

Université de Montréal

Optimisation des marais filtrants pour l'abattement du pesticide chlorantraniliprole du
ruissellement agricole

Par

Khalil Abas

Département de sciences biologiques, Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de maîtrise
en sciences biologiques, option recherche

24 Février 2021

© Khalil Abas, 2021

Université de Montréal

Unité académique : département de sciences biologiques, faculté des arts et des sciences

Ce mémoire intitulé

Optimisation des marais filtrants pour l'abattement du pesticide chlorantraniliprole du ruissellement agricole

Présenté par

Khalil Abas

A été évalué par un jury composé des personnes suivantes

Stéphanie Pellerin

Présidente-rapporteuse

Jacques Brisson

Directeur de recherche

Margit Koiv-Vainik

Codirectrice

Julien Tournebize

Membre du jury

Résumé

Au cours des dernières décennies, une grande variété de pesticides émergents, tels que le chlorantraniliprole (CAP), ont été introduits malgré le manque de connaissance approfondie de leur risque écotoxicologique. Les marais filtrants (TW) sont des technologies écologiques et durables qui ont montré un grand potentiel d'atténuation des polluants agricoles communs, tels que les pesticides dans le ruissellement. L'objectif de cette étude était d'optimiser l'utilisation du marais filtrant sous-surfacique à écoulement horizontal (HSSF) en déterminant: a) l'effet d'un amendement de biochar au substrat et b) la performance de trois espèces de macrophytes (*Phragmites australis* subsp. *americanus*, *Scirpus cyperinus* et *Sporobolus michauxianus*) dans l'abattement du CAP du ruissellement agricole. L'efficacité d'abattement a été calculée en utilisant la méthode du bilan de masse dans des mésocosmes HSSF matures alimentés avec un ruissellement agricole synthétique contenant du CAP pendant une période d'un mois. Les mésocosmes avec l'ajout de biochar se sont avérés très efficaces dans l'abattement du CAP (90 à 99%) et ils le sont restés tout au long de la période expérimentale. Cette efficacité est probablement due à la grande capacité d'adsorption du biochar, bien que ce mécanisme n'ait pas été directement mesuré. En revanche, l'abattement du CAP dans les mésocosmes plantés sans biochar était faible et limité et il n'y avait pas de différence entre les espèces, bien qu'elles aient eu des différences dans leur biomasse aérienne et leur taux d'évapotranspiration (ET). Cependant, les traitements plantés ont agi comme zone tampon, en atténuant la masse du CAP de l'influent et en la libérant lentement dans l'effluent. Le taux d'ET de *Scirpus* et *Phragmites* était plus élevé que celui de *Sporobolus*, ce qui s'est traduit par un meilleur effet tampon. Cette étude suggère que l'ajout de biochar au substrat HSSF TW est prometteur pour l'atténuation du CAP dans le ruissellement agricole, mais leur efficacité à long terme reste à être étudiée. Malgré tout, les TW devraient être utilisés comme un outil complémentaire, dans le cadre d'actions plus larges visant à réduire la pression des polluants sur les écosystèmes aquatiques.

Mots-clés : Marais filtrant horizontal sous-surfacique; pesticides; macrophytes; *Phragmites australis* subsp. *americanus*, *Scirpus cyperinus*; *Sporobolus michauxianus*; amélioration du substrat; chlorantraniliprole; bilan de masse; expérience en mésocosmes.

Abstract

Over the past decades, a wide variety of emergent pesticides, such as chlorantraniliprole (CAP), have been introduced despite the lack of in-depth knowledge of their ecotoxicological risk. Treatment wetlands (TWs) are environmentally friendly and sustainable technologies that have shown great potential to mitigate common agricultural pollutants, such as pesticides in runoff. The objective of this study was to optimize the use of the horizontal subsurface flow treatment wetlands (HSSF TWs) by determining a) the effect of biochar amendment to the substrate and b) the performance of three species of macrophytes (*Phragmites australis* subsp. *americanus*, *Scirpus cyperinus* and *Sporobolus michauxianus*) in CAP removal from agricultural runoff. The removal efficiency was calculated using the mass balance method in mature HSSF mesocosms fed with synthetic agricultural runoff containing CAP for a period of one month. Mesocosms with the addition of biochar were very effective in removing CAP (90-99%) and remained so throughout the experimental period. This efficiency is likely due to the high adsorption capacity of biochar, although this mechanism has not been directly measured. In contrast, CAP removal in mesocosms planted without biochar was low and limited and there was no difference between species, although there were differences in their above-ground biomass and their evapotranspiration (ET) rate. However, the planted mesocosms acted as buffer zones, reducing the CAP mass of the influent and slowly releasing it into the discharge. The ET rate of *S. cyperinus* and *P. australis* was higher than that of *S. michauxianus*, resulting in a better buffering effect. This study suggests that adding biochar to the HSSF TW substrate is promising for CAP attenuation in agricultural runoff, but their long-term effectiveness remains to be investigated. Nevertheless, TWs should be used as a complementary tool, as part of wider actions aimed at reducing the pressure of pollutants on aquatic ecosystems.

Keywords: Horizontal subsurface flow constructed wetland; macrophyte species; biochar; *Phragmites australis* subsp. *americanus*; *Scirpus cyperinus*; *Sporobolus michauxianus*; substrate enhancement; mass balance; evapotranspiration rate; hydraulic retention time.

Table des matières

Résumé	iii
Abstract.....	v
Table des matières.....	vii
Liste des tableaux	xi
Liste des figures	xiii
Liste des sigles et abréviations	xv
Remerciements.....	xix
Chapitre I – Introduction générale	1
1.1 Mise en contexte	1
1.2 Revue de littérature.....	2
1.2.1 Pesticides.....	4
1.2.1.1 Néonicotinoïdes.....	5
1.2.1.2 Chlorantraniliprole.....	5
1.2.2 Gestion des eaux agricoles	7
1.2.2.1 Méthodes conventionnelles	7
1.2.2.2 Phytotechnologies	8
1.2.2.3 Marais filtrant	8
1.2.3 Marais filtrant sous-surfacique à écoulement horizontal (HSSF)	9
1.2.3.1 Les processus d’abattement des polluants agricoles dans un HSSF	11
1.2.3.2 Les processus d’abattement des pesticides dans un HSSF	12
1.2.4 Facteurs qui influencent l’efficacité des HSSF pour l’abattement des polluants.	13
1.2.4.1 Ajout de Biochar au substrat	14
1.2.4.2 Les espèces de plantes	15
1.3 Objectifs et hypothèses	17
Objectif spécifique 1.....	17
Objectif spécifique 2.....	17
1.4 Approche générale et contexte de l’étude.....	18
Chapitre II – Effects of plants and biochar on the performance of treatment wetlands for removal of the pesticide chlorantraniliprole from agricultural runoff.....	21
2.1 Abstract	21
2.2 Introduction.....	22
2.3 Materials and methods.....	25

2.3.1 Selection of plant species	25
2.3.2 Experimental setup.....	25
2.3.2.1 Location and climate	25
2.3.2.2 Experimental design	26
2.3.2.3 Mesocosms	26
2.3.4 Simulated agricultural runoff.....	28
2.3.5 Sample collection, monitoring and analysis	31
2.3.5.1 Plant monitoring	31
2.3.5.2 Evapotranspiration	32
2.3.5.3 Water analysis	32
2.3.5.4 CAP analysis	34
2.3.5.5 Statistical analyses	34
2.4 Results	35
2.4.1 General performance	35
2.4.2 Plant biomass.....	35
2.4.3 Evapotranspiration rate.....	37
2.4.4 Performance of mesocosms during chlorantraniliprole application	39
2.4.5 Effect of substrate enhancement with biochar on CAP removal.....	40
2.4.6 Plant performance in CAP removal.....	43
2.5 Discussion	45
2.5.1 Effect of biochar on CAP removal	45
2.5.1.1 High effectiveness of biochar	45
2.5.1.2 Long term effectiveness of biochar	46
2.5.1.2 Biochar effect on plant growth.....	47
2.5.2 Plant performance on CAP removal	47
2.5.2.1 Limited effect of plants.....	47
2.5.2.2 Buffering effect of CAP peak mass.....	48
2.6 Conclusion	49
2.7 Acknowledgements	50
2.8 References	50
Chapitre III – Discussion Générale	62
3.1 Retour sur les hypothèses	62

Hypothèse 1 : La présence de biochar dans le substrat aura un effet positif sur la performance des HSSF dans l'abattement de CAP.	62
Hypothèse 2.1 : La présence des plantes aura une influence positive sur la performance des HSSF pour l'abattement du CAP.	63
Hypothèse 2.2 : Les espèces de plantes avec une biomasse et un taux d'évapotranspiration plus élevés montreront un plus grand abattement.....	63
3.2 Limites de l'étude	64
3.3 Perspectives futures	66
Références bibliographiques.....	69
Annexe	89
S1. Plant preparation prior to the experiment	89
S2. Équations	91
S3. Further details on chlorantraniliprole analysis	92
Chemicals and standards	92
Sample preparation and instrumental analysis	92
Quality assurance/quality control	93
S3. Données supplémentaires	96

Liste des tableaux

Tableau 1.	Average ($X \pm SD$) concentrations of nutrients measured in influent during the 2019 season.	28
Tableau 2.	Average water and biomass parameters ($X \pm SD$) during the growing season in 2019.	36
Tableau 3.	Average ($X \pm SD$) CAP concentration and mass in effluent water from the mesocosms of all treatments during four applications.....	40
Tableau 4.	Concentration of nutrients in influent during the 2018 season.....	90
Tableau 5.	Gradient elution conditions used for the SPE-LC-HESI-MS/MS method.....	93
Tableau 6.	Optimized source and MS/MS parameters for chlorantraniliprole and its internal standard	94
Tableau 7.	Physical and chemical properties of chlorantraniliprole.....	95
Tableau 8.	Average removal ($X \pm SD$) of general agricultural pollutants in all treatments for the 2019 growing season.	96
Tableau 9.	Average water parameters ($X \pm SD$) in influent and discharge of all treatments for the 2019 growing season.	96
Tableau 10.	Average concentration ($X \pm SD$) of general agricultural pollutants in influent and discharge of all treatments for growing season of year 2019.....	97
Tableau 11.	Average mass ($X \pm SD$) of pollutants in influent and discharge of all treatments for the 2019 growing season.	97

Liste des figures

Figure 1.	Types de marais filtrants (Kadlec et Wallace, 2008).	9
Figure 2.	Fonctionnement d'un marais filtrant sous-surface à écoulement horizontal..	10
Figure 3.	Pipe system in the mesocosms.	27
Figure 4.	Aerial photos of the experimental setup taken in August 2019	30
Figure 5.	Average aboveground biomass weight of plants per mesocosm (calculated as g/m ²).	38
Figure 6.	Average evapotranspiration rate for all treatments in 2019. Dashed lines show the CAP application period.....	38
Figure 7.	Calculated cumulative CAP mass removal, for the first four events, according to treatments.	41
Figure 8.	Comparison of average CAP mass removal in mesocosms containing biochar (Unplant+Bch and Scirp+Bch) and without biochar (Scirp):.....	42
Figure 9.	Comparison of average CAP mass removal in planted mesocosms (Phrag, Scirp, Sporob) and unplanted control (Unplant).....	44
Figure 10.	Mesocosm randomized design.	98
Figure 11.	Examples of healthy and fully grown plants in three mesocosms after CAP application. Pictures taken at the beginning of September 2019.....	98
Figure 12.	Rhizotron photos of belowground plant parts (roots and rhizomes). Pictures taken in September 2019.....	99

Liste des sigles et abréviations

CAP: Chlorantraniliprole

COD: *Chemical oxygen demand* (Demande chimique en oxygène)

EC: *Electrical conductivity* (Conductivité électrique)

ET: *Evapotranspiration rate* (Taux d'évapotranspiration)

HRT: *Hydraulic retention time* (Temps de rétention hydraulique)

HSSF TW: *Horizontal subsurface flow treatment wetland* (Marais filtrant sous-surfacique à écoulement horizontal)

K_{oc} : *Soil Organic Carbon-Water Partitioning Coefficient* (Coefficient de partage Carbone organique/eau)

ORP: *Oxidation-reduction potential* (Potentiel d'oxydoréduction)

P1, P2: Deux premières applications de chlorantraniliprole dans les mésocosmes, avec une solution synthétique contenant une concentration de chlorantraniliprole «Pic» de 4,0 ug/L. P1 a été fait le 8 août et P2 le 12 août.

