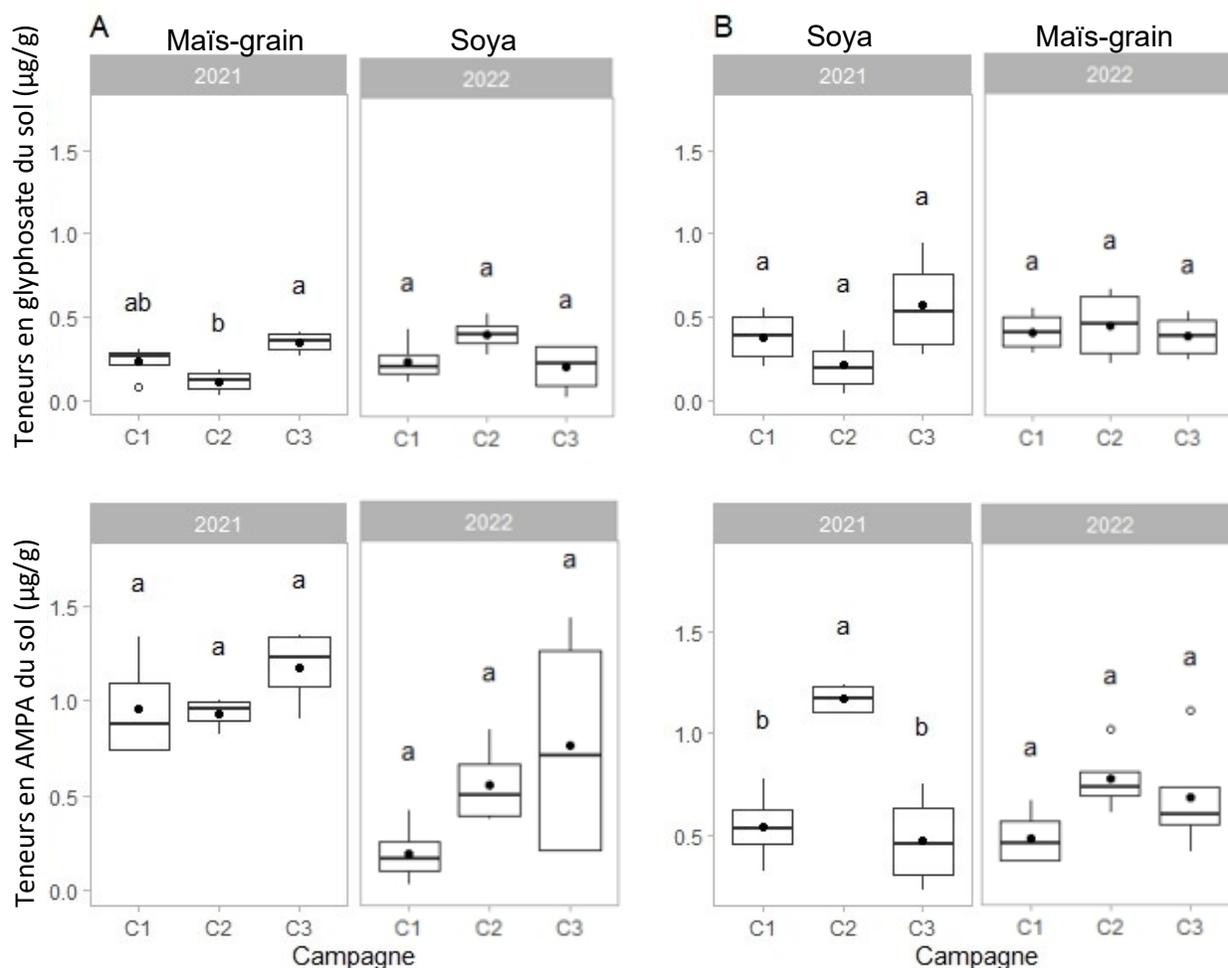


Figure 2.4 Teneurs en glyphosate et AMPA du sol ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) du Site 4 dans les champs A et B mesurés lors des trois campagnes d'échantillonnage en 2021 et en 2022. Une analyse de variance (ANOVA) a permis de comparer le glyphosate et l'AMPA en fonction de la campagne d'échantillonnage à chaque année. Les boîtes à moustache représentent la médiane et les quantiles à 25% et 75%. Les points représentent les moyennes des teneurs dans le sol ($n = 4$). Les lettres (a et b) expriment une différence significative entre les valeurs (valeurs $p < 0,05$).

2.3.2.2 Évolution temporelle des teneurs en glyphosate et en AMPA sur deux années de cultures en rotation

Dans chaque champ aux quatre sites, nous avons comparé les teneurs en glyphosate et en AMPA mesurées dans les sols au début de l'étude (2021, C1) et celles observées à la fin de celle-ci (2022, C3). Une ANOVA a permis de comparer les teneurs en glyphosate et en AMPA à la campagne d'échantillonnage pour chaque champ au courant des deux années de l'étude. Au site 1, 3 et 4, cette analyse a montré que les teneurs en glyphosate et en AMPA de la C1 en 2021 ne sont pas significativement différentes des teneurs de la C3 en 2022, et ce pour les deux champs par site. Par contre, au site 2, les teneurs en glyphosate dans les sols des champs A et B étaient significativement plus élevées à la C1 en 2021 qu'à la C3 en 2022, tandis qu'aucune différence n'a été mesurée entre les teneurs en AMPA à la première campagne d'échantillonnage de 2021 et la dernière campagne d'échantillonnage de 2022.

2.3.3 Variabilité spatiale des teneurs en glyphosate et en AMPA dans les sols de l'étude

Pour les champs cultivés en maïs grain en 2021, les teneurs en glyphosate dans les sols n'étaient pas significativement différentes entre les sites pour chacune des campagnes d'échantillonnage, sauf lors de la C3 où le site 3 avait des teneurs en glyphosate significativement plus faibles que les autres sites de l'étude (Figure 2.5). Le constat est différent pour les teneurs en AMPA dans les sols alors que ces dernières sont hétérogènes entre les sites selon la campagne. Quelle que soit la campagne d'échantillonnage, le site 1 est celui dont les teneurs en AMPA étaient les plus basses alors que le site 4 présentait les teneurs en AMPA mesurées les plus élevées (Figure 2.5). En 2022, les teneurs en glyphosate n'étaient pas significativement différentes pour le site 2 et 3 à toutes les campagnes d'échantillonnage et les teneurs en glyphosate étaient également similaires entre les sites 1, 2 et 3 au moment de la C1 et C2 (Figure 2.6). Le site 4 présentait des teneurs plus élevées que les sites 2 et 3 peu importe la campagne, mais similaires à celles mesurées dans les sols du site 1 peu importe la campagne d'échantillonnage considérée. En ce qui concerne l'AMPA, aucune différence significative n'était observable entre les teneurs mesurées aux quatre sites lors de la C1 et C2, mais lors de la C3 les teneurs étaient significativement plus faibles au site 2 comparativement aux sites 3 et 4 (Figure 2.6). En 2021, les teneurs en glyphosate dans les sols des champs cultivés en soya étaient similaires entre les sites 2 et 3 durant toutes les campagnes d'échantillonnage alors que les valeurs pour les sites 1 et 4 étaient similaires pour les C1 et C2 et pas forcément différentes

des sites 2 et 3. Cependant, lors de la C3, on notait des différences marquées avec les teneurs les plus faibles au site 1 et les plus hautes au site 4 (Figure 2.7). Les teneurs en AMPA étaient hétérogènes. En effet, les teneurs en AMPA mesurées au site 1 étaient significativement plus basses que celles mesurées aux trois autres sites lors des campagnes C2 et C3 (Figure 2.7). Pour la culture de soya en 2022, les teneurs en glyphosate n'étaient pas significativement différentes entre les sites lors de la C3 (Figure 2.8), mais l'étaient entre les sites 1 et 4 lors de la C2 et C3 (Figure 2.8).

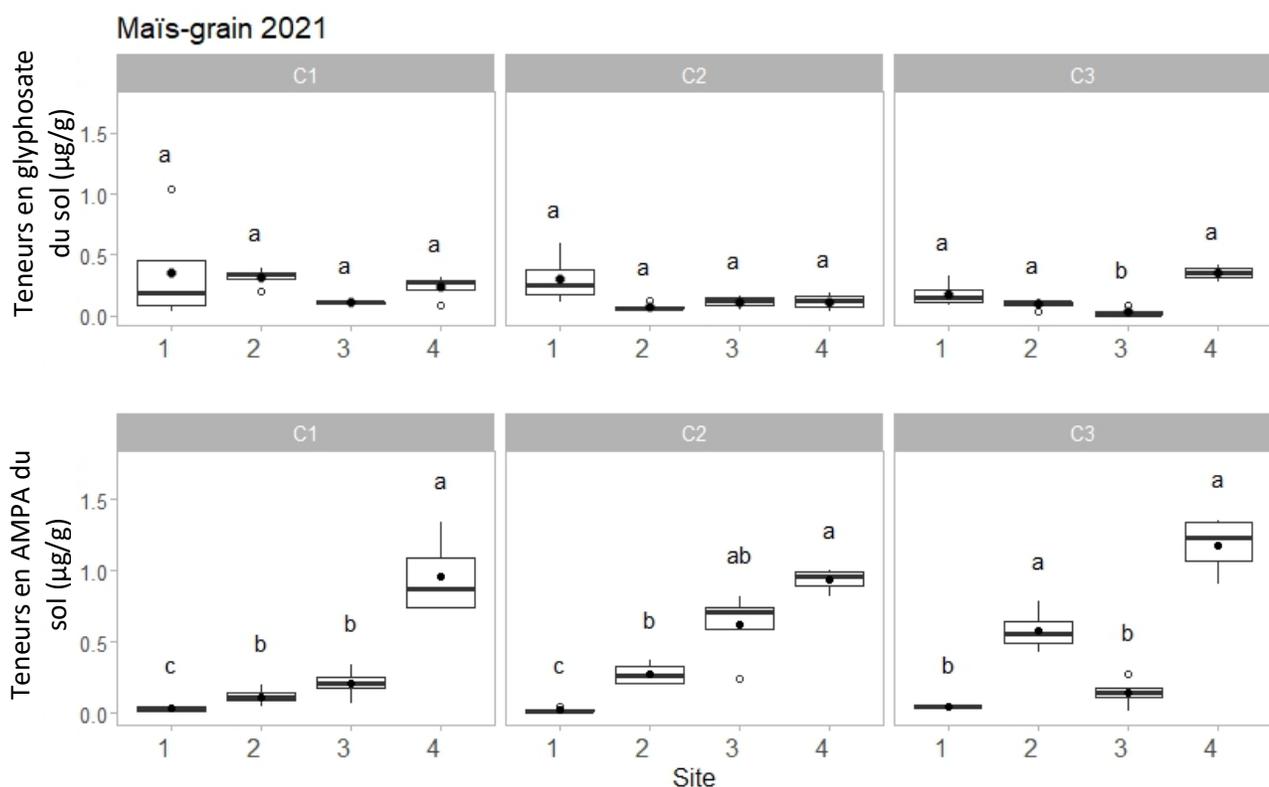


Figure 2.5 Teneurs en glyphosate et AMPA du sol ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) des quatre sites dans les champs de maïs grain en 2021. Pour chaque campagne d'échantillonnage, une analyse de variance (ANOVA) a permis de comparer le glyphosate et l'AMPA en fonction du site. Les boîtes à moustache représentent la médiane et les quantiles à 25% et 75%. Les points représentent les moyennes des teneurs dans le sol ($n = 4$). Les lettres (a, b et c) expriment une différence significative entre les valeurs (valeurs $p < 0,05$).

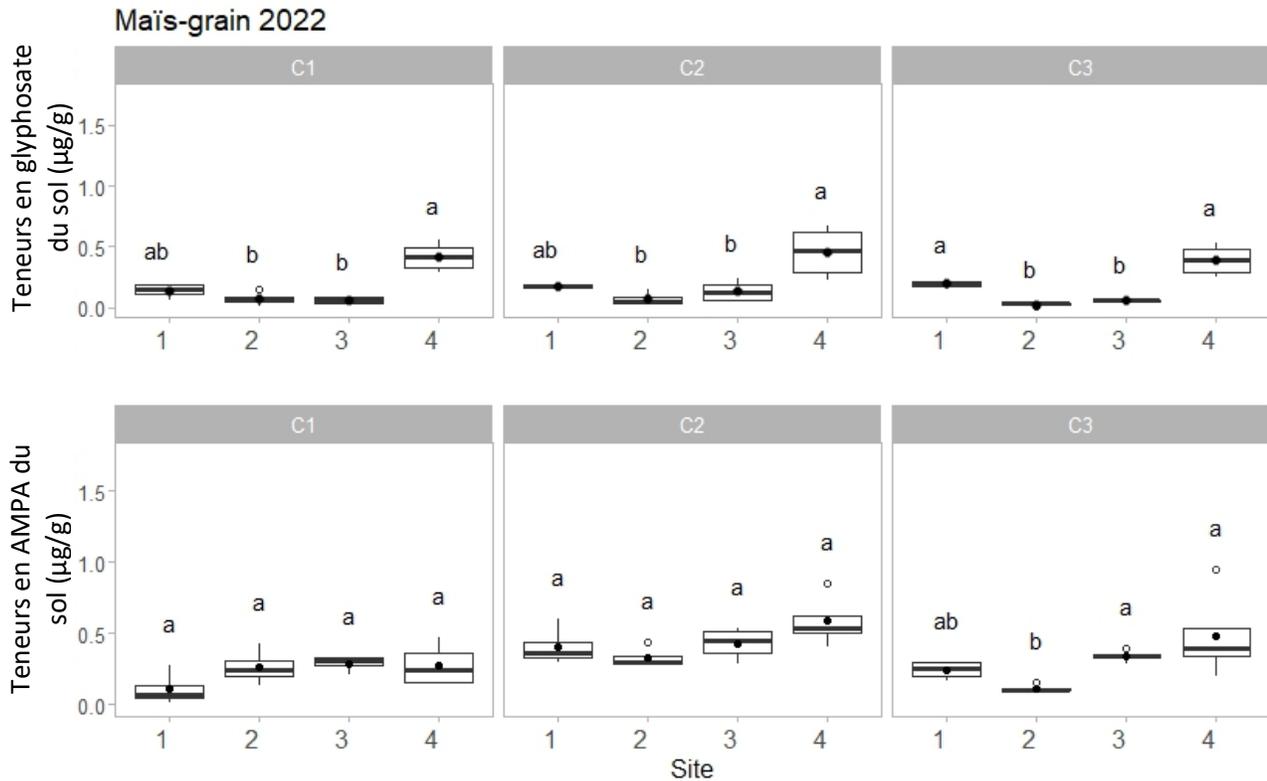


Figure 2.6 Teneurs en glyphosate et AMPA du sol ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) des quatre sites dans les champs de maïs grain en 2022. Pour chaque campagne d'échantillonnage, une analyse de variance (ANOVA) a permis de comparer le glyphosate et l'AMPA en fonction du site. Les boîtes à moustache représentent la médiane et les quantiles à 25% et 75%. Les points représentent les moyennes des teneurs dans le sol ($n = 4$). Les lettres (a et b) expriment une différence significative entre les valeurs (valeurs $p < 0,05$).