T1, T2, T3, T4, T5, T6: Six applications de chlorantraniliprole dans les mésocosmes, avec une solution synthétique contenant une concentration de chlorantraniliprole "Trace" de 0,4ug / L, suite aux applications Pic. T1 à T6 ont été fait du 15 août au 2 septembre.

TDS: *Total dissolved solids* (Solides totaux dissous)

TKN: *Total Kjeldahl nitrogen* (Azote total Kjeldahl)

TOC: *Total organic carbon* (Carbone organique total)

TP: *Total phosphorus* (Phosphore total)

TSS: *Total suspended solids* (Solides totaux dessous)

TW: *Treatment wetland* (Marais filtrants)

R² : *Coefficient of determination* (Coefficient de détermination)

SD: *Standard deviation* (Écart type)

À la mémoire de mon très cher ami, Pierre Gagnon.

Remerciements

Sans aucun doute, ce projet de recherche n'aurait pu se réaliser sans la contribution de nombreuses personnes.

En premier lieu, j'offre mes plus sincères remerciements aux donateurs, madame Mary Céline Traversy et monsieur Raymond Langlois, pour leur généreux don et leur soutien à la recherche sur la protection de l'environnement. Le Fonds Traversy-Langlois a permis de financer l'étude globale dont mon projet fait partie et j'en suis infiniment reconnaissant.

J'offre mes chaleureux remerciements à mes directeurs de recherche (Jacques Brisson et Margit Kõiv-Vainik) de me donner l'opportunité et le plaisir de participer à ce magnifique projet de recherche. Je les remercie de la confiance qu'ils m'ont accordée, du support et de l'encadrement qu'ils m'ont offert tout au long de la durée du projet. Par leurs qualités respectives, tous les deux ont formé une équipe idéale qui a dirigé, à la perfection, mon projet de recherche, depuis son élaboration jusqu'à sa réalisation.

Je remercie profondément Patrick Boivin, pour son soutien qu'il m'a prodigué, pour tous les conseils qu'il m'a apportés et pour sa bienveillance. Je remercie également Benoît Saint-Georges pour son assistance technique dans le maintien du système expérimental.

Je tiens à remercier nos partenaires de l'Unité de Recherche en Gestion de l'Environnement et Nouvelles Technologies "Urgent", du laboratoire Sébastien Sauvé et du Groupe de Recherche Interuniversitaire en Limnologie "GRIL" (Marc Amyot, Jacques Brodeur et Sébastien Sauvé), ainsi que tous les membres de leur laboratoire de recherche, plus particulièrement Veronika Storck, Juan Manuel Montiel-León et Sung Vo Duy.

Pour leurs précieux conseils et commentaires, je remercie les membres de mon comité-conseil: Stéphanie Pellerin et Jacques Brodeur. Je profite pour remercier également Julien Tournebize d'avoir accepté de faire partie du jury de mon mémoire.

Mes remerciements vont également à Stéphane Daigle et Uku Vainik pour leurs conseils et recommandations quant aux analyses statistiques.

Ma gratitude va à mes chers ami(e)s-collègues de bureau que j'ai eu le plaisir de côtoyer: Chloé Frédette, Henry Beral, Rolando Trejo, Sara Yavari, Adrien Frémont, Vlad Parasquive, Viraj Vidyadhar Shete et Sam Karathanos. Aussi, je tiens à souligner la contribution exceptionnelle des stagiaires au travail de terrain et de laboratoire: Olivia Saint-Pierre, Sean-Anthony Di Paolo, Camille Giguère, Kevin Pelletier-Fortin, Monica Revuelta Albero, Coralie Paré-Ricard et Olivier Boucher-Carrier.

Merci au département de sciences biologiques pour l'aide financière octroyée (bourse de fin d'études et bourse d'avis de dépôt et dépôt initial).

Finalement, un grand merci à toute ma famille et mes ami(e)s pour leur soutien moral, leur encouragement et leur amour inestimable le long de mon parcours académique. Je remercie du fond du cœur Éveline Gagnon qui m'a soutenu tout au long de mes études en sciences biologiques, ainsi que pour sa relecture et ses précieux conseils quant à la rédaction de ce mémoire.

Chapitre I – Introduction générale

1.1 Mise en contexte

L'utilisation extensive de pesticides en agriculture contribue à la contamination de l'eau de surface et souterraine et constitue une menace importante pour les écosystèmes aquatiques. Au cours des dernières décennies, une grande variété de pesticides émergents, tels que le chlorantraniliprole (CAP), ont été introduits malgré le manque de connaissance approfondie sur leur risque écotoxicologique. Le CAP est un insecticide émergent introduit en 2007 et qui fait partie de la nouvelle classe chimique diamide anthranilique. Il est utilisé dans plusieurs pays et pour un large éventail de cultures. Toutefois, il est toxique chez des espèces non ciblées, en plus de présenter un risque élevé de contamination des rivières et des aquifères. Au Québec, son utilisation est à la hausse comme remplacement des néonicotinoïdes, car il est peu encadré par la loi. Les méthodes conventionnelles de gestion des eaux de ruissellement agricole consistent à expulser les eaux polluées des champs et à les diriger vers des fossés de drainage. Cependant, ces méthodes ne permettent pas un traitement adéquat de l'eau, qui reste chargé de polluants. Les marais filtrants sous-surfaciques à écoulement horizontal (HSSF) sont des technologies écologiques et durables qui ont montré un grand potentiel d'atténuation des polluants agricoles communs, tels que les pesticides dans le ruissellement.

L'objectif de cette étude était d'optimiser l'utilisation du marais filtrant sous-surfacique à écoulement horizontal (HSSF) en déterminant: a) l'effet d'un amendement de biochar au substrat et b) la performance de trois espèces de macrophytes (*Phragmites australis* subsp. *americanus*, *Scirpus cyperinus* et *Sporobolus michauxianus*) dans l'abattement du CAP du ruissellement agricole. L'approche choisie est une expérience par mésocosmes de HSSF, plantés de trois espèces de plantes indigènes. Aussi, le biochar a été ajouté au substrat, pour une espèce de plantes. L'efficacité d'abattement du CAP a été calculée en utilisant la méthode du bilan de masse dans les mésocosmes HSSF alimentés avec un ruissellement agricole synthétique contenant du CAP pendant une période d'un mois. Pour refléter les changements dans la dynamique du ruissellement agricole, nous avons utilisé deux concentrations de CAP dans l'affluent : une

concentration maximale (4 µg/L) pour la première semaine et une concentration trace (0,4 µg/L) pour les trois semaines suivantes.

Cette étude fait partie du grand projet d'atténuation de la pollution agricole par ouvrages végétalisés au lac Saint-Pierre, initié par l'Unité de Recherche en Gestion de l'Environnement et Nouvelles Technologies (URGENT), à l'Institut de Recherche en Biologie Végétale (IRBV). Ce projet s'est réalisé grâce à la grande générosité de deux donateurs, madame Mary Céline Traversy et monsieur Raymond Langlois, qui ont permis la création du fonds Traversy-Langlois pour la protection des écosystèmes. L'objectif à long terme est d'établir une stratégie de réduction de la pollution agricole par le développement d'un ensemble d'approches végétalisées s'appliquant à divers contextes du territoire agricole du Québec.

La revue de littérature du premier chapitre aborde la problématique de la pollution agricole par les pesticides, et plus particulièrement du chlorantraniliprole (CAP). Ensuite, il y aura un bref survol des marais filtrants, avec un accent sur le HSSF, et une description des processus d'abattement des polluants. Finalement, il sera question des facteurs pouvant influencer ces processus, tels que l'espèce de plante établie dans le système et l'ajout de biochar au substrat.

1.2 Revue de littérature

L'agriculture moderne ne cesse de s'intensifier pour répondre aux besoins de la population mondiale qui subit une croissance exponentielle. En plus des déforestations et l'exploitation des cours d'eau pour l'irrigation des champs agricoles, l'utilisation excessive de produits agrochimiques comme les fertilisants et les pesticides dans les pratiques agricoles contribuent largement à la dégradation et au changement de la qualité des écosystèmes terrestres et aquatiques. Contrairement aux rejets d'eau des villes et des industries qui causent une pollution de nature ponctuelle et identifiable, les rejets d'eau agricoles engendrent une pollution diffuse, c'est-à-dire de nature non localisée, et qui s'avère plus complexe et difficile à traiter (Campbell et al., 2005). Le ruissellement provenant des terres agricoles est une source majeure de polluants, rejetant notamment des sédiments, des éléments nutritifs, des pesticides et des microbes pathogènes dans les cours d'eau (Falkenmark et al., 2007). Ces polluants de source diffuse sont les principales causes de la dégradation de la qualité de l'eau (Lin et al., 2002). L'excès de polluants

agricoles communs engendrent des problèmes d'eutrophisation des eaux de surface et de contamination des eaux souterraines (Mateo-Sagasta et al., 2017; Ongley, 1996). Les deux principaux polluants agricoles provenant des fertilisants et que l'on retrouve dans les cours d'eau sont le phosphore (P) et l'azote (N). Le phosphore organique et minéral est principalement transporté par les eaux de surface sous forme de particules liées aux sédiments en suspension (Lin et al., 2002). Quant à l'azote, il est transporté dans l'eau de ruissellement principalement sous forme de nitrate (NO₃⁻) (Kadlec et Wallace, 2008; Vought et al., 1995). L'utilisation de pesticides en agriculture est en croissance et en évolution constante à travers le monde. De nos jours, ils sont rendus indispensables, car ils augmentent la productivité des cultures et permettent des récoltes plus abondantes (Oerke, 2006). Toutefois, ils posent des risques pour la biodiversité et pour la santé humaine (Cimino et al., 2016). La contamination des plans d'eau par des pesticides constitue une menace importante pour les écosystèmes aquatiques (Dabrowski et al., 2002). De plus, plusieurs pesticides, dont le glyphosate, sont classés cancérigènes probables (Portier et al., 2015).

Il est démontré que les concentrations en pesticides des eaux de surfaces sont liées à la gestion des cultures et des sols dans le bassin versant (Lin et al., 2002). L'apport de pesticides de source diffuse dans les cours d'eau résulte de leur application dans les champs agricoles et leurs voies d'entrée principales sont la dérive, l'écoulement des drains souterrains, le lessivage, le ruissellement de surface et souterrain et l'érosion des sols des champs traités (Carter, 2000; Vymazal et Březinová, 2015). Le ruissellement des eaux agricoles est principalement un ruissellement de surface qui est généré quand il y a excessivement d'eau qui tombe sur les champs agricoles par rapport au taux d'infiltration lié aux sols (Zuazo, et al., 2009). Toutefois, l'utilisation d'un réseau de drains artificiels souterrains dans les champs agricoles augmente le taux d'infiltration du sol. Ils permettent d'éviter la saturation de la couche arable qui, autrement, nuirait au développement des cultures, à la circulation et à la maniabilité du sol (Dabney et al., 2006; Dollinger et al., 2015). Ces drains augmentent le ruissellement souterrain par rapport au ruissellement de surface, ce qui fait en sorte que l'eau passe tout d'abord par le sol avant d'être rejetée dans les fossés de drainage (Kladivko et al., 2001).

Les eaux de ruissellement peuvent transporter des pesticides dissous dans l'eau et adsorbés par les sédiments. Cela se produit pendant les périodes de forte pluie et de fonte des neiges. Si des précipitations peu après l'application entraînent un ruissellement, le pesticide peut être déplacé hors site (USDA-NRCS, 1999). Ainsi, la dynamique des ruissellements agricoles est caractérisée par leur flux intermittent qui dépend des événements de pluies. La concentration en pesticide de l'eau est particulièrement élevée dans les événements suivant directement les épandages de pesticides dans les champs, les concentrations les plus élevées se trouvant à la sortie directe des parcelles agricoles, en amont dans le bassin versant (Vymazal et Březinová, 2015). Les événements de pluie subséquents transportent une quantité négligeable de pesticides. Au niveau des polluants issus des fertilisants, la dynamique est différente, tous les flux exportent du nitrate dans des plages de concentration similaires (Tournebize et al., 2017).

1.2.1 Pesticides

Une des régions les plus touchées au Québec est le bassin versant du lac Saint-Pierre, un milieu écologique d'importance reconnu par l'UNESCO comme réserve mondiale de la biosphère. Il est entouré de terres agricoles, dont les affluents récoltent pratiquement 50% des terres agricoles du Québec (Hudon et Carignan, 2008). Le sud du lac Saint-Pierre reçoit des résidus en provenance de bassins versants agricoles (Richelieu, Yamaska, Saint-François) avec cultures en rangées, principalement de maïs et de soya. On a détecté de 12 à 21 pesticides dans ces eaux, avec une variabilité selon le moment de l'année. Plusieurs herbicides sont détectés dans l'eau en juin et en juillet, avec des pointes de concentrations plus élevées entre la mi-juin et la fin juin. Les principaux herbicides détectés sont l'atrazine, le S-métolachlore et le glyphosate, mais plusieurs autres herbicides sont aussi détectés (mésotrione, dicamba, bentazone, imazethapyr, etc.). On observe un dépassement du critère de la qualité de l'eau pour la protection des espèces aquatiques pour plusieurs pesticides. De plus, la combinaison de différents composés, bien qu'en concentration plus faible, peut avoir un impact sur les espèces aquatiques (Giroux, 2018). La présence des pesticides affecte les espèces aquatiques comme les macroinvertébrés benthiques (insectes, mollusques, crustacés, etc.) (Giroux et al., 2016). De plus, il y a dégradation des habitats de reproduction de la perchaude due à présence simultanée de plusieurs pesticides, ce qui est une menace pour leurs œufs et leurs larves (Landry et al. 2017).

1.2.1.1 Néonicotinoïdes

Apprécies pour leur polyvalence d'application et largement utilisés en Europe et en Amérique du Nord, les néonicotinoïdes sont parmi les insecticides les plus utilisés au monde (Jeschke et al., 2010). Leur utilisation répandue et prophylactique, leur propriété systémique, leur large spectre de toxicité chez les invertébrés et leur persistance dans l'environnement les rendent potentiellement nocifs pour une large gamme d'animaux non ciblés, tels que les insectes pollinisateurs (Tomizawa et Casida, 2003). De plus, leur solubilité élevée à modérée, leur potentiel de lessivage et leur persistance posent un risque continu et croissant pour les environnements aquatiques (Bonmatin et al., 2015). Par conséquent, l'Union européenne a interdit l'usage des trois principaux néonicotinoïdes pour toute utilisation extérieure (Commission Européenne, 2019). De plus, plusieurs états des États-Unis et certaines provinces canadiennes ont également restreint leur utilisation (Federal Register, 2019; Santé Canada, 2019).

Au Québec, en 2019, sous la coordination de la Direction générale du suivi de l'état de l'environnement du ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MELCC), un nouveau rapport sur la présence de pesticides dans l'eau au Québec dans les zones de maïs et de soya pour les années 2015 à 2017 a été compilé (Giroux, 2019). Le suivi gouvernemental a détecté un dépassement du seuil de qualité de l'eau pour plusieurs années dans les régions agricoles (Giroux, 2019). Le gouvernement a réglementé l'utilisation de certains pesticides ayant un grand impact négatif sur la santé et l'environnement, comme les néonicotinoïdes, ce qui a entraîné une diminution de leur utilisation et leur remplacement par d'autres pesticides. Au cours des dernières décennies, une grande variété de pesticides qui prétendent avoir un impact réduit sur les écosystèmes a été introduite (Umetsu et Shirai, 2020), malgré le manque de connaissance approfondie de leur risque écotoxicologique pour l'environnement (Rortais et al., 2017).

1.2.1.2 Chlorantraniliprole

Le chlorantraniliprole (CAP) est un insecticide émergent introduit par Dupont CropProtection en 2007 et qui fait partie de la nouvelle classe chimique diamide anthranilique (Lahm et al., 2007). Il est enregistré dans de nombreux pays agricoles du monde entier, tels que les États-Unis, le Canada, le Royaume-Uni, la Chine, l'Australie, l'Indonésie et l'Argentine (Bassi et al., 2009; Lewis

et al., 2016). Il est souvent appliqué au sol sous forme de traitements de semences, de trempages du sol ou par chimigation dans un large éventail de cultures telles que les céréales, oléagineux, pommes de terre, fruits, légumes et les légumineuses (EPA, 2008). Le CAP peut être exporté du champ vers les cours d'eau par ruissellement de surface ou souterrain, dépendamment de son mode d'application.

Le chlorantraniliprole est mobile dans le xylème, c'est-à-dire absorbable par la plante et transloqué vers ses parties aériennes, tout en permettant une lutte efficace contre les insectes phytophages broyeur (Selby et al., 2017). CAP est considéré comme ayant un spectre d'activité modéré à étroit contre les ravageurs, ciblant le récepteur de la ryanodine des insectes (Lahm et al., 2007). Le CAP est destiné à remplacer les pyréthrinoïdes et les néonicotinoïdes, car il est comparativement moins toxique chez certains hyménoptères pollinisateurs (Schmidt-Jeffris et Nault, 2016). Cependant, ses effets sublétaux sur les insectes pollinisateurs sont encore peu étudiés, à cause de l'absence de lignes directrices d'essai approuvées (EFSA, 2013). Kadala et al. (2019) soulignent la nécessité d'une analyse *in vivo* approfondie avant l'utilisation du chlorantraniliprole, et de tout pesticide émergent, en agriculture extérieure. Dans leur étude, ils ont montré que le CAP pouvait induire une altération durable de la locomotion des abeilles après une exposition à une dose sublétalement. De plus, une dose sublétalement au thorax des abeilles s'est avérée induire une grande mortalité lorsqu'elle est appliquée sur d'autres parties du corps, soulignant le manque d'études complètes sur l'impact de ce pesticide sur les organismes. De plus, le CAP est toxique chez plusieurs organismes non ciblés tels que les poissons, et extrêmement toxique chez les invertébrés d'eau douce (EPA, 2008; Lewis et al., 2016; SaGE pesticide, 2019). C'est un insecticide modérément mobile (K_{oc} de 362 mL/g en moyenne) et persistant dans le sol et dans l'eau, lui donnant un potentiel de lessivage élevé (Lewis et al., 2016). Son risque de contamination des cours d'eau et des aquifères est élevé. D'ailleurs, sa détection dans les eaux de surface et souterraine est en augmentation dans plusieurs régions du monde telles qu'en Italie, aux États-Unis et au Canada (Deng, 2019; Giroux, 2019; Lalonde and Garron, 2020; Malaj et al., 2020; Marsala et al., 2020). Dans leur étude, Pandey et al. (2020) ont observé que de fortes pluies peu de temps après l'application de pesticides entraînent une perte substantielle de CAP par lessivage et par ruissellement de surface. Une étude sur CAP pour les cultures de riz en Californie

a montré que cet insecticide devrait persister dans les sols, ce qui pourrait avoir des conséquences imprévues à long terme telles que des expositions chroniques à la faune, le développement d'une résistance aux ravageurs, la désorption en phase aqueuse et le lessivage vers les eaux souterraines (Redman et al., 2020).

Au Québec, l'utilisation du chlorantraniliprole pour le traitement de semences est à la hausse en remplacement des néonicotinoïdes (Giroux, 2019). Étant peu encadré par la loi et malgré le peu d'études sur son impact dans l'environnement, sa détection dans les tributaires du Saint-Laurent est en hausse depuis les dernières années. En 2017, il a été détecté dans 92,2% des échantillonnages effectués dans les cours d'eau de diverses régions agricoles du Québec (Giroux, 2019).

1.2.2 Gestion des eaux agricoles

1.2.2.1 Méthodes conventionnelles

Plusieurs approches permettant une réduction de polluants des eaux de ruissellement peuvent être intégrées aux pratiques agricoles. Généralement, les méthodes conventionnelles de gestion des eaux dans les champs agricoles consistent en leur expulsion rapide vers les fossés de drainage après un événement de pluie. Ces méthodes sont souvent complémentées par l'installation de tuyaux de drainage facilitant la redirection de l'eau vers les fossés de drainage, alors que celle-ci est toujours chargée de polluants (Dabney et al., 2006; Dollinger et al., 2015). Des saines pratiques de gestion environnementale peuvent être intégrées à la gestion des eaux agricoles afin de diminuer leur impact sur l'environnement. Par exemple, au Québec, la principale mesure de gestion des eaux de ruissellement est l'implantation d'une zone tampon, de type bande végétale riparienne. En effet, la politique de protection des rives, du littoral et des bandes riveraines (PPRLPI) exige de conserver en permanence une bande de végétation d'une largeur minimale de 3 mètres entre la ligne des hautes eaux et les champs agricoles (MDDELCC, 2015). Cependant, cette mesure n'est pas toujours respectée, les activités agricoles étant souvent exercées jusqu'aux abords des milieux riverains (Roy, 2002). Il y a peu d'incitatifs pour les agriculteurs, puisque cette mesure diminue la surface cultivable.