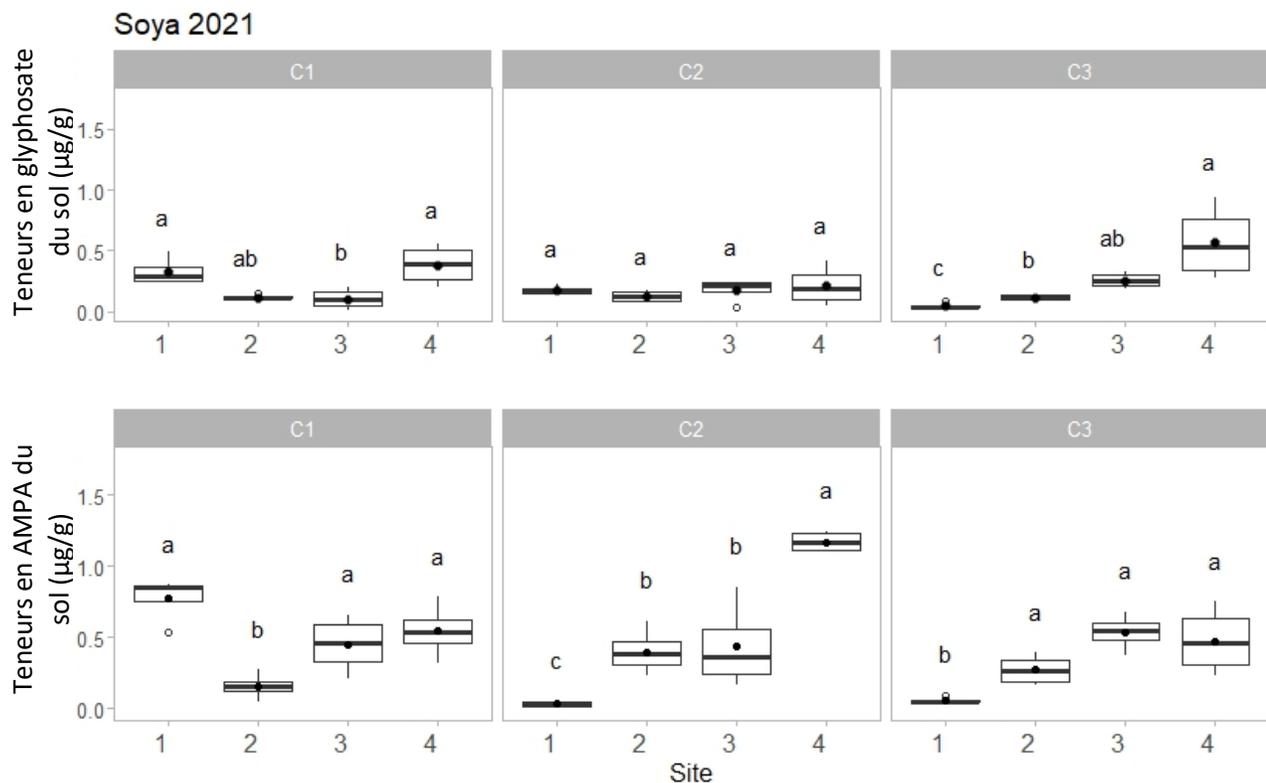


Figure 2.7 Teneurs en glyphosate et AMPA du sol ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) des quatre des sites dans les champs de soya en 2021. Pour chaque campagne d'échantillonnage, une analyse de variance (ANOVA) a permis de comparer le glyphosate et l'AMPA en fonction du site. Les boîtes à moustache représentent la médiane et les quantiles à 25% et 75%. Les points représentent les moyennes des teneurs dans le sol ($n = 4$). Les lettres (a, b et c) expriment une différence significative entre les valeurs (valeurs $p < 0,05$).

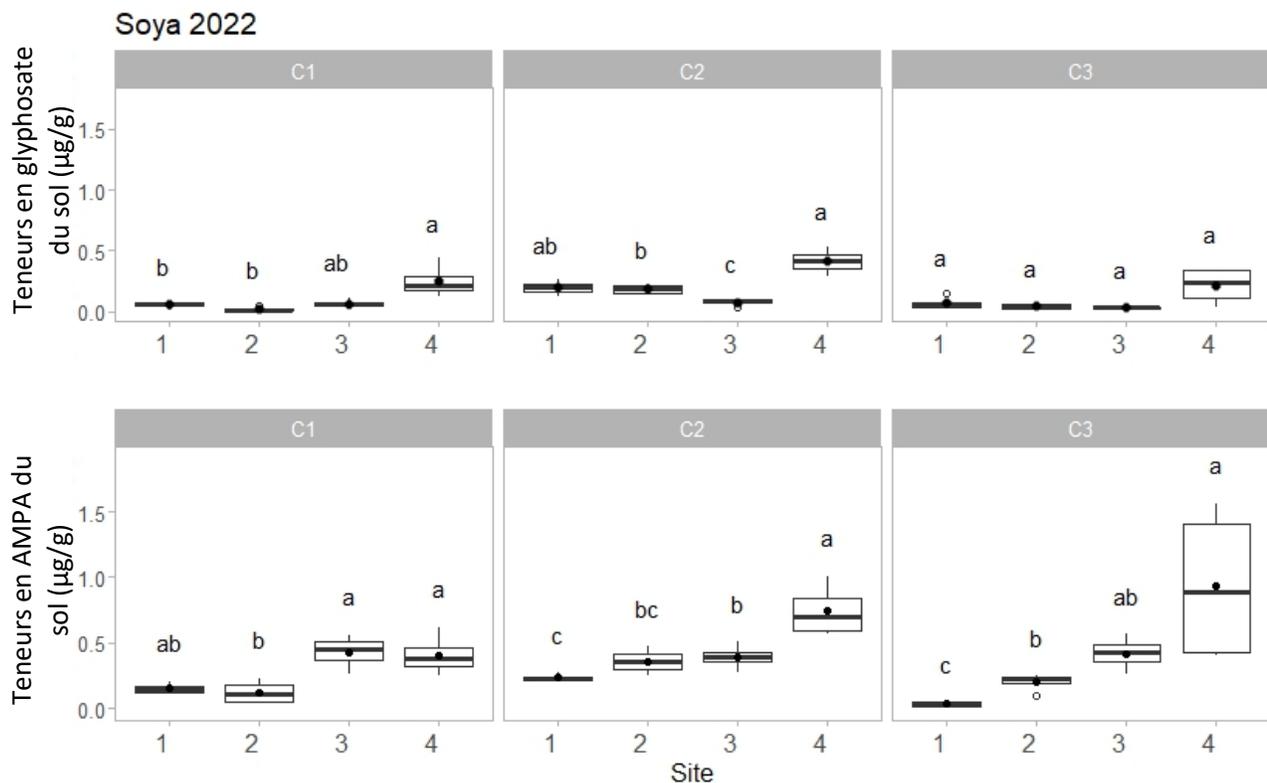


Figure 2.8 Teneurs en glyphosate et AMPA du sol ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) des quatre sites dans les champs de soya en 2022. Pour chaque campagne d'échantillonnage, une analyse de variance (ANOVA) a permis de comparer le glyphosate et l'AMPA en fonction du site. Les boîtes à moustache représentent la médiane et les quantiles à 25% et 75%. Les points représentent les moyennes des teneurs dans le sol ($n = 4$). Les lettres (a, b et c) expriment une différence significative entre les valeurs (valeurs $p < 0,05$).

2.3.4 Rendements, quantités d'ingrédients actifs & IRS/IRE

En 2021, les rendements obtenus pour les champs de l'étude étaient supérieurs aux moyennes régionales de 10,10 t·ha⁻¹ et 3,40 t·ha⁻¹ pour les cultures de maïs-grain et de soya respectivement (ISQ, 2023) (Tableau 2.1 et 2.3). En 2022, les rendements de chaque site ont également été supérieurs aux rendements moyens régionaux de 10,77 t·ha⁻¹ et 3,39 t·ha⁻¹ pour le maïs-grain et le soya, respectivement (ISQ, 2023) (Tableau 2.2 et 2.4).

Les rendements mesurés pour la culture de maïs-grain en 2021 aux sites 2 et 3 sont significativement plus élevés que les rendements mesurés au site 1 et 4 (Tableau 2.2). En plus d'utiliser des HBG, d'autres ingrédients actifs ont été utilisés aux sites 2 et 3, ce qui explique leurs IRS/IRE plus élevés (Tableau 2.2). Les rendements mesurés pour la culture de maïs-grain en 2022 au site 2 sont significativement plus élevés que les rendements mesurés au site 4 (Tableau 2.3). Les rendements mesurés aux sites 1, 2 et 3 ne sont pas significativement différents. C'est le même constat pour les rendements aux sites 1, 3 et 4 ($p > 0.05$). Comme en 2021, en plus d'utiliser des HBG, d'autres ingrédients actifs ont été utilisés au site 2 et 3. C'est ce qui explique les IRS/IRE plus élevés en 2022 (Tableau 2.3). Les rendements mesurés pour la culture de soya en 2021 aux sites 2 et 3 sont significativement plus élevés que les rendements mesurés au site 4 (Tableau 2.4). Les rendements mesurés aux sites 1, 2 et 3 ne sont pas significativement différents. C'est le même constat pour les rendements aux sites 1 et 4. Dans ce cas-ci, en plus d'utiliser des HBG, d'autres ingrédients actifs ont été utilisés au site 1, 2 et 3. C'est ce qui explique les IRS/IRE plus élevés (Tableau 2.4). Les rendements mesurés pour la culture de soya en 2022 au site 2 sont significativement plus élevés que les rendements mesurés aux trois autres sites ($p < 0.05$) (Tableau 2.5). Les rendements mesurés aux sites 1, 3 et 4 ne sont pas significativement différents. Tout comme la culture du maïs grain en 2021 et 2022, en plus d'utiliser des HBG, d'autres ingrédients actifs ont été utilisés aux sites 2 et 3. C'est ce qui explique les IRS/IRE plus élevés (Tableau 2.5).

Tableau 2.2 Pour chacun des sites : les rendements de maïs- grain en 2021 en tonnes·ha⁻¹ à 15% d'humidité /hectare ; le total d'ingrédients actifs de l'HBG (glyphosate) et des autres herbicides en gramme (diméthénamide-p, saflufénacil, mésotrione, rimsulfuron et Clopyralide) par hectare et les indices de risque pour la santé et l'environnement associés.

	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4
Rendements (t·ha ⁻¹)	9,96 ± 0,38 ^c	12,44 ± 0,57 ^a	12,89 ± 0,31 ^a	10,86 ± 0,46 ^b
HBG (glyphosate g i.a./ha)	3402,0	3348,0	1890,0	1620,0
Autres herbicides (g i.a./ha)	-	601,2	215,2	-
Total	3402,0	3949,2	2105,2	1620,0
IRS	68	170	99	38
IRE	6	36	83	2

Les lettres (a, b et c) expriment une différence significative entre les valeurs (valeurs p < 0,05).

Tableau 2.3 Pour chacun des sites : les rendements de maïs- grain en 2022 en tonnes·ha⁻¹ à 15% d'humidité /hectare; le total d'ingrédients actifs de l'HBG (glyphosate) et des autres herbicides en gramme (dicamba, diméthénamide-p, saflufénacil, mésotrione, rimsulfuron) par hectare et les indices de risque pour la santé et l'environnement associés.

	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4
Rendements (t·ha ⁻¹)	12,03 ± 0,43 ^{ab}	12,54 ± 0,40 ^a	11,66 ± 0,42 ^{ab}	11,16 ± 0,66 ^b
HBG (glyphosate g i.a./ha)	1620,0	2754,0	1350,0	1620,0
Autres herbicides (g i.a./ha)	-	601,2	559,0	-
Total	1620,0	3355,2	1909,0	1620,0
IRS	33	150	46	38
IRE	3	35	43	2

Les lettres (a et b) expriment une différence significative entre les valeurs (valeurs p < 0,05).

Tableau 2.4 Pour chacun des sites : les rendements de soya en 2021 en tonnes·ha⁻¹ à 15% d'humidité /hectare; le total d'ingrédients actifs des HBG (glyphosate) et des autres herbicides en gramme (dicamba, diméthénamide-p, imazéthapyr, cléthodime, flumioxazine, chlorimuron-ethyl) par hectare et les indices de risque pour la santé et l'environnement associés.

	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4
Rendements (t·ha ⁻¹)	4,26 ± 0,25 ^{ab}	4,42 ± 0,22 ^a	4,57 ± 0,19 ^a	3,69 ± 0,27 ^b
HBG (glyphosate g i.a./ha)	3132,0	2970,0	1350,0	1620,0
Autres herbicides (g i.a./ha)	288,8	576,0	424,9	-
Total	3420,8	3546,0	1774,9	1620,0
IRS	142	136	61	38
IRE	19	23	128	2

Les lettres (a et b) expriment une différence significative entre les valeurs (valeurs p < 0,05).