1.2.2.2 Phytotechnologies

Plusieurs approches influençant la réduction de polluants dans les eaux de ruissellement peuvent être intégrées aux pratiques agricoles, parmi lesquelles figure la phytotechnologie. Celle-ci par définition est une approche qui consiste à utiliser des plantes vivantes pour résoudre des problèmes environnementaux. L'utilisation des phytotechnologies a plusieurs avantages: en plus d'être une approche écologique qui contribue à la biodiversité locale et une approche économique qui demande un faible coût et un faible entretien, elle a une forte acceptabilité sociale. En effet, les phytotechnologies gagnent en popularité dans le monde et elles sont utilisées de plus en plus dans divers domaines d'application, incluant le traitement des eaux polluées dans les zones urbaines et agricoles (Kennen et Kirkwood, 2015). Selon Vymazal et Březinová (2015), les phytotechnologies les plus communément utilisées en milieu agricole pour traiter le ruissellement agricole sont les bandes tampons végétalisées, les bandes tampons ripariennes, les fossés de drainage végétalisés et les marais filtrants. Ces saines pratiques de gestion environnementales ont démontré leur efficacité dans l'atténuation des fertilisants (Kadlec et Wallace, 2008) et, plus récemment, l'atténuation des pesticides (Vymazal et Březinová, 2015) dans les eaux de ruissellement agricoles, tout en réduisant leur apport dans les cours d'eau.

1.2.2.3 Marais filtrant

Les marais filtrants (en anglais: « *Treatment wetland* » = TW) sont des systèmes d'ingénierie écologique qui utilisent des processus naturels impliquant la végétation, les sols et leurs assemblages microbiens associés pour améliorer la qualité de l'eau. Les principales composantes d'un TW sont: une enceinte imperméable; un substrat; des plantes et un système d'entrée et de sortie d'eau (Davis, 1995; Hammer, 1989; Kadlec et Wallace, 2008; Vymazal et Březinová, 2015). Selon le niveau de l'eau par rapport à la surface, la direction du flux et le type de végétation, on distingue trois principaux types de marais filtrants (Fig. 1): à écoulement surfacique (FWS), sous-surfacique à écoulement horizontal (HSSF) et sous-surfacique à écoulement vertical (VSSF) (Imfeld et al., 2009; Vymazal, 2011a). Au sein de ces types de TW, il y a des variations possibles (Kadlec et Wallace, 2008; Vymazal et Březinová, 2015). Chacun d'eux a ses avantages et inconvénients et leur application dépend du milieu et du contexte de traitement (Kadlec et Wallace, 2008). L'utilisation des TW pour le traitement des eaux de ruissellement agricole est

devenue de plus en plus populaire au cours des dernières décennies, en raison de leur efficacité pour l'atténuation des polluants, de leurs faibles coûts d'investissement et d'exploitation, de leur faible consommation d'énergie, de leur valeur écologique et de leur esthétique (Mackenzie et Macllwraith, 2013; Tsihrintzis, 2017; Vymazal, 2011a).

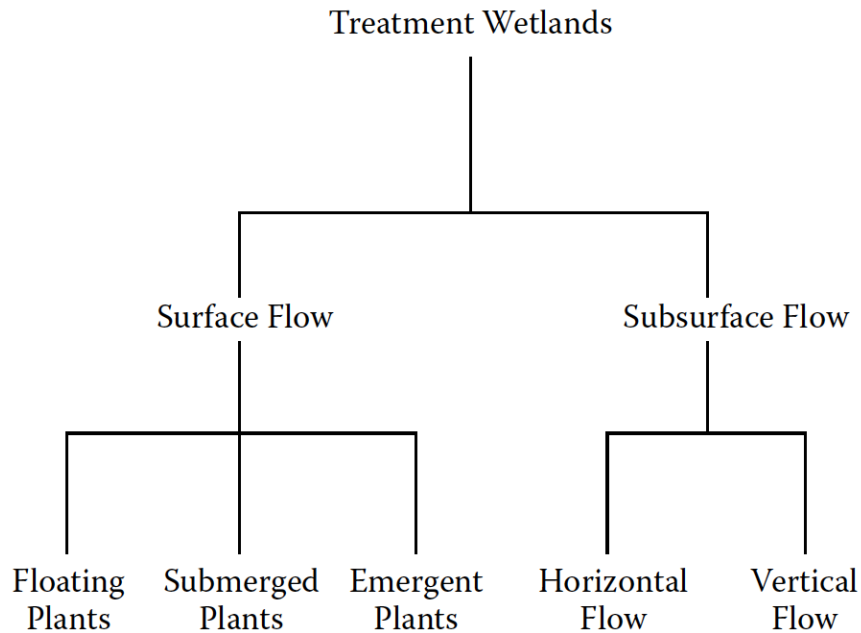


Figure 1. Types de marais filtrants (Kadlec et Wallace, 2008).

1.2.3 Marais filtrant sous-surfacique à écoulement horizontal (HSSF)

Dans cette étude, un marais filtrant sous-surfacique à écoulement horizontal (HSSF) a été utilisé. Ce type de TW est composé d'un lit de gravier planté de végétation dans lequel l'eau n'est pas en contact avec l'atmosphère puisqu'elle est maintenue sous la surface du substrat et elle s'écoule horizontalement à travers ce substrat poreux de l'entrée jusqu'à la sortie (Fig. 2). Au cours de ce passage, l'eau entre en contact avec un réseau de zones aérobies, anoxiques et anaérobies. Les zones aérobies sont situées autour des racines et des rhizomes laissant échapper de l'oxygène dans le substrat, mais le lit de filtration est essentiellement anoxique, voire anaérobie (George et al., 2003; Kadlec et Wallace, 2008; Reed, 1993).

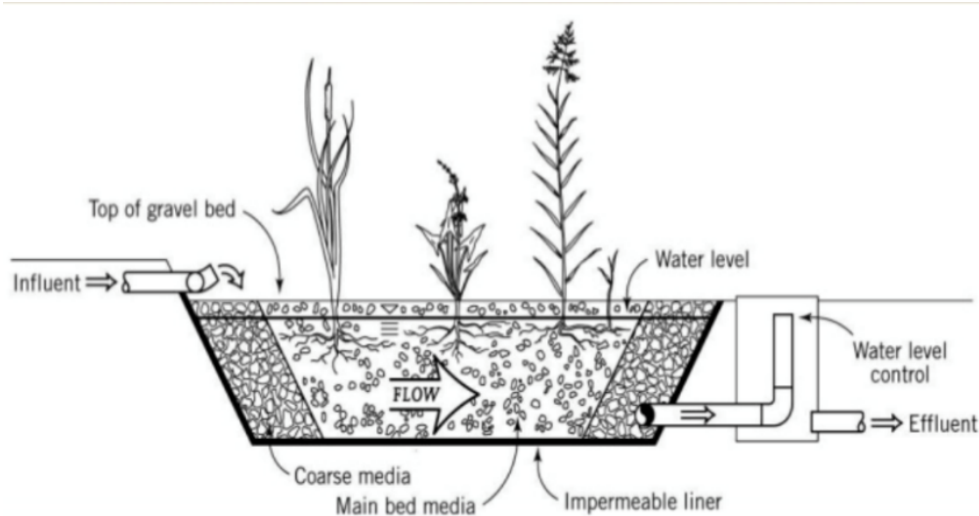


Figure 2. Fonctionnement d'un marais filtrant sous-surface à écoulement horizontal (Wallace et Knight, 2006).

La plupart des études sur l'atténuation des polluants du ruissellement agricole par HSSF visent surtout les polluants agricoles communs (Wang et al., 2018), alors que l'atténuation des pesticides par HSSF est un sujet plus récent et qui retient de plus en plus l'attention due à leur efficacité (Agudelo et al., 2010; Borges et al., 2009; George et al., 2003; Gikas et al., 2018; Matamoros et al., 2007; Wu et al., 2017). Les TW pour traiter les eaux de ruissellement agricole diffèrent de ceux utilisés pour traiter les eaux usées. La charge hydraulique est intermittente et la charge en matière organique est généralement faible (Higgins, 1993).

Le HSSF est constitué d'un substrat qui offre une grande surface de contact avec les racines des plantes, maximisant le potentiel d'absorption des polluants par les plantes (Vymazal et Březinová, 2015) et permettant la croissance des bactéries et autres microorganismes (George et al., 2003), principaux agents de la dégradation des polluants. Par exemple, Wu et al. (2017) ont conclu que les processus de dégradation par les microorganismes sont responsables de plus de 95% de la dégradation du Triazophos (insecticide) dans les HSSF. Ensuite, le HSSF est un système simple et relativement peu complexe en termes d'ingénierie comparativement à d'autres systèmes sous-surface qui nécessitent des pompes et un système de tuyauterie complexe et du même coup demandent une maintenance supérieure (Hoffmann et al., 2011). Cependant, lorsque l'on compare ce système à des étangs ou des FWS, les HSSF s'avèrent plus coûteux, puisqu'ils

nécessitent un substrat de gravier et que leur hydrologie est plus complexe (Kadlec et al., 2017). Finalement, l'efficacité du traitement est généralement plus élevée dans les HSSF que dans les autres types de TW, particulièrement par temps froid, puisqu'ils offrent une protection thermique grâce à l'effet isolant de la couche de surface non saturée et grâce à la possibilité d'ajouter une couche d'isolation comme du paillis ou du gravier (Kadlec et Wallace, 2008; Kennedy et Mayer, 2002; Wallace et al., 2000; Wang et al., 2017).

1.2.3.1 Les processus d'abattement des polluants agricoles dans un HSSF

Les mécanismes d'abattement des polluants agricoles communs varient selon leur type. Plusieurs mécanismes permettent la rétention du phosphore (P) dans les TW : la sédimentation, la précipitation, l'adsorption, et l'absorption par les plantes et les micro-organismes (Reddy et al., 1999). La rétention du P se fait principalement par des mécanismes physiques, tandis que dans le HSSF, son abattement est généralement faible, car il se produit principalement par des mécanismes biologiques (mécanismes microbiens, absorption par les plantes), qui ne permettent qu'un stockage temporaire (Pant et al., 2001). Cependant, l'adsorption et la précipitation peuvent être des mécanismes de rétention efficaces si les propriétés physicochimiques et hydrologiques du substrat le permettent. La sélection d'un substrat adéquat est donc cruciale (Pant et al., 2001; Wang et al., 2018). Les mécanismes classiques d'élimination de l'azote (N) dans les TW comprennent la sédimentation, l'adsorption, la volatilisation de l'ammoniac, l'assimilation microbienne, l'assimilation par les plantes et la nitrification / dénitrification par les bactéries (Kadlec et Wallace, 2008; Vought et al., 1995; Wang et al., 2018). Parmi ces processus, la nitrification et la dénitrification sont considérées comme les voies prédominantes pour l'élimination de l'azote dans les TW. L'azote organique devrait subir une ammonification pour passer à une forme minérale, l'ammoniac. La nitrification de l'ammoniac produit du nitrate (en présence d'oxygène), tandis que la dénitrification (en absence d'oxygène) est la transformation du nitrate en diazote (N₂), transformation irréversible et qui requiert du carbone organique (Kadlec et Wallace, 2008; Lee et al., 2009; Woltemade, 2000). En général, les HSSF offrent de bonnes conditions pour la dénitrification, tandis que leur capacité à nitrifier l'ammoniac est limitée, étant donné leur condition principalement anoxique, voire anaérobie (Kadlec et Wallace, 2008; Vymazal, 2007).