Tableau 2.5 Pour chacun des sites : les rendements de soya en 2022 en tonnes·ha⁻¹ à 15% d'humidité/hectare; le total d'ingrédients actifs des HBG (glyphosate) et des autres herbicides en gramme (diméthénamide-p, 2.4D, s-métolachlore, métribuzine, flumétsulame) par hectare et les indices de risque pour la santé et l'environnement associés.

	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4
Rendements (t·ha ⁻¹)	4,25 ± 0,56 ^b	5,47 ± 0,15 ^a	3,69 ± 0,19 ^b	4,07 ± 0,43 ^b
HBG (glyphosate g i.a./ha)	1242,0	2667,4	1350,0	1620,0
Autres herbicides (g i.a./ha).	-	1417,9	2014,5	-
Total	1242,0	4085,3	3364,5	1620,0
IRS	27	136	340	38
IRE	2	23	222	2

Les lettres (a et b) expriment une différence significative entre les valeurs (valeurs p < 0,05).

2.4 Discussion

2.4.1 Teneurs en glyphosate et en AMPA dans les sols agricoles du Québec similaires à celles mesurées à travers le monde

Les teneurs en glyphosate mesurées dans les sols des sites de l'étude ($0,05 \pm 0,05 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ à $0,42 \pm 0,15 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) étaient généralement du même ordre de grandeur que les teneurs rapportées pour les sols agricoles en Amérique du Nord ($0,07 \pm 0,10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (Maccario *et al.*, 2022), Amérique du Sud ($0,08 \pm 0,09 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ à $0,35 \pm \text{n.d.}^a \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (Giard *et al.*, 2022 ; Bento *et al.*, 2019) et Europe ($0,10 \pm \text{n.d.}^a \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (Silva *et al.*, 2018). De plus, les teneurs en AMPA mesurées dans les sols de l'ensemble des sites ($0,04 \pm 0,02 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ à $1,02 \pm 0,22 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) étaient aussi généralement du même ordre de grandeur que celles précédemment rapportées dans la littérature pour des sols agricoles ($0,15 \pm \text{n.d.}^a \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ à $1,5 \pm \text{n.d.}^a \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (Maccario *et al.*, 2022 ; Giard *et al.*, 2022 ; Silva *et al.*, 2018 et Bento *et al.*, 2019).

2.4.2 Dynamique du glyphosate et de l'AMPA dans les sols agricoles

2.4.2.1 Dégradation et dispersion du glyphosate et de l'AMPA dans les sols agricoles

Les temps de demi-vie rapportés dans la littérature dans des sols agricoles varient de 6 à 41 jours et de 284 à 633 jours pour le glyphosate et l'AMPA, respectivement (Carretta *et al.*, 2022 ; Lewis *et al.*, 2016). Il faut rappeler que l'application d'HBG se faisait pour la majorité du temps 30 jours avant la C2. En considérant seulement les temps de demi-vie fréquemment rapportés dans les sols agricoles (6 à 41 jours), il était alors attendu d'observer plus fréquemment des teneurs en glyphosate similaires entre les trois différentes campagnes d'échantillonnage et d'observer une augmentation significative des teneurs en AMPA au moment de la C2 sur une saison de culture dans cette étude. C'est ce qui a généralement été observé pour les teneurs en glyphosate aux sites 3 et 4 (Figure 2.3 ; Figure 2.4). Au site 1, en 2022, l'application d'HBG a eu lieu seulement 11 jours avant la seconde campagne d'échantillonnage pour le soya. Selon les temps de demi-vie dans les sols rapportés dans la littérature pour le glyphosate, ceci pourrait expliquer les teneurs en glyphosate significativement plus élevées à la C2 comparativement à celles de la C1 dans le champ A (soya) (Figure 2.1A). Selon le même raisonnement, les teneurs en glyphosate significativement plus élevées lors de la C1 comparativement à la C2 et à la C3 dans le champ A du site 2 en 2021 (Figure 2.2A) pourraient être expliquées par une application d'HBG faite en pré-semis (i.e. 14 jours avant la C1).

Les teneurs en glyphosate dans le sol étaient généralement similaires pour la C1, C2 et la C3 d'une même année de culture. Cependant, les teneurs en AMPA n'ont pas augmenté à la C2, contrairement à ce qu'on s'attendait. En effet, seul le champ B du site 4 en 2021 avait des teneurs en AMPA significativement plus élevées lors de la C2 comparativement aux campagnes C1 et C3 (Figure 2.4B). L'AMPA est le principal métabolite du glyphosate dans le sol. Nous estimons donc qu'il est raisonnable de supposer que la majorité des teneurs en AMPA mesurées pendant la saison de croissance résulte de la dégradation du glyphosate. Cependant, en raison des temps de demi-vie élevés de l'AMPA, il est possible qu'une partie de l'AMPA provienne des années antérieures. Cette explication ne va donc pas dans le même sens que les résultats obtenus. Par contre, nous savons que dans les champs agricoles, le glyphosate est pulvérisé sur le feuillage des cultures alors qu'une partie du produit va se déposer directement sur le sol. Le vent peut emporter une partie du produit sur des sols et plantes avoisinant (Gomes *et al.*, 2014). Bien qu'une partie du glyphosate et de l'AMPA soit adsorbée dans les sols, ils ont différentes voies de dissipation (Gomes *et al.*, 2014). En effet, le glyphosate et l'AMPA issus d'applications d'HBG ou de l'érosion des sols par le vent ont été détectés dans des échantillons d'air provenant de zones agricoles aux États-Unis (Chang *et al.*, 2011). La quantité de glyphosate mesurée lors de la diffusion par pulvérisation et par ruissellement peut être similaire, avec respectivement 6,9% et 3,9% de la quantité appliquée (Lupi *et al.*, 2019). Une part importante du glyphosate est lixiviable pendant quelques semaines après l'application d'HBG. Le glyphosate est généralement détecté plus souvent au printemps pendant la période d'application des HBG (Carles *et al.*, 2019) et jusqu'à 47 % du glyphosate appliqué peut être emporté par ruissellement (Rampazzo *et al.*, 2014 ; Yang *et al.*, 2015). L'AMPA est aussi lixiviable (Imfeld *et al.*, 2013 ; Landry *et al.*, 2005). Le glyphosate et l'AMPA sont présents en grandes quantités dans les cours d'eau du Québec depuis plus d'une décennie (Giroux, 2019 & 2022). Cela suggère qu'une partie du glyphosate provenant des applications d'herbicides est transportée vers les cours d'eau par ruissellement. Cela pourrait expliquer en partie la faible augmentation des niveaux d'AMPA observée à la station C2. (Figure 2.1 à 2.4). De plus, une fraction du glyphosate et de l'AMPA adsorbée dans le sol peut également être lessivée longtemps après la dernière application d'HBG (Simonsen *et al.*, 2008). Le glyphosate et l'AMPA ont donc pu être lessivés et c'est ce qui pourrait expliquer en partie pourquoi les teneurs en AMPA n'ont pas augmenté après l'application d'HBG. En effet, au moment de la C2, nous n'avons observé aucune

augmentation dans les teneurs de ces des deux composés suite à l'application d'HBG, sauf pour l'exception décrite plus haut. En ce sens, plusieurs études rapportent les risques de la dispersion du glyphosate et de l'AMPA dans l'environnement (Glozier *et al.*, 2012 ; Battaglin *et al.*, 2014).

2.4.2.2 Pseudo-persistence du glyphosate et de l'AMPA dans les sols agricoles

Dans cette étude, les teneurs en glyphosate et en AMPA dans les sols n'ont pas montré d'augmentation significative au cours des deux années de culture sur les quatre sites analysés (Figures 2.1 à 2.4). Pour le site 2, les teneurs en glyphosate étaient plus élevés à la C1 en 2021 qu'à la C3 en 2022, probablement en raison d'une application d'HBG effectuée en pré-semis avant la C1 (Figure 2.2A). Les teneurs de ces deux composés étant restées similaires malgré les applications répétées d'HBG, cela suggère une pseudo-persistence dans les sols agricoles. La pseudo-persistence se produit lorsque l'introduction d'un composé dans l'environnement dépasse sa capacité à se dissiper. Le temps de demi-vie du glyphosate est généralement court, allant de quelques jours à quelques semaines (Al-Rajab *et al.*, 2010 ; Carretta *et al.*, 2022 ; Cheah *et al.*, 1998 ; Lewis *et al.*, 2016 ; Mamy *et al.*, 2005 ; Simonsen *et al.*, 2008 ; Yang *et al.*, 2015), alors que celui de l'AMPA est estimé être jusqu'à six fois plus long (Bergström *et al.*, 2011 ; Shushkova *et al.*, 2010 ; Simonsen *et al.*, 2008 ; Singh *et al.*, 2016 ; Yang *et al.*, 2015). Cependant, d'autres études font état d'un temps de demi-vie encore beaucoup plus long pour ces deux composés dans le sol, alors que ces derniers peuvent être mesurés plus d'un an après la dernière application d'HBG (Bergström *et al.*, 2011 ; Carretta *et al.*, 2022 ; Lewis *et al.*, 2016), ce qui suggère la persistance du glyphosate et de l'AMPA dans les sols agricoles sur plusieurs années (Primost *et al.*, 2017). Plusieurs études menées en Amérique du Sud rapportent que le glyphosate et l'AMPA ont persisté dans les sols agricoles suite à des applications d'HBG (Aparicio *et al.*, 2013 ; Primost *et al.*, 2017) et plus récemment en Europe (Karanasios *et al.*, 2018 ; Silva *et al.*, 2018). D'un autre côté, le glyphosate peut se diffuser par le vent (Bento *et al.*, 2017 ; Chang *et al.*, 2011) et avec les eaux de surface (Zheng *et al.*, 2018). En effet, le glyphosate et l'AMPA provenant des applications d'HBG ou des sédiments érodés par le vent ont été détectés dans des échantillons d'air provenant de zones agricoles aux États-Unis (Chang *et al.*, 2011). Une partie du glyphosate appliqué peut être emporté par ruissellement (Rampazzo *et al.*, 2014 ; Yang *et al.*, 2015) et l'AMPA est également lixiviable (Imfeld *et al.*, 2013 ; Landry *et al.*, 2005). Les teneurs mesurées peuvent alors provenir de la dispersion du glyphosate des champs à proximité.

Considérant que le taux de dégradation du glyphosate est plus lent à des températures plus basses (Helander *et al.*, 2012), les hivers froids du Québec peuvent impacter les teneurs en glyphosate et en AMPA mesurées contrairement à d'autres régions du monde où la saison hivernale est plus chaude qu'au Québec. En effet, Borggaard *et al.* (2008) mentionnent qu'en climat froid, le temps de demi-vie du glyphosate peut être aussi long que 460 jours. Ainsi, le processus de dégradation du glyphosate aurait tendance à ralentir. En effet, dans un climat froid, les deux composés peuvent être détectés plusieurs mois après les dernières applications d'HBG (Kjaer *et al.*, 2005 ; Simonsen *et al.*, 2008 ; Bento *et al.*, 2016). Le fait que, dans la présente étude, le glyphosate et l'AMPA sont détectables dans les sols de grandes cultures traités avec des HBG semble indiquer que ces composés sont persistants pendant plus d'un an dans les sols sans pour autant s'accumuler au fil du temps. Cette observation est contraire à d'autres études qui rapportent une accumulation de glyphosate dans les sols au fil du temps (Simonsen *et al.*, 2008 ; Banks *et al.*, 2014 ; Travaglia *et al.*, 2015 ; Okada *et al.*, 2016).

Les quantités d'HBG appliquées à chacun des sites sont différentes entre les sites et entre les types de cultures (Tableaux 2.1 à 2.4). Tout comme dans l'étude de Maccario *et al.* (2022) et Samson-Brais *et al.* (2022), les teneurs en glyphosate et en AMPA mesurées dans les sols étaient similaires malgré des applications d'HBG différentes, ce qui suggère que les teneurs en glyphosate et en AMPA dans les sols n'augmentent pas nécessairement avec des applications d'HBG plus importantes. D'autres études ont aussi montré que les teneurs en glyphosate et en AMPA n'étaient pas plus élevées malgré des applications répétées d'HBG (Andréa *et al.*, 2003 ; Samson *et al.*, 2022). Ce constat suggère qu'une quantité de glyphosate et d'AMPA diffuse dans d'autres écosystèmes comme les cours d'eau (Imfeld *et al.*, 2013 ; Landry *et al.*, 2005 ; Norgaard *et al.*, 2014 ; Rampazzo *et al.*, 2014 ; Yang *et al.*, 2015) et/ou que la majorité du glyphosate est dégradé en AMPA et qui à son tour est dégradé. Cependant, l'AMPA est connu pour avoir une capacité de rétention supérieure à celle du glyphosate, probablement en raison d'un type différent de site de fixation (Sidoli *et al.*, 2016). Alors, les sols ont une capacité d'adsorption plus élevée pour l'AMPA que pour le glyphosate, ce qui pourrait expliquer son ubiquité et son contenu généralement plus élevé dans les sols. L'AMPA peut aussi être dégradé par des microorganismes du sol, qui l'utilisent comme source d'azote et de phosphore (McGrath *et al.*, 1997 ; Quinn *et al.*, 2007 ; Sviridov *et al.*, 2015). L'activité microbienne est grandement affectée par les conditions environnementales. L'humidité du sol

élevée et les températures plus chaudes de l'été au Québec peuvent donc accélérer la dégradation du glyphosate et de l'AMPA (Bento *et al.*, 2016 ; Muskus *et al.*, 2019). Des applications répétées d'HBG peuvent entraîner l'inhibition de la biodégradation du glyphosate limitant la production d'AMPA et aboutissant finalement à un contenu AMPA similaire, quel que soit le nombre d'applications sur une saison de culture. Il est également probable que l'absence de différence dans les teneurs en AMPA associées à la répétition des applications d'HBG est due à son effet négatif sur les micro-organismes responsables de la dégradation de l'AMPA comme observé précédemment dans des études en laboratoire (Andréa *et al.*, 2003 ; Duc, 2011 ; Lane *et al.*, 2012 ; Newman *et al.*, 2016 ; Zobiolo *et al.*, 2011). C'est probablement pourquoi aucune augmentation des teneurs en AMPA n'a été observée après les applications d'HBG sur les quatre sites étudiés (Figure 2.1 à 2.4). Tous les phénomènes expliqués plus haut peuvent en partie expliquer pourquoi les teneurs en glyphosate et en AMPA de cette étude ne sont pas nécessairement plus élevées avec une utilisation plus importante d'HBG (Tableaux 2.1 à 2.4 et Figures 2.5 à 2.8).