1.2.3.2 Les processus d'abattement des pesticides dans un HSSF

Des processus physiques, chimiques et biologiques contribuent à l'abattement des pesticides dans les HSSF, comme la dégradation microbienne, la sédimentation, la sorption par le substrat et l'absorption par les plantes (Kadlec et Wallace, 2008). Certains de ces processus permettent la rétention des pesticides, d'autres leur dégradation. L'activité microbienne est le principal acteur de la dégradation des pesticides (Lv et al., 2016; Mandal et Singh, 2017). Elle se produit dans les milieux aérobies et anaérobies, mais les processus de dégradation dans ces deux milieux ne sont pas les mêmes (Imfeld et al., 2009). En général, les HSSF traitant les eaux chargées de matière organique sont anoxiques, voire anaérobies, en raison de l'immersion continue du lit de filtration et de la teneur de matière organique de l'affluent (Vymazal et Březinová, 2015). Cependant, pour les effluents agricoles, cette charge significative est généralement absente, et donc la disponibilité en oxygène ne devrait pas être aussi faible. Ensuite, la rhizosphère stimule l'activité et la densité des communautés microbiennes en leur procurant des milieux propices pour leur croissance, une source de composés carbonés par les exsudats des racines et un environnement aérobie par la libération d'oxygène par les racines (Vymazal et Kröpfelová, 2009). Cependant, la photolyse et l'hydrolyse aérobie sont limitées dans les HSSF puisque le niveau d'eau est maintenu sous la surface du substrat (Vymazal et Březinová, 2015). Le temps nécessaire pour la dégradation des pesticides dépend fortement de leurs propriétés physico-chimiques, comme la demi-vie (DT50) et le coefficient de partage avec le carbone organique (K_{oc}) (Imfeld et al., 2009; Vallée et al., 2014). Les processus de rétention, que ce soit l'absorption par les plantes ou l'adsorption par la matière organique, sont des processus réversibles. En cas de changements dans le milieu, les pesticides peuvent être relâchés de nouveau (Stehle et al., 2011). Malgré tout, leur rétention prévient leur mouvement dans les eaux de ruissellement, leur laissant davantage de temps pour que les réactions de dégradation se produisent dans les TW (Rogers et Stringfellow, 2009). Un des principaux facteurs permettant d'augmenter la rétention des pesticides par adsorption est la présence de matière organique dans le substrat (Vallée et al., 2014). De plus, la matière organique permet d'augmenter l'activité microbienne et ainsi la dégradation des pesticides (Margoum et al., 2006). Dans les HSSF nouvellement installés, l'adsorption est généralement limitée. En effet, dans la plupart des cas, le substrat est composé de gravier lavé de roche concassée qui ne contient

pas de matière organique afin de garantir les propriétés hydrauliques du système et d'éviter le colmatage. L'adsorption ne peut se produire que dans les systèmes matures où la concentration de matière organique augmente en raison de la sédimentation des solides en suspension et de la formation de biofilms (Vymazal et Březinová, 2015).

1.2.4 Facteurs qui influencent l'efficacité des HSSF pour l'abattement des polluants.

Plusieurs facteurs influencent les processus d'abattement des polluants dans les HSSF, comme le substrat, la disponibilité en oxygène, le temps de rétention hydraulique (HRT), la présence de plantes et la température (Kadlec et Wallace, 2008; Vymazal et Březinová, 2015). Les basses températures ont une influence sur la performance des TW puisqu'elles diminuent l'activité microbienne (Wittgren et Maehlum, 1997). Étant donné que les processus d'abattement de l'azote et la dégradation des pesticides nécessitent l'activité microbienne, ceux-ci sont affectés par la baisse de température. Cependant, les processus physiques impliqués dans l'adsorption du phosphore et certains pesticides sont peu affectés (Kadlec et Reddy, 2001; Vymazal et Březinová, 2015). L'efficacité de l'abattement des pesticides et des polluants agricoles communs est fortement corrélée au HRT dans le système de traitement. Le temps de rétention hydraulique augmente le temps de séjour des composés chimiques dans le système et favorise ainsi le potentiel d'atténuation des pesticides grâce aux processus de rétention et de dégradation (Stehle et al., 2011). L'abattement des polluants agricoles communs est aussi plus efficace avec l'augmentation du HRT, puisque cela laisse davantage de temps pour l'accomplissement des processus, tel que la dénitrification de l'azote ammoniacal (Kadlec et Knight, 1996).

Plusieurs éléments peuvent être ajoutés au HSSF afin d'améliorer leur efficacité de traitement (Wu et al., 2014). Les plus communément utilisés et étudiés sont entre autres la recirculation (Lin et al., 2020), l'aération forcée (Butterworth et al., 2016; Nivala et al., 2007) et l'utilisation d'un substrat réactif. La composition du substrat réactif est choisie en fonction des contaminants à enlever. Pour le phosphore, un substrat riche en calcium serait plus efficace (Vohla et al., 2011); pour l'abattement du NH_4^+ et du P, des zéolithes peuvent être ajoutées au substrat (Abedi et Mojiri, 2019; Bruch et al., 2011); pour l'abattement d'un mélange de plusieurs types de

contaminants, tels que le P, le N et les contaminants organiques (pesticides, produits pharmaceutiques), le substrat peut être complété de biochar (Mohan et al., 2014; Tang et al., 2016).

1.2.4.1 Ajout de Biochar au substrat

Une des façons d'améliorer la performance des marais filtrants est d'inclure un matériau réactif tel que le biochar. En plus d'être économique et durable, le biochar est un sous-produit stable, riche en carbone et caractérisé par sa grande microporosité (Spahr et al., 2020). Il est synthétisé par pyrolyse, c'est-à-dire par carbonisation de matière végétale et/ou animale en absence d'oxygène (Ahmad et al., 2014). Le biochar est souvent utilisé en agriculture, car il est connu pour améliorer les propriétés du sol, accroître l'abondance de micro-organismes et favoriser la croissance des plantes (Atkinson et al., 2010; Elad et al., 2011; Jones et al., 2012; Kavitha et al., 2018; Lehmann et al., 2011; Palansooriya et al., 2019). Sa grande microporosité et son contenu en carbone permettent d'augmenter l'activité microbienne dans le substrat des TW (Atkinson et al., 2010; Pietikäinen et al., 2000; Verheijen et al., 2010). En effet, un facteur pouvant limiter les processus microbiens anaérobies des TW est souvent un manque de source de carbone, particulièrement pour le traitement du ruissellement agricole, car il contient une faible concentration de matière organique (Songliu et al., 2009). De plus, ses micropores et son hydrophobicité permettent une forte adsorption des contaminants organiques (Ahmad et al., 2014; Yu et al., 2010). Le biochar a été testé principalement dans différents types de marais filtrants tels que le HSSF pour l'abattement de l'azote et du phosphore des eaux usées (Gupta et al., 2016; Kasak et al., 2018). Selon Sohi et al. (2009), l'ajout de biochar au substrat permet d'immobiliser le nitrate et le phosphate, tout en augmentant leur biodisponibilité pour les plantes. Cependant, il y a encore peu d'études sur son efficacité pour le traitement des pesticides dans les marais filtrants (Tang et al., 2016). Il a été démontré que l'ajout du biochar au substrat fait augmenter l'adsorption des pesticides et leur dégradation par activité microbienne (Ouertani, 2019; Sha et al., 2020; Tang et al., 2016; Ulrich et al., 2017; Verheijen et al., 2010). Des études sur le traitement des eaux contaminées par l'atrazine (herbicide) ont montré un lien direct positif entre l'ajout de biochar et l'augmentation du degré d'adsorption du pesticide (Mandal et Singh, 2017; Zheng et al., 2010). De plus, Tang et al. (2016) ont montré que l'ajout de biochar dans le

substrat d'un TW fait augmenter l'adsorption des pesticides et leur dégradation par activité microbienne. Le biochar semble être un élément prometteur pour l'amélioration de l'abattement des polluants du ruissellement agricole. Wang et al. (2012, 2015) ont observé qu'un amendement de biochar augmente la sorption de CAP dans le sol, mais pour l'instant, aucune étude ne porte sur l'efficacité du biochar pour l'abattement du CAP en marais filtrant.

1.2.4.2 Les espèces de plantes

Les plantes jouent un rôle essentiel dans les HSSF, augmentant leur efficacité (Kadlec et Wallace, 2008). Bien que l'absorption par les plantes ne soit qu'un stockage temporaire des contaminants, elles fournissent un milieu de vie pour une communauté microbienne (Kadlec et Wallace, 2008). Le choix des espèces de macrophytes à établir au sein d'un TW dépend de plusieurs caractéristiques (Gagnon et al., 2012; Kadlec et Wallace, 2008; Vymazal, 2011b). En plus d'être des plantes de milieu humide, celles-ci doivent être tolérantes aux stress de contamination et de saturation en eau (Kadlec et Wallace, 2008). Une grande biomasse et une grande densité de tiges sont requises pour permettre une meilleure résistance aux flux d'eau et une meilleure absorption des polluants (Kadlec, 2019). De plus, l'espèce a une influence sur l'activité, la densité et la distribution des microorganismes dans les TW, entre autres par la taille de sa biomasse racinaire qui procure une plus grande surface de croissance et une meilleure oxygénation pour la communauté microbienne (Gagnon et al., 2007; Vymazal, 2011b). Enfin, l'utilisation de plantes indigènes est privilégiée en TW puisque ces espèces sont bien adaptées au climat local et afin de réduire les risques d'introduire des plantes exotiques envahissantes dans les milieux humides naturels environnants (Kochi et al., 2020; Rodríguez et Brisson, 2015). La différence de performance entre les espèces de plantes est difficile à démontrer, puisqu'elle dépend du contexte de traitement et des polluants à traiter. Dans leur revue de littérature, Brisson et Chazarenc (2009) ont montré que le choix d'espèces de plantes a une influence sur la performance des TW, mais qu'il reste difficile de faire des généralisations. Les biomasses aérienne et racinaire semblent toutefois des paramètres pouvant refléter l'efficacité de l'élimination. Malgré tout, les espèces sélectionnées dans les marais filtrants demeurent restreintes. La plante de loin la plus utilisée dans le monde est *Phragmites australis* (roseau commun). Des espèces des genres *Typha* et *Scirpus* sont aussi couramment utilisées (Vymazal, 2011b).