Lors de la saison de culture (mai à octobre) en 2022, une plus grande quantité de précipitations a été reçue sur l'ensemble des sites allant de 26,9 mm à 42,3 mm de plus qu'en 2021 (voir tableau 1.1 – Chapitre 1). Les précipitations aux quatre sites en 2022 ont même dépassé les précipitations moyennes pour la période de 1991-2020. Grandcoïn *et al.* (2017) expliquent que le risque de lessivage de l'AMPA vers les rivières est principalement lié aux épisodes pluvieux peu de temps après l'application de HBG. La pluie et l'érosion peuvent également transporter des particules de sol contenant du glyphosate et de l'AMPA vers les eaux de surface (Maqueda *et al.*, 2017; Rendón-von Osten & Dzul-Caamal, 2017 ; Wang *et al.*, 2016 ; Yang *et al.*, 2015) alors qu'une partie du glyphosate et l'AMPA présents dans le sol peut être exportés vers les eaux souterraines après de fortes pluies (Maqueda *et al.*, 2017 ; Rendón-von Osten & Dzul-Caamal, 2017). En revanche, cette différence de précipitation entre les deux années de l'étude ne semble globalement pas avoir affecté les quantités présentes dans les sols alors qu'aucune différence significative n'a été observée entre les teneurs des deux composés du début et de la fin de l'étude (Figure 2.1 à 2.4). Bergström *et al.* (2011) ont montré une persistance du glyphosate jusqu'à 6,5 fois plus élevée dans les sols argileux que dans les sols sablonneux. Plusieurs autres auteurs ont également montré que le glyphosate est plus persistant dans les sols avec une teneur en argile plus élevée (Maqueda *et al.*, 2017 ; Okada *et al.*, 2016 ; Sidoli *et al.*, 2016). Ainsi, le glyphosate et l'AMPA pourrait être moins sensibles au

lessivage dans les sols argileux (Bergström et al. (2011)). Dans notre étude, les quatre sites ont un pourcentage d'argile supérieur à 34 % (Tableau 1.1 – Chapitre 1) à l'instar de ce qui est majoritairement présenté par les auteurs cités plus haut, ce qui pourrait corroborer cette hypothèse. D'autres ingrédients actifs en plus du glyphosate ont également été appliqués aux sites 2 et 3 dans les deux cultures en 2021 et 2022 et également au site 1 pour le soya en 2021. La combinaison d'HBG avec d'autres herbicides ne semble pas avoir eu d'effets notables sur la persistance du glyphosate dans les sols, en accord avec les résultats de Samsons-Brais *et al.* (2022). Malgré la saison hivernale, les conditions environnementales changeantes, les rotations des cultures et les applications d'HBG répétées et distinctes, les teneurs en glyphosate et en AMPA dans les sols n'ont pas augmenté après deux ans d'étude indiquant une pseudo-persistance de ces deux composés dans les sols. Les HBG ne sont pas seulement utilisés en milieu agricole où des cultures résistantes y sont cultivées. Par conséquent, il faut considérer cet enjeu dans sa globalité, car la diffusion du glyphosate et de l'AMPA dans l'environnement peut être significative (Scribner *et al.*, 2007 ; Glozier *et al.*, 2012 ; Battaglin *et al.*, 2014).

2.4.3 Maintenir de bons rendements en diminuant les quantités d'ingrédients actifs et les IRS/IRE

En ce qui concerne le maïs-grain, la littérature ne rapporte aucune différence de rendements entre des parcelles utilisant un HBG de façon unique ou répétée alors que l'impact de l'utilisation d'HBG et de d'autres types d'herbicides reste incertain (Dalley *et al.*, 2004 ; Craven *et al.*, 2021 ; Samson-Brais *et al.*, 2022 ; Smedbol *et al.*, 2020 ; Walter *et al.*, 2004). Dans notre étude, dans la culture de maïs-grain en 2021, les quantités d'ingrédients actifs et les IRS/IRE sont nettement plus bas pour les sites 1 et 4 comparativement aux sites 2 et 3, mais les rendements sont tous supérieurs aux rendements moyens régionaux (Tableau 2.1). De même, en 2022, les quantités d'ingrédients actifs et les IRS/IRE sont nettement plus bas pour les sites 1 et 4 comparativement aux sites 2 et 3, mais les rendements sont également tous supérieurs aux rendements moyens régionaux. Nous observons les mêmes constats dans la culture du soya en 2021 et 2022 (Tableau 2.3 et 2.4). Peu importe l'année et la culture, les rendements des sites ayant utilisés de plus grandes quantités d'ingrédients actifs et des IRS/IRE élevés ne sont pas significativement différents des autres sites. Ainsi, nos résultats suggèrent qu'il est possible d'obtenir de bons rendements avec des doses d'application d'ingrédients actifs réduites et de faibles IRS/IRE (Tableaux 2.1 à 2.4). Cependant, les sites qui ont

les indices de risque les plus bas sont ceux qui n'utilisent que du glyphosate, ce qui ouvre la problématique de résistances aux herbicides. Cette dernière représente une menace importante à la production agricole rentable, et elle continuera à évoluer, chaque fois qu'un seul herbicide sera exclusivement utilisé pour lutter contre les adventices (Damalas & Koutroubas, 2024), dans ce cas-ci, les HBG. Actuellement, au Québec, six mauvaises herbes résistantes au glyphosate ont été détectées depuis 2017 dû à son utilisation massive (Agri-Réseau, 2024). C'est d'ailleurs 31 % des cas de résistance aux herbicides qui impliquaient une résistance au glyphosate en 2023 au Québec (LEDP, 2024). Cette problématique force les producteurs agricoles à augmenter la quantité d'HBG utilisé, mais aussi de combiner ces derniers avec d'autres types d'herbicides avec des ingrédients actifs différents qui ont des IRS/IRE plus élevés (Duke & Powless, 2009 ; Heap & Duke, 2018). Les cultures génétiquement modifiées de maïs-grain et de soya sont les grandes cultures les plus cultivées au Québec (ISQ, 2023) avec des superficies cultivées autour de 300 000 hectares pour chacune des cultures (ISQ, 2023). En 2021, le glyphosate contribuait seulement à 3 % et 7 % aux indices de risque pour l'environnement et pour la santé, respectivement, sur l'ensemble des pesticides utilisés en milieu agricole (MELCCFP, 2023). Nos résultats ont montré que les rendements obtenus n'ont pas été influencé par les quantités d'ingrédient actifs utilisés. En considérant les ventes totales d'HBG qui ont atteint 2 100 tonnes en 2022 (53% des ventes agricoles) (MELCCFP, 2024) et les grandes superficies cultivées en maïs-grain et soya, nos résultats semblent donc indiquer que les ambitieux objectifs du PAD concernant la diminution des IRE et IRS et des ventes de pesticides passent autant par la diminution de l'usage des pesticides autres que les HBG, mais aussi par la baisse de l'utilisation des HBG eux-mêmes.

2.5 Conclusion

L'omniprésence du glyphosate et de l'AMPA dans notre environnement est largement documentée. D'ailleurs, la dépendance aux pesticides est toujours d'actualité dans l'agriculture québécoise, malgré la pression de plus en plus forte à diminuer son usage. Le glyphosate et son produit de dégradation, l'AMPA sont deux composés qui persistent dans les sols. Plusieurs études rapportent une persistance dans les sols agricoles de ces deux composés sur une année.

Par cette étude, nous avons montré que sur une période de deux ans, les teneurs en glyphosate et en AMPA sont demeurées similaires entre la première campagne d'échantillonnage de l'année 1 et

la dernière campagne d'échantillonnage de l'année 2. Donc, sur deux ans d'étude avec une rotation de culture (i.e. maïs-grain-soya ou soya-maïs-grain), une saison hivernale et des applications répétées d'HBG, nous avons observé une pseudo-persistence des teneurs en glyphosate et en AMPA dans le sol. Le deuxième objectif de l'étude concernait la faisabilité de l'atteinte de l'objectif 1 du PAD dans le contexte des quatre sites étudiés. Effectivement, cette étude a montré qu'il est possible d'obtenir de bons rendements avec l'utilisation de doses réduites d'ingrédients actifs et des herbicides avec des IRS/IRE bas. Le constat est aussi que cela a été possible en raison de l'utilisation seule d'HBG, ce qui pourrait en contrepartie avoir une incidence sur le développement d'une résistance au glyphosate des adventices visés.

Finalement, dans un but d'adoption de pratiques agricoles agroenvironnementales et dans un contexte d'utilisation massive d'HBG, cette étude montre le phénomène de la pseudo-persistence du glyphosate et de l'AMPA malgré des applications répétées dans les sols agricoles des sites étudiés. C'est un enjeu important pour les producteurs considérant que le produit de dégradation du glyphosate, l'AMPA, est phytotoxique même pour les cultures génétiquement modifiées et peut impacter l'activité microbienne affectant la disponibilité des nutriments. Les objectifs du PAD doivent prendre en compte l'état actuel des ventes de pesticides et également, l'enjeu des mauvaises herbes résistantes afin de clarifier les actions à prendre pour les atteindre et ainsi offrir de l'accompagnement approprié aux producteurs agricoles.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette étude avait pour but principal de mesurer les teneurs en glyphosate et en AMPA dans les sols du CÉROM et de trois entreprises agricoles de grandes cultures sur deux ans (i.e. 2021 et 2022) incluant une rotation des cultures (i.e. maïs-grain-soya ou soya-maïs-grain). Chaque site était soumis à des applications d'HBG suivant les pratiques phytosanitaires habituelles des producteurs.

Le chapitre 1 a permis d'évaluer si l'épandage de BSM contribue au rendement des cultures sans représenter une source supplémentaire significative de glyphosate, d'AMPA et d'ÉTM dans les sols agricoles. Les mesures obtenues des teneurs en glyphosate et en AMPA dans les sols a permis d'observer que l'épandage de BSM aux quatre sites étudiés n'a pas augmenté significativement les teneurs en glyphosate et en AMPA dans les sols. De plus, les analyses élémentaires du sol étudiées ont permis de montrer que l'épandage de BSM n'a pas augmenté significativement les concentrations des ÉTM dans les sols agricoles (Cu, Zn, Ni, Cd, Cr, Pb). Aussi, la prise des mesures de rendements de culture a permis de confirmer l'hypothèse selon laquelle l'utilisation de BSM, riches en N et en P, peut fournir des rendements compétitifs pour le maïs-grain et le soya. Nos résultats indiquent que les rendements étaient équivalents entre les parcelles traitées au BSM et les parcelles recevant une fertilisation équivalente via des engrais minéraux uniquement.

Le chapitre 2 portait sur la dynamique de glyphosate et de l'AMPA dans un contexte de réduction de l'utilisation des pesticides. Des teneurs en glyphosate similaires entre les trois différentes campagnes d'échantillonnage ont été observées, mais contrairement à ce qui était attendu, aucune augmentation significative des teneurs en AMPA au moment de la C2 n'a été observée malgré un temps de demi-vie plus grand que le glyphosate. D'ailleurs, dans cette étude, une pseudo-persistance du glyphosate et de l'AMPA dans le sol a été observée sur une période de deux ans. Cette étude a aussi montré qu'il est possible d'obtenir des rendements élevés avec des quantités d'ingrédients actifs faibles et des IRS/IRE bas.

Le premier chapitre permis d'analyser l'impact de l'utilisation des BSM comme fertilisant sur les teneurs en glyphosate et en AMPA dans les sols. En effet, les engrais minéraux sont un intrant important pour les cultures agricoles du Québec. L'application d'engrais azotés de synthèse produit

toutefois des émissions de N₂O, un GES avec un potentiel de réchauffement planétaire beaucoup plus élevé que celui du CO₂. Aussi, la production des engrais de synthèse, notamment d'engrais azotés, entraîne des émissions de GES considérables. L'utilisation de BSM peut donc être un exemple de valorisation des déchets bénéfiques pour les producteurs agricoles, la municipalité et l'environnement à de très faibles coûts pour les producteurs agricoles. Le deuxième chapitre a également permis d'analyser la persistance du glyphosate et de l'AMPA indépendamment de l'application de BSM. Cette étude présente une vue d'ensemble de l'utilisation du glyphosate et de l'AMPA dans les sols agricoles, dans un contexte où le gouvernement vise à réduire l'usage des pesticides et à diminuer les risques pour la santé et l'environnement."

Ce présent mémoire montre qu'il est possible de fertiliser en complémentarité avec des engrais minéraux les champs de grandes cultures et d'obtenir de bons rendements en grains sans apport supplémentaire de glyphosate et d'AMPA dans le sol. Le maintien de l'usage actuel des HBG n'est pas soutenable considérant les risques importants de ruissellement du glyphosate et d'AMPA dans notre environnement sachant que leur fréquence de détection est tout près de 100% (Giroux, 2022) et des cas de résistances des adventices au glyphosate de plus en plus répertoriés. Le PAD (2020-2030) du gouvernement québécois, avec ses cibles de réduction de 500 000 kg des ventes de pesticides de synthèse et de diminution de 40 % des IRS et IRE est donc une bonne occasion pour revoir l'usage des HBG et des pesticides en général en agriculture. Les connaissances générées dans ce mémoire sont pertinentes pour les nombreux acteurs du milieu agricole qui accompagnent les producteurs jour après jour. Une étude complémentaire portant sur d'autres types de MRF, ainsi qu'une investigation de la pseudo-persistance du glyphosate et de l'AMPA au Québec, sur un plus grand nombre de sites expérimentaux, seraient particulièrement utiles pour enrichir les résultats présentés dans ce mémoire. Il serait alors pertinent de déterminer les quantités de glyphosate et d'AMPA qui se dissipent dans l'environnement (i.e. cours d'eau) après l'application d'HBG au sol pour mieux comprendre cet enjeu environnemental. Cette persistance et cette diffusion des deux composés soulèvent des inquiétudes sur la santé et la durabilité des sols. Il est crucial de mieux comprendre les enjeux autour de l'usage des HBG et de développer des alternatives visant à réduire ses impacts, tout en préservant des rendements compétitifs.