Pour l'instant, peu d'études fournissent des données comparatives permettant d'évaluer l'efficacité relative de différentes espèces végétales dans l'amélioration de la qualité du ruissellement agricole contaminé par des pesticides. Moore et al., (2013) ont détecté une différence entre trois espèces indigènes des États-Unis, dans leur capacité d'atténuer certains pesticides associés au ruissellement agricole. Les TW plantés de *Leersia oryzoides* se sont avérés plus efficaces pour atténuer l'atrazine et la perméthrine que ceux plantés de *Typha latifolia* et *Sparganium americanum*, probablement en raison de sa grande densité et de sa capacité à s'adapter aux changements de régimes hydrologiques. Par contre, dans leur étude, aucune différence entre les espèces végétales n'a été détectée pour l'abattement du diazinon. Tang et al., (2019) ont aussi détecté une différence entre espèces végétales dans les TW pour l'abattement des pesticides. En effet, la demi-vie la plus courte du chlorpyrifos était dans le TW planté de *Canna indica*, suivie de celle avec *Cyperus alternifolius* et *Iris pseudacorus*, qui semblait lié au taux d'évapotranspiration (ET) des espèces. Cela semble correspondre aux résultats de Lv et al. (2016) qui ont détecté une corrélation entre le taux d'évapotranspiration de différentes espèces végétales et l'élimination de l'imazalil et du tébuconazole dans les TW. Les résultats de ces études semblent montrer que le choix des espèces de macrophytes semble avoir une influence sur la performance des TW, mais plus de recherches sont nécessaires.

1.3 Objectifs et hypothèses

Il y a un grand manque de connaissances concernant l'efficacité des marais filtrant pour le traitement du CAP, insecticide émergent dont l'écotoxicologie est encore peu étudiée. En outre, peu d'études fournissent des données comparatives sur la performance de différentes espèces de plantes et sur l'efficacité du biochar pour l'abattement des pesticides dans les HSSF. Par conséquent, l'objectif général de cette étude est d'optimiser l'utilisation du marais filtrant sous-surfacique à écoulement horizontal (HSSF) pour l'abattement du CAP du ruissellement agricole. De cet objectif général, en découlent deux objectifs spécifiques et trois hypothèses:

Objectif spécifique 1

Déterminer l'effet de l'ajout du biochar au HSSF sur l'abattement du CAP.

Hypothèse 1 : La présence de biochar dans le substrat aura un effet positif sur la performance des HSSF dans l'abattement de CAP.

Objectif spécifique 2

Déterminer la performance de trois macrophytes indigènes plantées dans un HSSF pour l'abattement du CAP.

Hypothèse 2.1 : La présence des macrophytes aura une influence positive sur la performance des HSSF pour l'abattement de CAP.

Hypothèse 2.2 : Les HSSF plantés des espèces ayant une biomasse et un taux d'évapotranspiration plus élevés auront un plus grand abattement de CAP.

1.4 Approche générale et contexte de l'étude

Cette étude fait partie du grand projet d'atténuation de la pollution agricole par ouvrages végétalisés au lac Saint-Pierre. Ce Projet est financé par le Fonds Traversy-Langlois pour la protection des écosystèmes et initié par l'Unité de Recherche en Gestion de l'Environnement et Nouvelles Technologies (URGENT), à l'Institut de Recherche en Biologie Végétale (IRBV). Pour répondre aux objectifs, l'approche choisie est une expérience par mésocosmes de marais filtrants HSSF, plantés de trois espèces de plantes indigènes. Aussi, le biochar est ajouté au substrat pour une espèce de plantes. Ces mésocosmes ont été alimentés par une solution synthétique simulant le ruissellement agricole. Cette approche expérimentale par mésocosmes, permettant la réplication et le contrôle précis des variables, est essentielle, car elle seule permet d'évaluer l'influence de divers paramètres (type de substrats, types de végétaux, etc.) sur le processus de captation des polluants. L'échantillonnage de l'affluent, de l'effluent et de l'eau à l'intérieur des mésocosmes a permis de calculer l'abattement du CAP par chacun d'eux, en utilisant la méthode du bilan de masses. L'abattement du CAP ainsi que d'autres paramètres ont été testés statistiquement entre les traitements avec réplicats. Les traitements non plantés ont été utilisés pour une comparaison qualitative sans analyse statistique en raison de l'absence de réplication. Le cas échéant, nous avons appliqué un modèle linéaire mixte pour tester la significativité statistique de l'interaction entre le traitement et le temps. Lorsque l'interaction était significative, des analyses séparées ont été effectuées pour chaque date d'échantillonnage. Une analyse par mesures répétées de la variance (ANOVA) a été utilisée pour déterminer si les différences entre les traitements étaient statistiquement significatives ($\alpha = 0,05$), suivie d'un test de différence significative honnête (DHS) post-hoc de Tukey lorsque l'ANOVA globale était significative.

Dans cette étude, trois espèces de macrophytes indigènes au Québec ont été sélectionnées: *Phragmites australis* subsp. *americanus*, *Scirpus cyperinus* et *Sporobolus michauxianus*. Les genres *Phragmites* et *Scirpus* sont réputés pour leur efficacité dans les TW (Gaboutloeloe et al., 2009; Kadlec et Wallace, 2008; Vymazal 2011b; Vymazal, 2013). La sous-espèce indigène *P. australis* subsp. *americanus* est une alternative au roseau commun exotique *P. australis* subsp. *australis* largement utilisé, envahissante en Amérique du Nord et dans d'autres parties du monde (Saltonstall, 2002). Rodríguez et Brisson (2015) ont suggéré que *P. australis* subsp. *americanus*

serait une bonne candidate pour une utilisation dans les TW. Holdredge et coll. (2010) ont constaté que les rhizomes du roseau d'Amérique produisent plus de racines que le roseau commun exotique, ce qui suggère qu'il est compétitif dans des conditions limitées en nutriments. *Scirpus cyperinus* a été utilisé dans plusieurs types de TW (Behrends et al., 1996; Demchik et Garbutt, 1999; Kohler et al., 2004) et dans la gestion du ruissellement de route (Winston et al., 2012). Il a été prouvé qu'elle s'adapte aux conditions de stress et qu'elle est efficace pour éliminer les polluants issus des fertilisants et les métaux traces de l'eau polluée (Demchik et Garbutt, 1999). *Sporobolus michauxianus*, (syn. *Spartina pectinata*), qui n'a pas encore été testé dans TW, devrait elle aussi être une bonne candidate dans les TW traitant le ruissellement agricole (Bonilla-Warford and Zedler, 2002). C'est une espèce de milieu humide, à croissance rapide, qui possède une grande biomasse et une bonne tolérance aux stress environnementaux (Lee et al., 2011; Madakadze et al., 1998; Quinn et al., 2015; Skinner et al., 2009; Weaver et Fitzpatrick., 1932). Elle est utilisée pour la stabilisation des berges (Weaver and Fitzpatrick, 1932) et pour la production de biogaz (Lee et al., 2011). Elle se trouve naturellement dans les prairies humides du lac Saint-Pierre (Dubois, 2019; Hudon et al., 2004).

Le chapitre 2 du mémoire sera soumis pour publication dans Ecological Engineering avec Khalil Abas, Jacques Brisson, Marc Amyot, Jacques Brodeur, Sung Vo Duy, Juan Manuel Montiel-León, Sébastien Sauvé, Veronika Stork et Margit Kõiv-Vainik comme auteurs. Khalil Abas a collecté et analysé les données, et a effectué les analyses statistiques. Margit Kõiv-Vainik et Jacques Brisson ont conçu et supervisé l'expérience. Sébastien Sauvé, Sung Vo Duy et Juan Manuel Montiel-León ont préparé le protocole et l'analyse des échantillons de chlorantraniliprole. Khalil Abas a effectué la rédaction du manuscrit, qui a été par la suite commenté et annoté par Jacques Brisson, Margit Koiv-Vainik, Marc Amyot, Jacques Brodeur, Sung Vo Duy et Veronika Stork.

Chapitre II – Effects of plants and biochar on the performance of treatment wetlands for removal of the pesticide chlorantraniliprole from agricultural runoff

2.1 Abstract

Chlorantraniliprole (CAP) is an emergent insecticide used worldwide despite the risk of contaminating water bodies. Treatment wetlands (TWs) have shown great potential for mitigating various pesticides in agricultural runoff, but little is known about CAP removal. The aim of this study was to determine the effect of adding biochar to horizontal subsurface flow treatment wetlands (HSSF TWs) and the performance of three macrophyte species (*Phragmites australis* subsp. *americanus*, *Scirpus cyperinus* and *Sporobolus michauxianus*) in CAP removal. Removal efficiency was calculated over a one-month period using the mass balance method in mature HSSF mesocosms fed with synthetic agricultural runoff containing CAP. To reflect temporal changes in agricultural runoff dynamics, two CAP concentrations were used in influent: a peak concentration (4 µg/L) for the first week and a trace concentration (0.4 µg/L) for the three subsequent weeks. Results showed that mesocosms with biochar were very effective in removing CAP mass (90 to 99%) and remained so throughout the experimental period. On the other hand, the level of CAP removal achieved in planted mesocosms without biochar was low (less than 13%). Aboveground biomass and evapotranspiration rate were measured, but no general pattern in CAP removal efficiency was detected between the different planted treatments without biochar. However, planted treatments acted as a buffer zone, accumulating CAP and reducing its peak mass in effluent. Evapotranspiration rates of *Scirpus* and *Phragmites* were higher than that of *Sporobolus*, resulting in a greater buffering effect. This study suggests that addition of biochar to HSSF TW substrate is a promising approach for CAP mitigation in agricultural runoff, but long-term efficiency remains to be assessed.

Keywords: Horizontal subsurface flow constructed wetlands; pesticides; macrophytes; *Phragmites australis* subsp. *americanus*, *Scirpus cyperinus*; *Sporobolus michauxianus*; substrate enhancement.

2.2 Introduction

The extensive use of pesticides in agriculture contributes to water contamination and poses a significant threat to aquatic ecosystems, human health and biodiversity (Cimino et al., 2016; Dabrowski et al., 2002). In the last two decades, a wide variety of pesticides claimed to have a lesser impact on ecosystems have been approved (Umetsu and Shirai, 2020), despite the lack of in-depth knowledge of their ecotoxicological risk to the environment (Rortais et al., 2017). Chlorantraniliprole (CAP), an emerging insecticide commercialized in 2007, is part of the new chemical class anthranilic diamides (Lahm et al., 2007) and has been registered in many countries (Bassi et al., 2009; Lewis et al., 2016). It is commonly applied as a seed treatment to soil drenches, or through chemigation of a wide range of crops such as cereals, oilseeds, fruits, vegetables and pulses (EPA, 2008). Chlorantraniliprole is xylem-mobile, allowing its absorption by the plant and translocation in aerial parts, thereby providing effective control against chewing insect pests (Selby et al., 2017). It is considered to have a moderate to narrow spectrum of activity against pests, targeting the insect ryanodine receptor (Lahm et al., 2007). CAP is intended to replace pyrethroids and neonicotinoids because of reduced toxicity to some Hymenopteran pollinators (Schmidt-Jeffris and Nault, 2016). However, it is toxic to several non-target vertebrates, such as fish, and highly toxic to freshwater invertebrates (EPA, 2008; Lewis et al., 2016; SaGE pesticide, 2019). Also, the Pesticide Properties DataBase (Lewis et al., 2016) reports that several laboratory and field studies have shown that chlorantraniliprole biodegrades very slowly, with a typical half-life of 597 days in soil and 170 days in water and sediment. CAP poses a high risk of contamination of rivers and aquifers because it is a moderately mobile insecticide that persists in soil and water, with a high leaching potential (Lewis et al., 2016). Heavy rains shortly after pesticide application may result in a substantial loss of CAP through leaching and surface runoff (Pandey et al., 2020). This insecticide is increasingly detected in surface and groundwater in several regions of the world (Deng, 2019; Giroux, 2018; Lalonde and Garron, 2020; Malaj et al., 2020; Marsala et al., 2020). In rice fields in California, CAP is expected to persist in soils and have unintended long-term consequences such as chronic exposure to wildlife, development of pest resistance, aqueous phase desorption and leaching to groundwater (Redman et al., 2020). Therefore, it is critical to

develop and implement ecological and sustainable technologies for preventing and managing such pollution of the environment.