ANNEXE A

2021 AGRICULTURAL MANAGEMENT CALENDAR

Site		CÉROM				La Présentation				Saint-Césaire					Saint-Robert		
Crop		Corn		Soy		Corn		Soy		Corn			Soy		Corn	Soy	
Cultivar		MZ3690DBR		Maris R2X		MZ3818		Cobra R2X		Pride 6012G2			Ezra		DK-4617	Pionner P09A53X	
Pre-seeding herbicide	Date	May 4		April 29		April 14		n.a.	April 29			n.a.	n.a.		n.a.		
	Product	WeatherMax		WeatherMax		WeatherMax			Crucial 540								
	Dose (L/ha)	3.3		3.3		2.5			1								
Post-seeding herbicide #1	Date	June 9				May 12		May 15		May 24			May 15		June 10		
	Product	WeatherMax	Weather Max	Extendimax	Weathe rMax	Integrity		Weather Max	Frontier	StoneWall 540	Destra IS	Lontrel XC	Fortran 540	Diligent	Pursuit	CreditXtreme	
	Dose (L/ha)	3	2.5	0.825	1.2	0.9		3.3	0.8	2.5	275 g/ha	167 g/ha	2.5	0.176	0.31	3	
Post-seeding herbicide #2	Date	n.a.				June 10		June 29		n.a.			June 21		n.a.		
	Product					WeatherMax		WeatherMax					Arrow-X-Act				
	Dose (L/ha)					2.5		2.2					1.125				
Fertilizer #1	Date	May 11				May 9		May 15		May 11			May 14		May 11		
	Formulation	27-0-0	0-46-0	0-46-0		7-25-3	32-0-0	21-0-0	7-25-3	25-0-0	6-24-6		6-24-6		19-19-0	20--8-24	
	Dose (kg/ha)	185	141	130		60 l/ha	125 l/ha	45 l/ha	30 l/ha	260	50 l/ha		50 l/ha		188 l/ha	248	
Fertilizer #2	Date	June 7		n.a.		June 2		n.a.		June 28			n.a.		June 23		
	Formulation	46-0-0				46-0-0				32-0-0					32-0-0		
	Dose (kg/ha)	125				55				150*					233*		
Biosolids	Date	May 11				May 4		May 8		May 13							
	Dose (ton/ha)	1				2.02		3.78		2.1		6.3					
Sampling date	C1	May 11				April 27		April 28		April 29							
	C2	July 27				July 15		July 19		July 23							
	C3	October 1				October 7		October 12		October 8							

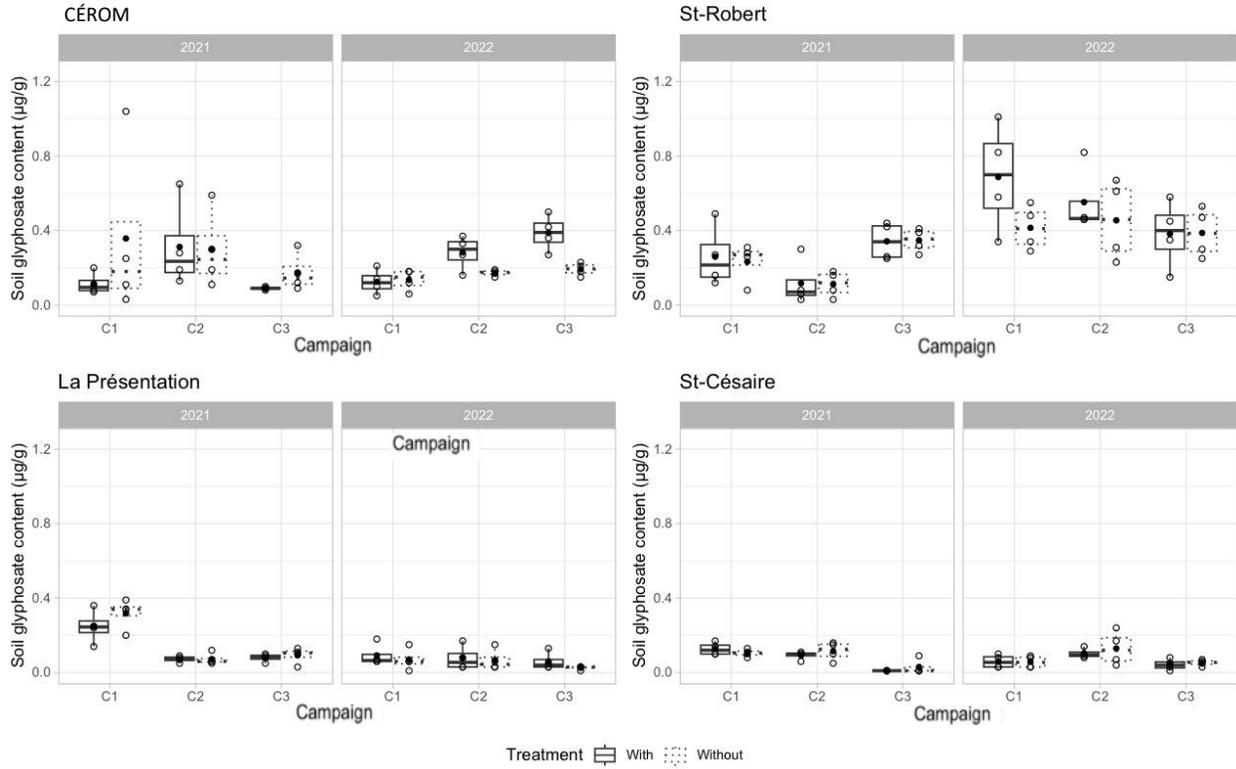
ANNEXE B

2022 AGRICULTURAL MANAGEMENT CALENDAR

Site		CÉROM		La Présentation				St-Césaire						St-Robert	
Crop		Corn	Soy	Corn		Soy		Corn			Soy			Corn	Soy
Cultivar		MZ3505DBR	P12T94E	MZ3117		Kytes		3490VT2P			Hana			PC3575VT2	Pionner P09A53X
Pre-seeding herbicide	Date	n.a.		n.a.				n.a.						n.a.	
	Product														
	Dose (L/ha)														
Post-seeding herbicide #1	Date	June 14		May 7	May 12	May 11		May 25			May 18			June 20	
	Product	Factor 540	Roundup Transorb	Weather Max	Integrity	Weather Max	Frontier	Engenia	StoneWall 540	Destra IS	StoneWall 540	Boundary	Broadstrike	CreditXtreme	
	Dose (L/ha)	3	2.3	2.4	0.9	3.3	0.8	0.74	2.5	275 g/ha	2.5	2.5	90 g/ha	3	
Post-seeding herbicide	Date	n.a.		June 20		June 20		n.a.						n.a.	
	Product			WeatherMax		Enlist Duo									
	Dose (L/ha)			2.7		4.34									
Fertilizer #1	Date	May 12	June 4	May 7			n.a.		May 12		May 14		May 11		n.a.
	Formulation	18-18-04	0-46-0	7-25-3	32-0-0	21-0-0			25-0-0	6-24-6	6-24-6		19-19-0	20--8-24	
	Dose (kg/ha)	270	20	60 l/ha	125 l/ha	45 l/ha			190	50 l/ha	50 l/ha		188 l/ha	248	
Fertilizer #2	Date	June 3	n.a.	June 3			n.a.		June 21		n.a.		June 23		n.a.
	Formulation	46-0-0		46-0-0					32-0-0				32-0-0		
	Dose (kg/ha)	260		55					204*				233*		
Biosolids	Date	May 11		May 6				May 12						May 25	
	Dose (ton/ha)	6.6	3.5	2.04				3.3			3.5			5.8	
Sampling date	C1	May 3		April 28				May 5						May 25	
	C2	July 20		July 18				July 15						July 14	
	C3	October 12		October 4				October 11			October 5			October 4	

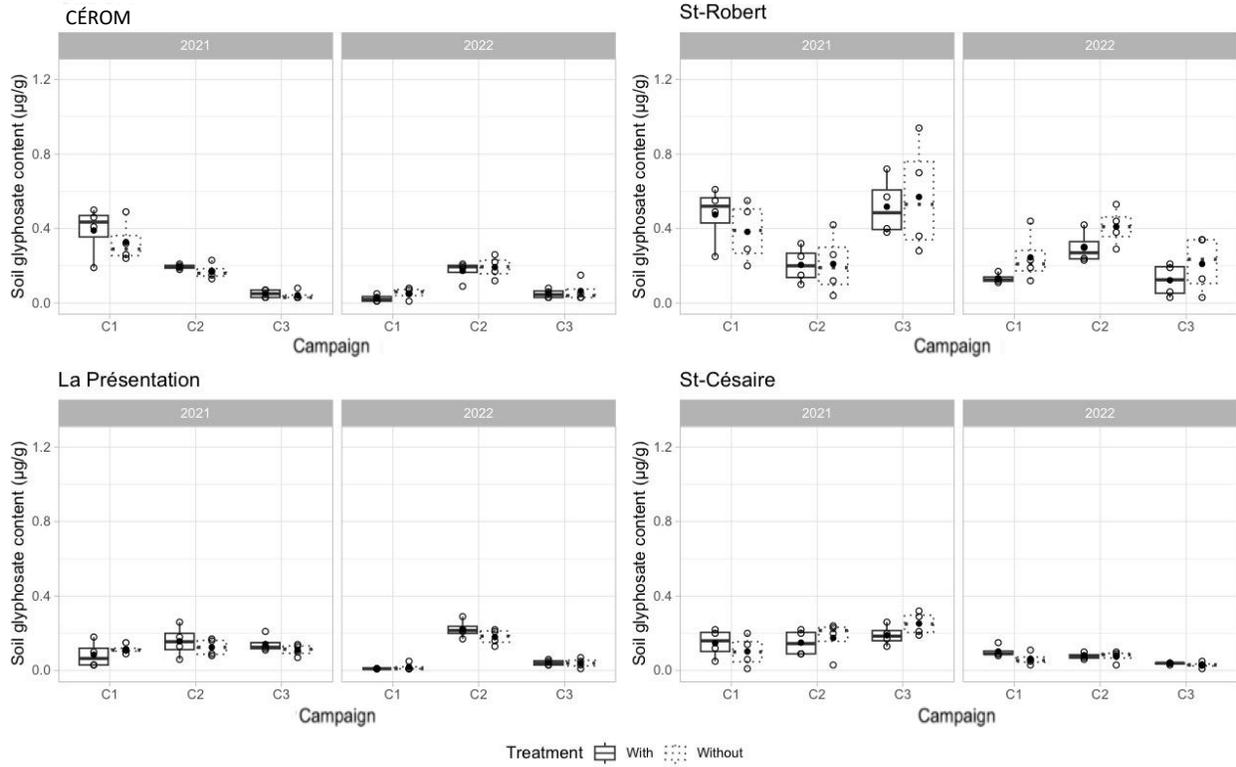
ANNEXE C

SOIL GLYPHOSATE CONTENT ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) IN CORN FIELDS WITH AND WITHOUT MBS MEASURED DURING EACH SAMPLING CAMPAIGN IN 2021 AND 2022 AT CÉROM, ST-ROBERT, LA PRÉSENTATION AND ST-CÉSAIRE



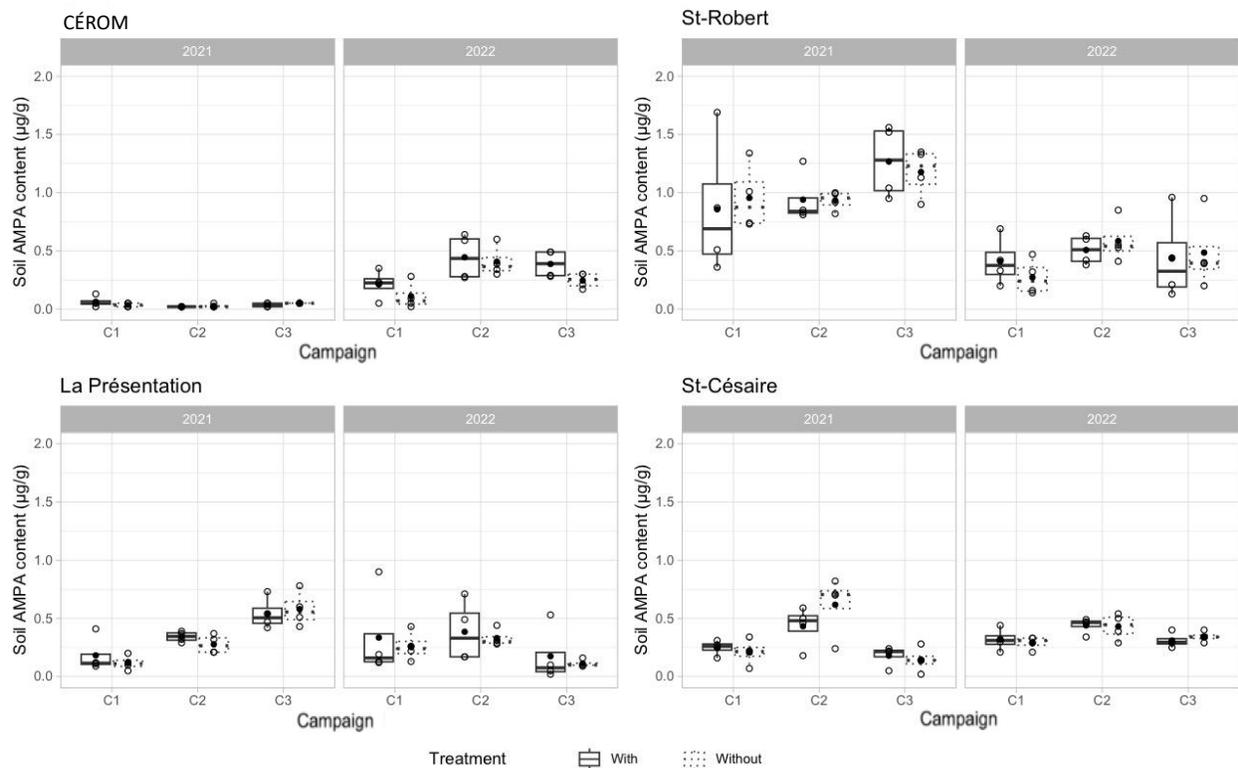
ANNEXE D

SOIL GLYPHOSATE CONTENT ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) IN SOYBEAN FIELDS WITH OR WITHOUT MBS MEASURED DURING EACH SAMPLING CAMPAIGN IN 2021 AND 2022 AT CÉROM, ST-ROBERT, LA PRÉSENTATION AND ST-CÉSAIRE.



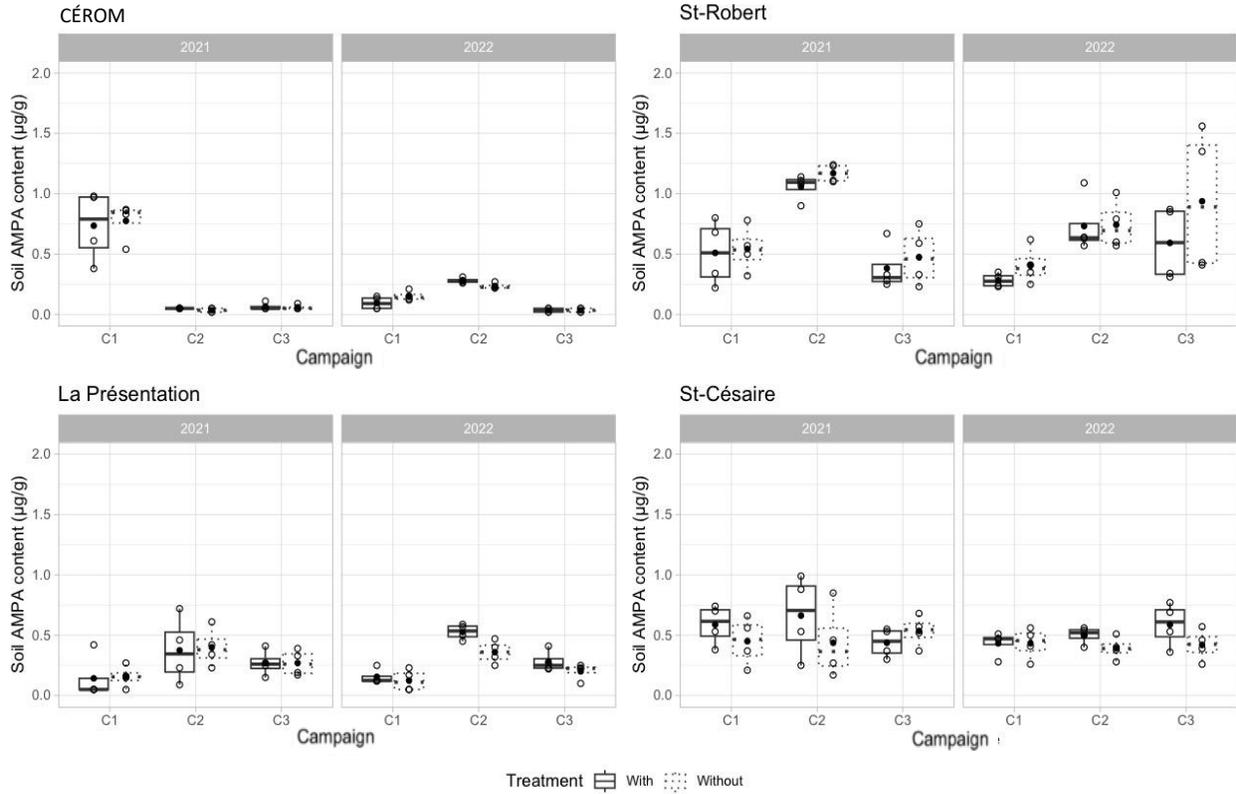
ANNEXE E

SOIL AMPA CONTENT ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) IN CORN FIELDS WITH OR WITHOUT MBS MEASURED DURING EACH SAMPLING CAMPAIGN IN 2021 AND 2022 AT CÉROM, ST-ROBERT, LA PRÉSENTATION AND ST-CÉSAIRE.



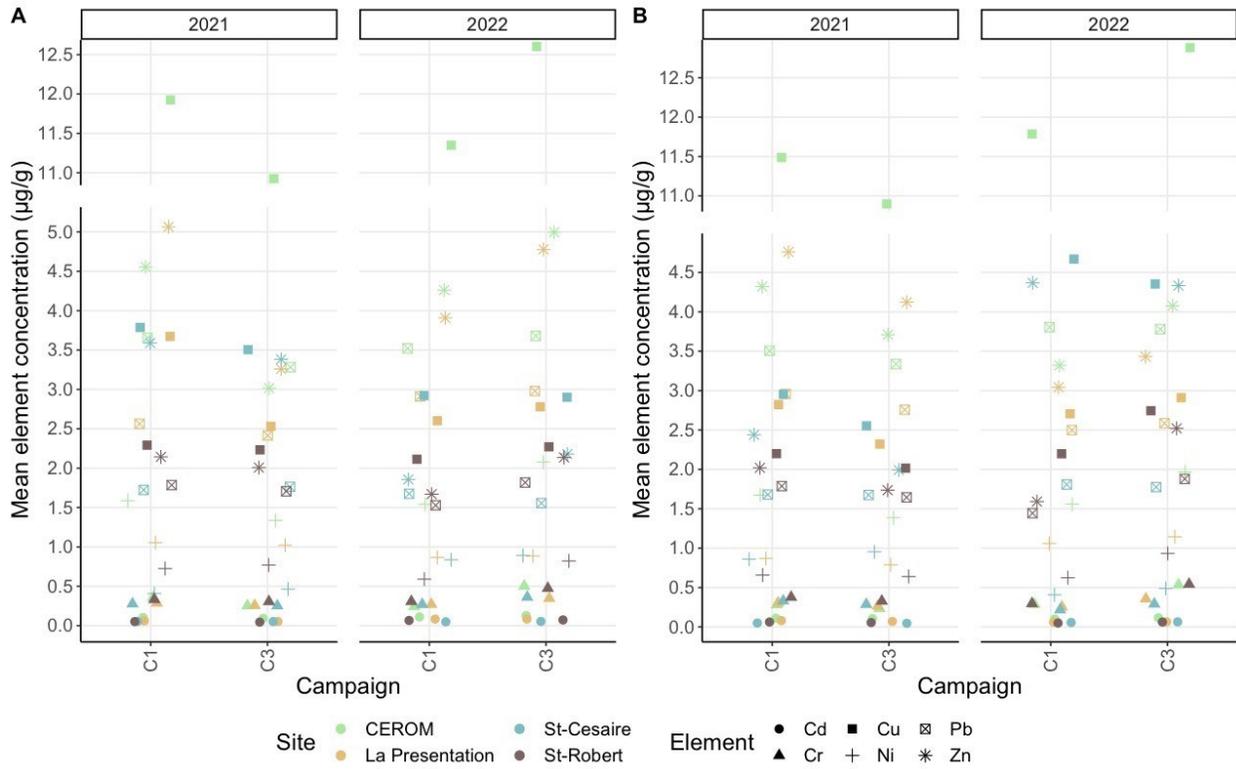
ANNEXE F

SOIL AMPA CONTENT ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) IN SOYBEAN FIELDS WITH OR WITHOUT MBS MEASURED DURING EACH SAMPLING CAMPAIGN IN 2021 AND 2022 AT CÉROM, ST-ROBERT, LA PRÉSENTATION AND ST-CÉSAIRE.



ANNEXE G

SOIL ELEMENTARY CONTENT ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) IN (A) CORN AND (B) SOYBEAN FIELDS.



ANNEXE H

TENEURS EN GLYPHOSATE ET EN AMPA DU SOL ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) MESURÉES À TOUS LES SITES DANS LES CHAMPS A ET B EN 2021 ET 2022.

A	Sites	2021 ^a		2022 ^a	
		Glyphosate	AMPA	Glyphosate	AMPA
	1	0.28 ± 0.28	0.04 ± 0.02	0.10 ± 0.08	0.14 ± 0.09
	2	0.16 ± 0.13	0.33 ± 0.22	0.08 ± 0.08	0.23 ± 0.13
	3	0.08 ± 0.05	0.32 ± 0.27	0.06 ± 0.03	0.42 ± 0.11
	4	0.23 ± 0.12	1.02 ± 0.22	0.29 ± 0.15	0.70 ± 0.41

B	Sites	2021 ^a		2022 ^a	
		Glyphosate	AMPA	Glyphosate	AMPA
	1	0.18 ± 0.14	0.29 ± 0.37	0.17 ± 0.04	0.25 ± 0.16
	2	0.12 ± 0.03	0.28 ± 0.15	0.05 ± 0.05	0.23 ± 0.12
	3	0.18 ± 0.10	0.47 ± 0.21	0.08 ± 0.06	0.35 ± 0.09
	4	0.39 ± 0.25	0.73 ± 0.37	0.42 ± 0.15	0.45 ± 0.25

^a, Les valeurs sont présentées sous forme de moyenne ± SD.

BIBLIOGRAPHIE

- Alexa, E., Bragea, M., Sumalan, R., Negrea, M., & Lazureanu, A. (2009). Degradation of 14C-glyphosate in compost amended soils. *Communications in agricultural and applied biological sciences*, 74(1), 197-204.
- Al-Rajab, A. J., & Schiavon, M. (2010). Degradation of 14C-glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in three agricultural soils. *Journal of Environmental Sciences*, 22(9), 1374-1380. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60264-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60264-3)
- Andréa, M. M. d., Peres, T. B., Luchini, L. C., Bazarin, S., Papini, S., Matallo, M. B. & Savoy, V. L. T. (2003). Influence of repeated applications of glyphosate on its persistence and soil bioactivity. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 38, 1329–1335. <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2003001100012>
- Aparicio, V. C., De Gerónimo, E., Marino, D., Primost, J., Carriquiriborde, P., & Costa, J. L. (2013). Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. *Chemosphere*, 93(9), 1866–1873. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.041>
- Banks, M. L., Kennedy, A. C., Kremer, R. J. & Eivazi, F. (2014). Soil microbial community response to surfactants and herbicides in two soils. *Applied Soil Ecology*, 74, 12-20. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2013.08.018>
- Bates, D., Maechler, M., Bolker, B. & Walker, S. (2015). Fitting Linear Mixed-Effects Models Using lme4. *Journal of Statistical Software*, 67(1), 1-48. <https://doi:10.18637/jss.v067.i01>
- Battaglin, W. A., Meyer, M. T., Kuivila, K. M. & Dietze, J. E. (2014). Glyphosate and Its Degradation Product AMPA Occur Frequently and Widely in U.S. Soils, Surface Water, Groundwater, and Precipitation. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association*, 50(2), 275-290. <https://doi.org/10.1111/jawr.12159>
- Beecraft, L., & Rooney, R. (2021). Bioconcentration of glyphosate in wetland biofilms. *Science of The Total Environment*, 756, 143993. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143993>
- Benbrook, C. M. (2016). Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. *Environmental Sciences Europe: Bridging Science and Regulation at the Regional and European Level*, 28(1), 1-15. <https://doi.org/10.1186/s12302-016-0070-0>
- Bento, C. P. M., van der Hoeven, S., Yang, X., Riksen, M. M. J. P. M., Mol, H. G. J., Ritsema, C. J. & Geissen, V. (2019). Dynamics of glyphosate and AMPA in the soil surface layer of glyphosate-resistant crop cultivations in the loess Pampas of Argentina. *Environmental Pollution*, 244, 323-331. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.046>

- Bento, C. P. M., Yang, X., Gort, G., Xue, S., van Dam, R., Zomer, P., Mol, H. G. J., Ritsema, C. J., & Geissen, V. (2016). Persistence of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in loess soil under different combinations of temperature, soil moisture and light/darkness. *Science of the Total Environment*, 572, 301–311. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.215>
- Bento, C. P. M., Goossens, D., Rezaei, M., Riksen, M., Mol, H. G. J., Ritsema, C. J., & Geissen, V. (2017). Glyphosate and AMPA distribution in wind-eroded sediment derived from loess soil. *Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)*, 220(Pt B), 1079-1089. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.033>
- Bergström, L., Börjesson, E., & Stenström, J. (2011). Laboratory and lysimeter studies of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a sand and a clay soil. *Journal of environmental quality*, 40(1), 98–108. <https://doi.org/10.2134/jeq2010.0179>
- Borggaard, O. K., & Gimsing, A. L. (2008). Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. *Pest Management Science*, 64(4), 441-456. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ps.1512>
- Botta, F., Lavison, G., Couturier, G., Alliot, F., Moreau-Guigon, E., Fauchon, N., Guery, B., Chevreuil, M. & Blanchoud, H. (2009). Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage systems. *Chemosphere*, 77(1), 133-139. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.05.008>
- Brown, S., Beecher, N. & Carpenter, A. (2010). Calculator Tool for Determining Greenhouse Gas Emissions for Biosolids Processing and End Use. *Environmental Science & Technology*, 44(24), 9509-9515. <https://doi.org/10.1021/es101210k>
- Brown, S., Ippolito, J. A., Hundal, L. S., & Basta, N. T. (2020). Municipal biosolids — A resource for sustainable communities. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 14, 56-62. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.coesh.2020.02.007>
- Carles, L., Gardon, H., Joseph, L., Sanchís, J., Farré, M., & Artigas, J. (2019). Meta-analysis of glyphosate contamination in surface waters and dissipation by biofilms. *Environment International*, 124, 284-293. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.064>
- Carretta, L., Masin, R. & Zanin, G. (2022). Review of studies analysing glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) occurrence in groundwater. *Environmental Reviews*, 30(1), 88-109. <https://doi.org/10.1139/er-2020-0106>
- Chai, R., Ye, X., Ma, C., Wang, Q., Tu, R., Zhang, L., & Gao, H. (2019). Greenhouse gas emissions from synthetic nitrogen manufacture and fertilization for main upland crops in China. *Carbon Balance and Management*, 14(1), 20. <https://doi.org/10.1186/s13021-019-0133-9>
- Chang, F.-C., Simcik, M. F., & Capel, P. D. (2011). Occurrence and Fate of the Herbicide Glyphosate and Its Degradate Aminomethylphosphonic Acid in the Atmosphere.