The use of treatment wetlands (TWs) in agricultural environments is an efficient and inexpensive management strategy to reduce the release of pesticides into the environment. They operate as ecological engineered systems that use natural processes involving vegetation, soils, and their associated microbial assemblages to improve water quality (Hammer, 1989; Kadlec and Wallace, 2008; Vymazal and Březinová, 2015). The effectiveness of horizontal subsurface flow treatment wetlands (HSSF TWs) to mitigate pesticide contamination has drawn increasing attention (Agudelo et al., 2010; Borges et al., 2009; George et al., 2003; Gikas et al., 2018; Matamoros et al., 2007; Wu et al., 2017). These TWs have shown high potential for pesticide removal, mainly through microbial degradation (George et al., 2003; Lv et al., 2016; Mandal and Singh, 2017; Wu et al., 2017) and plant uptake (Vymazal and Březinová, 2015). Additionally, pesticide sorption can be an influential process when substrate enhancements (e.g. addition of reactive materials) are used, and in mature HSSF systems, where the organic matter concentration increases following sedimentation of suspended solids and the formation of biofilm (Vymazal and Březinová, 2015). The removal of several classes of pesticides (organophosphates, pyrethroids, organochlorine) has been tested in HSSF TWs, but the efficiency and prominence of the different processes involved are variable (Liu et al., 2019; Matamoros et al., 2007; Tang et al., 2016; Wu et al., 2017). To the best of our knowledge, no study has yet investigated the efficiency of TWs in removal of CAP or other insecticides from the anthranilic diamide class.

One approach to increase the efficiency of HSSF TWs is to enhance the substrate by adding a reactive material such as biochar, a cost-effective and sustainable product (Spahr et al., 2020). Biochar is a stable by-product synthesized by pyrolysis, i.e. by carbonization of plant and/or animal biomass in the absence of oxygen (Ahmad et al., 2014). Its high microporosity and high carbon content allow high adsorption of organic contaminants and increase microbial biomass, activity and diversity in soil (Ahmad et al., 2014; Atkinson et al., 2010; Pietikäinen et al., 2000; Verheijen et al., 2010; Yu et al., 2010). In a TW context, biochar addition has proven to promote microbial diversity (Ji et al., 2020; Sha et al., 2020) and to increase HSSF TW efficiency in removing common agricultural pollutants from wastewater, including nitrogen and phosphorus (Bolton et

al., 2019; Dalahmeh et al., 2019; Gao et al., 2018; Gupta et al., 2016; Jia et al., 2020; Kasak et al., 2018).

A few recent studies have shown that adding biochar to the TW substrate can also improve pesticide removal (e.g. Ouertani, 2019; Sha et al., 2020; Tang et al., 2016; Ulrich et al., 2017). Other studies have tested CAP removal in agricultural soils amended with biochar (Sun et al., 2020; Wang et al., 2015; Wang et al., 2012). For instance, Wang et al. (2012, 2015) observed that adding a biochar amendment to the soil significantly increases CAP sorption and decreases its bioavailability. In short, these studies have shown that biochar addition could promote the removal of pesticides from agricultural runoff, but more studies are needed under TW conditions to evaluate the removal of emergent pesticides like CAP.

In addition to substrate properties, plants may play a critical role in HSSF TWs by increasing pesticide removal (George et al., 2003; Liu et al., 2019; Vymazal and Březinová, 2015). Although plant uptake constitutes only temporary storage of contaminants, plants also provide a living environment for a microbial community, mainly in the rhizosphere zone (Kadlec and Wallace, 2008). The choice of wetland plant species to establish within a TW depends on characteristics such as tolerance to stress, large biomass and fast growth, and if they are native to the region (Gagnon et al., 2012; Kadlec and Wallace, 2008, Rodríguez and Brisson, 2015; Vymazal, 2011b). In their literature review, Brisson and Chazarenc (2009) showed that differences in plant performance are difficult to assess because they depend on the treatment context and the pollutants to be treated. Nevertheless, the identity of plant species influences the performance of TWs.

The objectives of the present study were to determine the effects of biochar addition to the substrate of HSSF TWs and plant species on CAP removal from agricultural runoff. To achieve our objectives, a HSSF TW experiment was conducted in mesocosms using simulated agricultural runoff containing CAP. The mesocosms were planted with either *Phragmites australis* subsp. *americanus*, *Scirpus cyperinus* or *Sporobolus michauxianus*. Biochar was added to the substrate of a subset of the mesocosms.

2.3 Materials and methods

2.3.1 Selection of plant species

Three species of macrophytes were selected for this study: *Phragmites australis* subsp. *americanus* (American reed), *Scirpus cyperinus* (Woolgrass) and *Sporobolus michauxianus* (Prairie cordgrass). All are native to Canada (Brouillet et al., 2010 +) and have suitable characteristics for TWs, such as large biomass, rapid growth, tolerance to contamination and water saturation stresses, as well as adaptation to local climate (Mozdzer and Zieman, 2010; Quinn et al., 2015; Skinner et al., 2009; Squire et Valk, 1992; USDA, 2002). The genera *Phragmites* and *Scirpus* are commonly planted in TWs because of their ability to effectively remove contaminants (Gaboutloeloe et al., 2009; Kadlec and Wallace, 2008; Vymazal 2011; Vymazal, 2013). Although the exotic common reed *P. australis* subsp. *australis*, widely used for this purpose, is invasive in North America and other parts of the world (Saltonstall, 2002), Rodríguez and Brisson (2015) suggested that *P. australis* subsp. *americanus* is a good alternative candidate for TWs, since its effectiveness is similar. Holdredge et al. (2010) showed that American reed rhizomes produce more roots than the common reed, which suggests that American reed competes well under nutrient-limited conditions. *Scirpus cyperinus* has been planted in several types of TWs (Behrends et al., 1996; Demchik and Garbutt, 1999; Kohler et al., 2004) and in roadway runoff management (Winston et al., 2012). It adapts well to stressful conditions and is efficient in removing fertilizers and trace metals from polluted water (Demchik and Garbutt, 1999). *Sporobolus michauxianus*, (syn. *Spartina pectinata*) has not yet been tested in TWs but should also be a good candidate for those treating agricultural runoff (Bonilla-Warford and Zedler, 2002). This species is used for bank stabilization (Weaver and Fitzpatrick, 1932) and biofuel production (Lee et al., 2011). It grows rapidly in early spring and produces a large amount of biomass (Madakadze et al., 1998).

2.3.2 Experimental setup

2.3.2.1 Location and climate

The experiment was conducted at the Montréal Botanical Garden in Montréal, Québec, Canada (latitude: 45°33'43.00" N; longitude: 73°34'18.50" W). The experimental mesocosms were placed

outdoors, exposed to rainfall events, daily and seasonal natural temperature, natural light variations and other environmental variables. The region has a humid continental climate with a warm, humid summer and a cold winter. The mean monthly temperature reaches a maximum of 20.9 °C in July and a minimum of -10.2 °C in January. Annual precipitation is 1000 mm of which 22% falls as snow, and the growing season lasts about 195 days, from mid-April to mid-September (Environment Canada, 2020).

2.3.2.2 Experimental design

The experiment included 14 horizontal subsurface flow treatment wetland (HSSF TW) mesocosms and utilized a randomized block a posteriori design. Twelve of the mesocosms were planted and 2 unplanted. Nine mesocosms contained a gravel substrate and were planted with one of the 3 species, resulting in 3 replicates per species. Three additional replicates of the *Scirpus cyperinus* mesocosm contained gravel substrate with 15% by volume of added biochar. Two unplanted mesocosms were used as control: one with gravel substrate and another with gravel substrate with 15% by volume of added biochar. The experimental setup is illustrated in the Annexe, in Figure 10. In the text below, the name of the genus refers to the treatment in which the species was planted, and the name of the unplanted treatments are referred to as “unplanted”. Therefore, the planted treatments are referred to as: *Phragmites*, *Scirpus* and *Sporobolus*. For mesocosms with added biochar, the treatment containing *Scirpus* is referred to as “*Scirpus* with biochar”, and the unplanted treatment is referred to as “unplanted with biochar”.

2.3.2.3 Mesocosms

The main substrate was an inert Ø5-12 mm gravel of granitic origin (Agrebec Inc.). The entry and exit areas contained a coarse Ø20-28 mm gravel to facilitate water distribution. To determine the effect of biochar on CAP removal, biochar was added to the granite substrate (15% by volume; Ø3-7 mm; charcoal: 50% maple; 25% beech; 25% birch; pyrolysis at maximum temperature of 600 °F; Feuille d’Érable Inc.) of four mesocosms. The biochar was well mixed with the granite gravel.

Each of the 14 mesocosms consisted of a 270L plastic tank (injection molded pond; L × W × H = 130 × 80 × 46 cm; Laguna Inc.), equipped with inflow and outflow pipe systems. At one end of each mesocosm, a bottom-perforated (Ø 0.6 cm holes) PVC water inflow pipe (Ø 10.2 cm)

distributed the inflow evenly in the mesocosm. Inside the mesocosm, at the opposite end, a perforated (\varnothing 1.3 cm holes) PVC water outflow pipe (\varnothing 5.1 cm) collected the effluent and channelled it into the overflow system. The overflow system maintained the water level in the mesocosms at 0.39 m (2 cm below the substrate surface). The overflow water was collected in a 20 L graduated plastic bucket, from which some of the water samples were collected. A valve connected to the outflow pipe was also used for water sampling. The water outflow pipe was connected to a vertical aeration pipe (Fig. 3).