Environmental Toxicology and Chemistry /SETAC, 30, 548–55.
<https://doi.org/10.1002/etc.431>

- Chataut, G., Bhatta, B., Joshi, D., Subedi, K., & Kafle, K. (2023). Greenhouse gases emission from agricultural soil: A review. *Journal of Agriculture and Food Research*, 11, 100533. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jafr.2023.100533>
- Cheah, U. B., Kirkwood, R. C., & Lum, K. Y. (1998). Degradation of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(3), 1217-1223. <https://doi.org/10.1021/jf970579t>
- Craven, M., Mokoena, P. T., Morey, L., & Saayman-Du Toit, A. E. (2021). Effect of glyphosate application time on yield parameters of South African glyphosate-resistant maize cultivars. *South African Journal of Science*, 117(7/8). <https://doi.org/10.17159/sajs.2021/8045>
- Crecchio, C., Curci, M., Mininni, R., Ricciuti, P., & Ruggiero, P. (2001). Short-term effects of municipal solid waste compost amendments on soil carbon and nitrogen content, some enzyme activities and genetic diversity. *Biology and Fertility of Soils*, 34, 311-318. <https://doi.org/10.1007/s003740100413>
- Cuhra, M., Bøhn, T. & Cuhra, P. (2016). Glyphosate: Too Much of a Good Thing? [Review]. *Frontiers in Environmental Science*, 4. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2016.00028>
- Dalley, C. D., Kells, J. J., & Renner, K. A. (2004). Effect of Glyphosate Application Timing and Row Spacing on Weed Growth in Corn (*Zea mays*) and Soybean (*Glycine max*). *Weed Technology*, 18(1), 177-182. <https://doi.org/10.1614/02-150B>
- Damalas, C. A., & Koutroubas, S. D. (2024). Herbicide resistance evolution, fitness cost, and the fear of the superweeds. *Plant Science*, 339. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2023.111934>
- Depoorter, E., Bull, M. J., Peeters, C., Coenye, T., Vandamme, P. & Mahenthiralingam, E. (2016). Burkholderia: an update on taxonomy and biotechnological potential as antibiotic producers. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 100(12), 5215-5229. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7520-x>
- Duke, S. O. (2011). Comparing Conventional and Biotechnology-Based Pest Management. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(11), 5793-5798. <https://doi.org/10.1021/jf200961r>
- Duke, S. O. & Powles, S. B. (2008). Glyphosate: a once-in-a-century herbicide. *Pest Management Science*, 64(4), 319-325. <https://doi.org/10.1002/ps.1518>
- Duke, S.O. & Powles, S.B. (2009) Glyphosate-Resistant Crops and Weeds: Now and in the Future. *AgBioForum*, 12, 346-357.

- EFSA (European Food Safety Authority). (2015). Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance glyphosate. *EFSA Journal*, 13(11), 4302. <https://doi.org/https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.4302>
- Erban, T., Stehlik, M., Sopko, B., Markovic, M., Seifrtova, M., Halesova, T., & Kovaricek, P. (2018). The different behaviors of glyphosate and AMPA in compost-amended soil. *Chemosphere*, 207, 78-83. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.004>
- Ferrante, M., Rapisarda, P., Grasso, A., Favara, C., & Oliveri Conti, G. (2023). Glyphosate and environmental toxicity with “One Health” approach, a review. *Environmental Research*, 235. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116678>
- Getenga, Z. M., & Kengara, F. O. (2004). Mineralization of Glyphosate in Compost-Amended Soil Under Controlled Conditions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 72(2), 266-275. <https://doi.org/10.1007/s00128-003-9004-9>
- Ghanem, A., Bados, P., Estaun, A. R., de Alencastro, L. F., Taibi, S., Einhorn, J. & Mougin, C. (2007). Concentrations and specific loads of glyphosate, diuron, atrazine, nonylphenol and metabolites thereof in French urban sewage sludge. *Chemosphere*, 69(9), 1368-1373. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.022>
- Giard, F., Lucotte, M., Moingt, M., & Gaspar, A. (2022). Glyphosate and aminomethylphosphonic (AMPA) contents in Brazilian field crops soils. *Agronomy Science and Biotechnology*, 8, 1-18. <https://doi.org/10.33158/ASB.r155.v8.2022>
- Gillezeau, C., van Gerwen, M., Shaffer, R. M., Rana, I., Zhang, L., Sheppard, L. & Taioli, E. (2019). *The evidence of human exposure to glyphosate: a review Environmental Health*, 18, 1-14. <https://doi.org/10.1186/s12940-018-0435-5>
- Giroux, I. (2019). Présence de pesticides dans l’eau au Québec : Portrait et tendances dans les zones de maïs et de soya – 2015 à 2017, Québec, Ministère de l’Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 64 p.
- Giroux, I. (2022). Présence de pesticides dans l’eau au Québec : Portrait et tendances dans les zones de maïs et de soya – 2018 à 2020, Québec, Ministère de l’Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 71 p.
- Glozier, N. E., Struger, J., Cessna, A. J., Gledhill, M., Rondeau, M., Ernst, W. R., Sekela, M. A., Cagampan, S. J., Sverko, E., Murphy, C., Murray, J. L. & Donald, D. B. (2012). Occurrence of glyphosate and acidic herbicides in select urban rivers and streams in Canada, 2007. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(3), 821-834. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0600-7>
- Gomes, M. P., Smedbol, E., Chalifour, A., Juneau, P., Henault-Ethier, L., Lepage, L., Lucotte, M. & Labrecque, M. (2014). Alteration of plant physiology by glyphosate and its by-product aminomethylphosphonic acid: An overview. *Journal of Experimental Botany*, 65(17), 4691-4703. <https://doi.org/10.1093/jxb/eru269>

- Gorse, I. & Rivard, L. (2011). Bilan des ventes de pesticides au Québec pour l'année 2008. Québec, Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs.
- Grandcoin, A., Piel, S. p. & Baurès, E. (2017). AminoMethylPhosphonic acid (AMPA) in natural waters: Its sources, behavior and environmental fate. *Water Research*, 117, 187-197. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.055>
- Heap, I., & Duke, S. O. (2018). Overview of glyphosate-resistant weeds worldwide. *Pest management science*, 74(5), 1040–1049. <https://doi.org/10.1002/ps.4760>
- Hébert, M. (2015). Guide sur le recyclage des matières résiduelles fertilisantes : Critères de référence et normes réglementaires – Édition 2015. Québec. ISBN- 978-2-550-72954-9.
- Helander, M., Saloniemi, I., & Saikkonen, K. (2012). Glyphosate in northern ecosystems. *Trends in plant science*, 17(10), 569–574. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2012.05.008>
- Imfeld, G., Lefrancq, M., Maillard, E., & Payraudeau, S. (2013). Transport and attenuation of dissolved glyphosate and AMPA in a stormwater wetland. *Chemosphere*, 90(4), 1333–1339. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.054>
- IPCC. (2022) *Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, M. Tignor, E.S. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, M. Craig, S. Langsdorf, S. Löschke, V. Möller, A. Okem, B. Rama (eds.)]. Cambridge University Press. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA.
- ISQ. (2023). Superficie des grandes cultures, rendement à l'hectare et production, Montérégie, 2007–2022. Institut de la Statistique du Québec, Gouvernement du Québec. https://statistique.quebec.ca/fr/produit/tableau/superficie-des-grandes-cultures-rendement-a-l-hectare-et-production-par-regroupement-de-regions-administratives#tri_cult=37
- Jaworska, J., Van Genderen-Takken, H., Hanstveit, A., van de Plassche, E. & Feijtel, T. (2002). Environmental risk assessment of phosphonates, used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands. *Chemosphere*, 47(6), 655-665. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00328-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00328-9)
- Karanasios, E., Karasali, H., Marousopoulou, A., Akrivou, A., & Markellou, E. (2018). Monitoring of glyphosate and AMPA in soil samples from two olive cultivation areas in Greece: aspects related to spray operators activities. *Environmental monitoring and assessment*, 190(6), 361. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6728-x>
- Khiari, L. (2014). *Échantillonnage conventionnel des sols agricoles au Québec – De la planification à l'envoi au laboratoire*. Québec. CRAAQ. https://www.craaq.qc.ca/Publications-du-CRAAQ/echantillonnage-conventionnel-des-sols-agricoles-au-quebec-%E2%80%93-de-la-planification-a-l-envoi-au-laboratoire/p/PSOL0102-PDF#tab_tab3

- Kjaer, J., Olsen, P., Ullum, M., & Grant, R. (2005). Leaching of glyphosate and aminomethylphosphonic acid from Danish agricultural field sites. *Journal of environmental quality*, 34(2), 608–620. <https://doi.org/10.2134/jeq2005.0608>
- Kolpin, D. W., Thurman, E. M., Lee, E. A., Meyer, M. T., Furlong, E. T. & Glassmeyer, S. T. (2006). Urban contributions of glyphosate and its degradate AMPA to streams in the United States. *Science of The Total Environment*, 354(2-3), 191-197. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.028>
- Krueger, M., Schrödl, W., Neuhaus, J., & Shehata, A. (2013). Field Investigations of Glyphosate in Urine of Danish Dairy Cows. *Journal of Environmental and Analytical Toxicology*, Volume 3, 1-7. <https://doi.org/10.4172/2161-0525.1000186>
- Landry, D., Dousset, S., Fournier, J. C., & Andreux, F. (2005). Leaching of glyphosate and AMPA under two soil management practices in Burgundy vineyards (Vosne-Romanée, 21-France). *Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)*, 138(2), 191–200. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.04.007>
- Lane, M., Lorenz, N., Saxena, J., Ramsier, C. & Dick, R. P. (2012). The effect of glyphosate on soil microbial activity, microbial community structure, and soil potassium. *Pedobiologia - International Journal of Soil Biology*, 55(6), 335-342. <https://doi.org/10.1016/j.pedobi.2012.08.001>
- LEDP. (2024). Bulletin d'information : Résistance des mauvaises herbes aux herbicides - Résultats 2023. Agri-Réseau. https://www.agrireseau.net/rap/documents/112791/malherbologie-bulletin-d_information-no-2-resistance-des-mauvaises-herbes-aux-herbicides-resultats-2023
- Lewis, K. A., Tzilivakis, J., Warner, D. J. & Green, A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(4), 1050-1064. <https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242>
- Lupi, L., Bedmar, F., Puricelli, M., Marino, D., Aparicio, V. C., Wunderlin, D., & Miglioranza, K. S. B. (2019). Glyphosate runoff and its occurrence in rainwater and subsurface soil in the nearby area of agricultural fields in Argentina. *Chemosphere*, 225, 906-914. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.090>
- Maccario, S., Lucotte, M., Moingt, M., Samson-Brais, É., Smedbol, É. & Labrecque, M. (2022). Impact of Soil Characteristics and Weed Management Practices on Glyphosate and AMPA Persistence in Field Crops Soils from the St. Lawrence Lowlands (Quebec, Canada). *Agronomy*, 12(5), 992. <https://www.mdpi.com/2073-4395/12/5/992>
- Mamy, L., Barriuso, E., & Gabrielle, B. (2005). Environmental fate of herbicides trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione compared with that of glyphosate, a substitute broad spectrum herbicide for different glyphosate-resistant crops. *Pest management science*, 61(9), 905–916. <https://doi.org/10.1002/ps.1108>

- MAPAQ. (2020). Agir, pour une agriculture durable – Plan 2020-2030. https://cdn-contenu.quebec.ca/cdn-contenu/adm/min/agriculture-pecheries-alimentation/publications-adm/dossier/plan_agriculture_durable/PL_agriculture_durable_MAPAQ.pdf
- Maqueda, C., Undabeytia, T., Villaverde, J., & Morillo, E. (2017). Behaviour of glyphosate in a reservoir and the surrounding agricultural soils. *Science of the Total Environment*, 593-594, 787–795. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.202>
- Marcela, M. Y., Wanderley, J. de M., & Valéria, P. de M. (2020). Trace elements in soil, plant and grain of corn plants cultivated in latosols after sixteen years with application of sewage sludge. *Engenharia Sanitaria E Ambiental*, 25(2), 371–379. <https://doi.org/10.1590/s1413-41522020150124>
- Martins-Gomes, C., Silva, T. L., Andreani, T., & Silva, A. M. (2022). Glyphosate vs. Glyphosate-Based Herbicides Exposure: A Review on Their Toxicity. *Journal of Xenobiotics*, 12(1), 21-40. <https://doi.org/10.3390/jox12010003>
- May, B. H., Nijs, H. & Godecharles, V. (1986). Phosphonates-Multifunctional ingredients for laundry detergents. *Chimica Oggi-chemistry Today*, 39-45.
- McGrath, J. W., Ternan, N. G. & Quinn, J. P. (1997). Utilization of organophosphonates by environmental micro-organisms. *Letters in Applied Microbiology*, 24(1), 69-73. <https://doi.org/10.1046/j.1472-765X.1997.00350.x>
- MELCCFP. (2024). Bilan des ventes de pesticides au Québec. <https://cdn-contenu.quebec.ca/cdn-contenu/adm/min/environnement/pesticides/bilan-ventes-pesticides-quebec.pdf>
- MELCCFP. (2022). *Données du Réseau de surveillance du climat du Québec*, Direction de la qualité de l'air et du climat, Québec.
- Mocak, J., Bond, A. M., Mitchell, S., & Scollary, G. (1997). A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques (technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 69, 297–328. <https://doi.org/10.1351/pac199769020297>
- Monquero, P., Christoffoleti, P., Osuna, M., & Prado, R. (2004). Absorção, translocação e metabolismo do glyphosate por plantas tolerantes e suscetíveis a este herbicida. *Planta Daninha*, 22. <https://doi.org/10.1590/S0100-83582004000300015>
- Muskus, A. M., Krauss, M., Miltner, A., Hamer, U. & Nowak, K. M. (2019, Mar 25). Effect of temperature, pH and total organic carbon variations on microbial turnover of (13)C(3)(15)N-glyphosate in agricultural soil. *Science of the Total Environment*, 658, 697-707. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.195>
- Nakagawa, S., Johnson, P. C. D., & Schielzeth, H. (2017). The coefficient of determination R² and intra-class correlation coefficient from generalized linear mixed-effects models revisited and expanded. *Journal of The Royal Society Interface*, 14(134), 20170213.

- Newman, M. M., Hoilett, N., Lorenz, N., Dick, R. P., Liles, M. R., Ramsier, C. & Kloepper, J. W. (2016, Feb 1). Glyphosate effects on soil rhizosphere-associated bacterial communities. *Science of the Total Environment*, 543(Pt A), 155-160. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.008>
- Niemann, L., Sieke, C., Pfeil, R., & Solecki, R. (2015). A critical review of glyphosate findings in human urine samples and comparison with the exposure of operators and consumers. *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit*, 10(1), 3-12. <https://doi.org/10.1007/s00003-014-0927-3>
- Norgaard, T., Moldrup, P., Ferré, T. P. A., Olsen, P., Rosenbom, A. E. & de Jonge, L. W. (2014). Leaching of Glyphosate and Aminomethylphosphonic Acid from an Agricultural Field over a Twelve-Year Period. *Vadose Zone Journal*, 13(10), vzj2014.2005.0054. <https://doi.org/https://doi.org/10.2136/vzj2014.05.0054>
- Nowack, B. (2003). Environmental chemistry of phosphonates. *Water Research*, 37(11), 2533-2546. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00079-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00079-4)
- Okada, E., Costa, J. L. & Bedmar, F. (2016). Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. *Geoderma*, 263, 78-85. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.09.009>
- Parent, L.E. & Gagné, G., éditeurs scientifiques (2010). Guide de référence en fertilisation, 2e édition. Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec, Québec.
- Peillex, C., & Pelletier, M. (2020). The impact and toxicity of glyphosate and glyphosate-based herbicides on health and immunity. *Journal of immunotoxicology*, 17(1), 163-174. <https://doi.org/10.1080/1547691X.2020.1804492>
- Pelosi, C., Bertrand, C., Bretagnolle, V., Coeurdassier, M., Delhomme, O., Deschamps, M., Gaba, S., Millet, M., Néliu, S., & Fritsch, C. (2022). Glyphosate, AMPA and glufosinate in soils and earthworms in a French arable landscape. *Chemosphere*, 301, 134672. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134672>
- Pepper, I. L., Zerzghi, H., Brooks, J. P. & Gerba, C. P. (2008). Sustainability of Land Application of Class B Biosolids. *Journal of Environmental Quality*, 37(S5), S-58-S-67. <https://doi.org/https://doi.org/10.2134/jeq2007.0321>
- Perron, V. & Hébert, M. (2007). Caractérisation des boues d'épuration municipales, Partie II : Éléments Traces Métalliques, *Vecteur environnement*, 42-46. https://www.environnement.gouv.qc.ca/matieres/articles/caract_boues2.pdf
- Perron, V. & Hébert, M. (2008). Valorisation agricole de biosolides municipaux à Ville de Saguenay : impact à moyen terme sur le contenu des sols récepteurs, *Agro-solutions*, 19(1), 15-24. https://menv.gouv.qc.ca/matieres/articles/Agrosolutions_vol19_no1_Perron.pdf
- Pribyl, D. W. (2010). A critical review of the conventional SOC to SOM conversion factor. *Geoderma*, 156(3-4), 75-83. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.02.003>

- Primost, J. E., Marino, D. J. G., Aparicio, V. C., Costa, J. L., & Carriquiriborde, P. (2017). Glyphosate and AMPA, "pseudo-persistent" pollutants under real-world agricultural management practices in the Mesopotamic Pampas agroecosystem, Argentina. *Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)*, 229, 771-779. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.006>
- Quinn, J. P., Kulakova, A. N., Cooley, N. A., & McGrath, J. W. (2007). New ways to break an old bond: the bacterial carbon-phosphorus hydrolases and their role in biogeochemical phosphorus cycling. *Environmental microbiology*, 9(10), 2392–2400. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2007.01397.x>
- R Core Team (2022). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org/>.
- Rampazzo Todorovic, G., Rampazzo, N., Mentler, A., Blum, W. E., Eder, A., & Strauss, P. (2014). Influence of soil tillage and erosion on the dispersion of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in agricultural soils. *International Agrophysics*, 28(1), 93-100. <https://doi.org/10.2478/intag-2013-0031>
- Recyc-Québec (2023). Bilan 2021 de la gestion des matières résiduelles au Québec. <https://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/blog/actualite/recyc-quebec-diffuse-les-resultats-du-bilan-2021-de-la-gestion-des-matieres-residuelles-au-quebec-bilan-gmr/>
- Rendon-von Osten, J., & Dzul-Caamal, R. (2017). Glyphosate Residues in Groundwater, Drinking Water and Urine of Subsistence Farmers from Intensive Agriculture Localities: A Survey in Hopelchén, Campeche, Mexico. *International journal of environmental research and public health*, 14(6), 595. <https://doi.org/10.3390/ijerph14060595>
- Ryan, R. P., Monchy, S., Cardinale, M., Taghavi, S., Crossman, L., Avison, M. B., Berg, G., van der Lelie, D. et Dow, J. M. (2009). The versatility and adaptation of bacteria from the genus *Stenotrophomonas*. *Nature Reviews Microbiology*, 7(7), 514-525. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2163>
- Samson-Brais, É., Lucotte, M., Moingt, M., Tremblay, G., & Paquet, S. (2022). Glyphosate and aminomethylphosphonic acid contents in field crops soils under various weed management practices. *Agrosystems, Geosciences & Environment*, 5(3), e20273. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/agg2.20273>
- Scott, A., Murray, R., Tien, Y.-C. & Topp, E. (2022). Contamination of hay and haylage with enteric bacteria and selected antibiotic resistance genes following fertilization with dairy manure or biosolids. *Canadian Journal of Microbiology*, 68(4), 249-257. <https://doi.org/10.1139/cjm-2021-0326>
- Scribner, E.A. Battaglin, W.A., Gilliom, R.J. & Meyer, M.T. Concentrations of Glyphosate, Its Degradation Product, Aminomethylphosphonic Acid, and Glufosinate in Ground- and Surface-Water, Rainfall, and Soil Samples Collected in the United States, 2001–2006; U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2007–5122; 111p. <https://pubs.usgs.gov/sir/2007/5122/pdf/SIR2007-5122.pdf>

- Shushkova, T., Ermakova, I., & Leontievsky, A. (2010). Glyphosate bioavailability in soil. *Biodegradation*, 21(3), 403–410. <https://doi.org/10.1007/s10532-009-9310-y>
- Sidoli, P., Baran, N., & Angulo-Jaramillo, R. (2016). Glyphosate and AMPA adsorption in soils: laboratory experiments and pedotransfer rules. *Environmental Science and Pollution Research International*, 23(6), 5733-5742. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5796-5>
- Silva, I., Alves, M., Malheiro, C., Silva, A. R. R., Loureiro, S., Henriques, I., & González-Alcaraz, MN. (2022). Short-Term Responses of Soil Microbial Communities to Changes in Air Temperature, Soil Moisture and UV Radiation. *Genes*, 13(5). <https://doi.org/10.3390/genes13050850>
- Silva, V., Mol, H. G. J., Zomer, P., Tienstra, M., Ritsema, C. J. & Geissen, V. (2019). Pesticide residues in European agricultural soils – A hidden reality unfolded. *Science of The Total Environment*, 653, 1532-1545. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.441>
- Silva, V., Montanarella, L., Jones, A., Fernández-Ugalde, O., Mol, H. G. J., Ritsema, C. J. & Geissen, V. (2018). Distribution of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in agricultural topsoils of the European Union. *Science of The Total Environment*, 621, 1352-1359. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.093>
- Simonsen, L., Fomsgaard, I. S., Svensmark, B., & Spliid, N. H. (2008). Fate and availability of glyphosate and AMPA in agricultural soil. *Journal of environmental science and health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes*, 43(5), 365–375. <https://doi.org/10.1080/03601230802062000>
- Singh, B., & Singh, K. (2016). Microbial degradation of herbicides. *Critical reviews in microbiology*, 42(2), 245–261. <https://doi.org/10.3109/1040841X.2014.929564>
- Smedbol, É., Lucotte, M., Maccario, S., Gomes, M., Paquet, S., Moingt, M., Mercier, L., Sobarzo, M., & Blouin, M.-A. (2019). Glyphosate and Aminomethylphosphonic Acid Content in Glyphosate-Resistant Soybean Leaves, Stems, and Roots and Associated Phytotoxicity Following a Single Glyphosate-Based Herbicide Application. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 67. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b00949>
- Smedbol, É., Lucotte, M., Tremblay, G., Moingt, M., Paquet, S., Bernier Brillon, J., & Samson-Brais, É. (2020). Weed management strategies effect on glyphosate-tolerant maize and soybean yields and quality. *Agrosystems, Geosciences & Environment*, 3(1), e20088. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/agg2.20088>
- Struger, J., Van Stempvoort, D. R. & Brown, S. J. (2015). Sources of aminomethylphosphonic acid (AMPA) in urban and rural catchments in Ontario, Canada: Glyphosate or phosphonates in wastewater? *Environmental Pollution*, 204, 289-297. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.03.038>

- Studnik, H., Liebsch, S., Forlani, G., Wieczorek, D., Kafarski, P. & Lipok, J. (2015). Amino polyphosphonates - chemical features and practical uses, environmental durability and biodegradation. *New Biotechnology*, 32(1), 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.06.007>
- Sviridov, A. V., Shushkova, T. V., Ermakova, I. T., Ivanova, E. V., Epiktetov, D. O., & Leont'evskii, A. A. (2015). *Prikladnaia biokhimiia i mikrobiologiia*, 51(2), 183–190. <https://doi.org/10.7868/s0555109915020221>
- Transparency Market Research. (2022). Glyphosate Market - Global industry analysis, size, share, growth, trends, and Forecast, 2021-2031. <https://www.transparencymarketresearch.com/glyphosate-market.html#>
- Travaglia, C., Masciarelli, O., Fortuna, J., Marchetti, G., Cardozo, P., Lucero, M., Zorza, E., Luna, V., & Reinoso, H. (2015). Towards sustainable maize production: Glyphosate detoxification by *Azospirillum* sp. and *Pseudomonas* sp. *Crop Protection*, 77, 102-109. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2015.07.003>
- U.S. EPA. (2022). Glyphosate. <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/glyphosate>
- Van Bruggen, A. H. C., He, M. M., Shin, K., Mai, V., Jeong, K. C., Finckh, M. R. & Morris, J. G., Jr. (2018). Environmental and health effects of the herbicide glyphosate. *The Science of the total environment*, 616-617, 255-268. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.309>
- Vasseur, L., Shipley, W., & Anseau, C. (1999). Potential for Municipal Sewage Sludge Application on Agricultural Lands in Southern Quebec. *Water Quality Research Journal*, 34(3), 469-480. <https://doi.org/10.2166/wqrj.1999.022>
- Vigneux, J., Foulds, C. & Forcier, F. (2016). Recyclage agricole des biosolides municipaux : Guide d'accompagnement vers une optimisation des pratiques. *Recyc-Québec*. https://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/sites/default/files/documents/Guide-BIOSOLIDES-Partie_1_ACC.pdf
- Walter, E. T., Ian, C. B., & John, W. W. (2004). Weed Management in Glyphosate-Resistant Corn with Glyphosate, Halosulfuron, and Mesotrione. *Weed Technology*, 18, 826–834. <https://doi.org/10.1614/WT-03-221R>
- Walterson, A. M. & Stavrinides, J. (2015). Pantoea: Insights into a highly versatile and diverse genus within the Enterobacteriaceae. *FEMS Microbiology Reviews*, 39(6), 968-984. <https://doi.org/10.1093/femsre/fuv027>
- Wang, S., Seiwert, B., Kästner, M., Miltner, A., Schäffer, A., Reemtsma, T., Yang, Q., & Nowak, K. M. (2016). (Bio)degradation of glyphosate in water-sediment microcosms - A stable isotope co-labeling approach. *Water research*, 99, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.041>
- Warman, P. R., & Termeer, W. C. (2005). Evaluation of sewage sludge, septic waste and sludge compost applications to corn and forage: yields and N, P and K content of crops and

soils. *Bioresource technology*, 96(8), 955–961.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.08.003>

Wickham, H. (2016). *ggplot2: elegant graphics for data analysis*. Springer-Verlag, New-York.

Yang, X., Wang, F., Bento, C. P. M., Meng, L., Van Dam, R., Mol, H., Liu, G., Ritsema, C. J., & Geissen, V. (2015). Decay characteristics and erosion-related transport of glyphosate in Chinese loess soil under field conditions. *Science of the Total Environment*, 530–531, 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.082>

Zhen, Z., Liu, H., Wang, N., Guo, L., Meng, J., Ding, N., Wu, G., & Jiang, G. (2014). Effects of manure compost application on soil microbial community diversity and soil microenvironments in a temperate cropland in China. *PLOS ONE*, 9(10), e108555. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0108555>

Zheng, W., Scott, J. W., Holm, N., & Machesky, M. L. (2018). *Occurrence and Fate of the Herbicide Glyphosate in Tile Drainage and Receiving Rivers in East Central Illinois*. (TR Series (Illinois Sustainable Technology Center); No. TR-070). Illinois Sustainable Technology Center. <https://hdl.handle.net/2142/101912>

Zobiolo, L. H., Kremer, R. J., Oliveira, R. S., Jr. & Constantin, J. (2011, Jan). Glyphosate affects micro-organisms in rhizospheres of glyphosate-resistant soybeans. *Journal of Applied Microbiology*, 110(1), 118-127. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2010.04864.x>