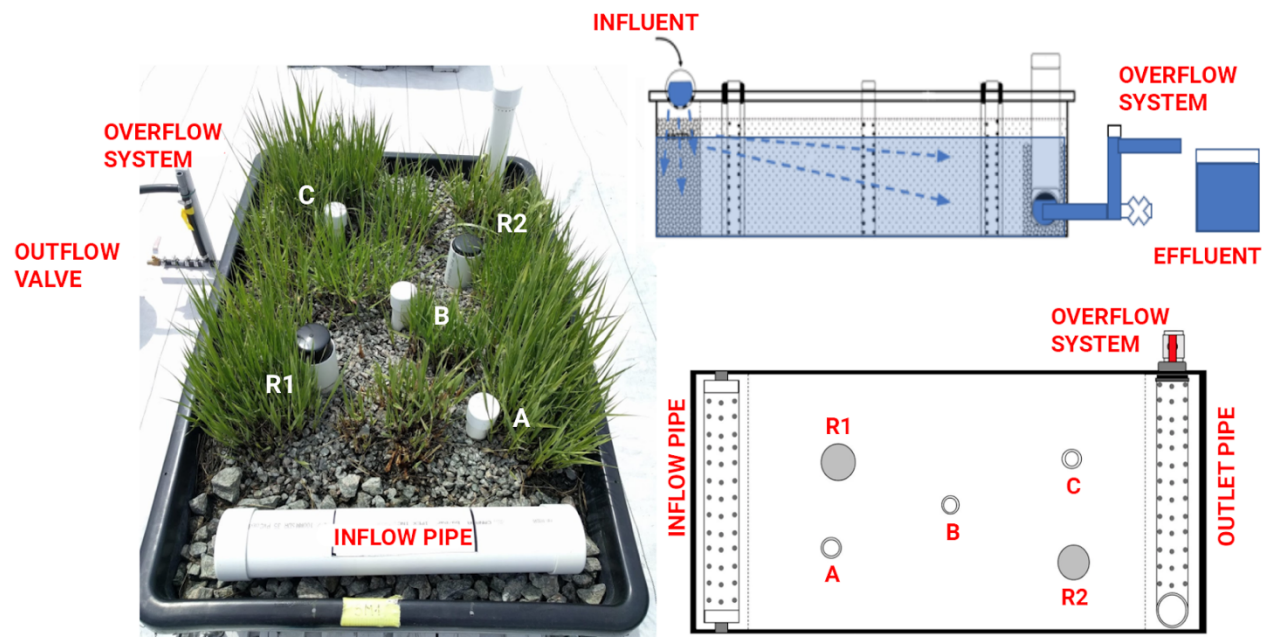


Figure 3. Pipe system in the mesocosms. Left: photo of a mesocosm; Top right: schematic sectional view, with movement of the water; Bottom right: schematic plan view. A, B, C: piezometer pipes. R1, R2: rhizotron pipes.

In each mesocosm, three PVC piezometer pipes for sampling purposes (A, B and C) were placed diagonally at 3 different distances from the water inflow zone (Fig. 3). The pipes were perforated (holes \varnothing 1.3 cm) in a chessboard pattern (4 holes around the pipe per each 5 cm length of the pipe) to avoid hydraulic disturbance of the water flow. In addition, they were covered with a plastic net to prevent the substrate and plant roots from penetrating the pipe. In this experiment, only the B piezometer pipe was used for sampling. In each mesocosm, two rhizotron pipes (\varnothing 7 cm transparent acrylic tubes sealed on the bottom) were placed in two different positions. Each could accommodate a rhizotron camera (CI-600 In-Situ Root Imager; CID Bio-Science) to take

photographs (360°, total of 37 cm depth from the substrate surface) for the purposes of monitoring the root system growth.

2.3.4 Simulated agricultural runoff

Plants were given a full season (2018) to establish within the gravel substrate, in order to ensure they reached maturity before the beginning of the experiment (June 2019). Further information on plant preparation prior to the experiment is presented in the Supplementary material (S1). In early spring 2019, the mesocosms began to be fed with a fertilizer solution simulating agricultural runoff, to reflect the conditions found in agricultural drainage ditches. The chemical composition of the influent prepared from tap water and nutritional additives is shown in Table 1. Nitric acid was also added to the solution to regulate pH. To ensure normal plant growth in the inert gravel substrate, the nutrient concentration in the influent was slightly higher than that typically found in agricultural runoff (Kasak et al., 2018; Kato et al., 2009; Koskiaho et al., 2003).

Tableau 1. Average ($X \pm SD$) concentrations of nutrients measured in influent during the 2019 season.

Elements	Concentration (mg/L)
N	30.1 (13.8)
P	6.0 (0.6)
K	51.1 (3.3)
Ca	57.5 (3.0)
Mg	14.6 (1.1)
S	0.03 (0.01)
C	65.8 (6.8)
Fe	0.75 (0.12)

The synthetic solution (influent) simulating agricultural runoff was prepared on watering day, in two 900 L polyethylene tanks, for a total of 1800 L of solution. The solution was mixed and then pumped, using an electrical pump and a hose, to 20 L containers, one of which was located near each mesocosm. Watering was done manually, in 20 L rounds for each of the 14 mesocosms, for a total of 6 rounds to reach 120 L per mesocosm. On each watering day, a random watering order was applied. Water level measurements were taken from the sampling piezometer (Fig. 3), before

and after each watering, using a measuring stick and a measuring tape. After each round, the overflow water was collected in a 20 L graduated bucket and measured. These measurements were used to calculate water balance for each mesocosm for each watering day. Each feeding event lasted 6 to 8 hours. The different components of this system are shown in Figure 4.

According to several studies (George et al., 2003; Gupta et al., 2016; Vymazal and Březinová, 2015), the hydraulic retention time (HRT) in HSSF TWs differs greatly (for example 2 to 20 days) depending on several factors: average precipitation, the number of rain events per week, the season, design, experimental setup, TW layout, etc. In our study, we used a theoretical HRT of 4.4 days, with a feeding of 120 L per mesocosm, twice a week, and a pore volume of approximately 150 L, calculated at the beginning of the season (May 2019). This HRT value is similar to that found in comparable mesocosm studies (Gikas et al., 2018; Gupta et al., 2016; Zhou et al., 2018), and was adapted to the experimental conditions and local climate (average precipitation of 7 mm/event in the Lac St-Pierre region; 3 rain events per week; Environment and Climate Change Canada, 2019).



Figure 4. Aerial photos of the experimental setup taken in August 2019. Top: Aerial view of the experimental setup. IN1: inflow tank 1; IN2: inflow tank 2. Bottom: Close-up view of a mesocosm. A: 20 L influent container; B: Perforated water inlet pipe; C: Water outlet valve for sampling and draining of the mesocosms; D: Overflow; E: 20 L bucket; F: 10 L bucket for combined overflow sample collection.

The experiment to determine the fate of chlorantraniliprole (CAP) in these experimental systems was carried out from August 8 to September 2, 2019. Two different concentrations of CAP (properties shown in Table 7, Annexe) were added to the influent during these 4 weeks (8 applications in total). The concentrations were calculated and prepared from the commercial formulation Coragen®. A dilution of the commercial product (working solution) was prepared in

order to transfer and mix the volumes of solution corresponding to the desired influent CAP concentrations in the influent tank. To simulate the dynamics of CAP in agricultural runoff after its field application, a “peak” concentration (4 µg CAP/L, equivalent to 480 µg per mesocosm) was used during the first week (two applications: P1 and P2), followed by a trace concentration (0.4 µg CAP /L, equivalent to 48 µg per mesocosm) during the three subsequent weeks (six applications: T1 to T6). In this experiment, the CAP “peak” concentration reproduced the agricultural runoff in stormwater flowing from agricultural lands during a rain event after pesticide application. Generally, pesticide concentrations in agricultural runoff are particularly high during storm events that follow shortly after pesticide application to agricultural fields; subsequently, lower concentrations are usually found in surrounding water bodies (Tournebize et al., 2017; Vymazal and Březinová, 2015). To reproduce the CAP concentrations in agricultural runoff, we relied on data collected by Québec’s Ministry of the Environment and the Fight against Climate Change (MELCC), from the rivers of the Lac-Saint-Pierre watershed (Giroux, 2019). The peak concentration of 4 µg/L tested in our experiment was 10 times greater than the maximum concentration found in waterways (river concentration determined 0.4 µg/L), in order to reproduce the runoff in drainage ditches next to agricultural fields shortly after pesticide application. This peak concentration was used during the first two applications (indicated with P1, P2). For the following six applications (T1 to T6), a trace concentration of 0.4 µg/L, was used to represent the subsequent less concentrated runoff.

2.3.5 Sample collection, monitoring and analysis

2.3.5.1 Plant monitoring

Plants were measured throughout the growing season in order to monitor their health and growth. The height of shoots and flowers, base diameter and number of flowers and shoots were evaluated 4 times during the growing season (May, July, August and September). At the end of the season, the above-ground plant biomass of each mesocosm was cut down, collected and the wet weight was measured on the same day. Aerial parts of plants in 5 randomly selected zones within the mesocosm were dried (for 1 month in a greenhouse cubicle at 35°C, then for 2 days in an oven at 70°C) and the dry weight was measured (Starfrit digital scale, 1 g accuracy). The total

above-ground plant biomass obtained from mesocosms was calculated using the average of dry and wet weight ratio of the 5 selected zones. Root and rhizome growth inside the mesocosms was monitored using the rhizotron pictures at the end of September, after the CAP application period.

2.3.5.2 Evapotranspiration

Water loss through evapotranspiration (ET) was calculated twice weekly by measuring total inlet volume, the variation of volume inside the mesocosms and total outlet volume following Eq. 1 (Gagnon et al., 2012).

$$\text{Eq. 1: } ET = V_{in} - ((V_{t2} - V_{t1}) - V_{out})$$

V_{in} = Volume of influent and rain

V_{t1} = Volume inside mesocosm, before watering (9 am)

V_{t2} = Volume inside mesocosm, before next watering (9 am)

V_{out} = Volume collected from the outlet (overflow), between waterings.

The volume of capillary water in the drained portion of the mesocosms was not included in the ET calculation, since it is considered negligible (Stefanakis and Tsihrintzis, 2011). Average evapotranspiration rate (cm/d) was calculated as the total volume lost by evapotranspiration divided by the surface of the mesocosm and by the number of days between waterings.

2.3.5.3 Water analysis

Electrical-conductivity (EC), pH, total dissolved solids (TDS) and redox potential (ORP) were measured once a week, throughout the feeding period (May to October). These measurements were taken in order to monitor the general conditions in the mesocosms. The influent samples and combined samples of effluent were taken over the course of an entire watering day and were analyzed within a day by a multiparametric probe (Hanna Instruments®). For these parameters, samples of the influent, water within the mesocosms and effluent were collected and analyzed. Samples were placed in a cooler before being stored in a refrigerator until analysis, which took place within 24 hours.

Chemical analysis of total suspended solids (TSS), chemical oxygen demand (COD), total Kjeldahl nitrogen (TKN), nitrate (NO_3^-) ortho-phosphate (PO_4^{3-}), total organic carbon (TOC), ammonium (NH_4^+), total phosphorus (TP), metals (Ca, K, Mg, Fe) and hydrogen sulfide (H_2S) was carried out throughout the season to monitor the changes in water composition of the mesocosms. For these parameters, samples were taken from the influent and the effluent (combined sample of the overflow collected during the watering day) of the mesocosms. Samples were placed in coolers and delivered within a day to an accredited laboratory (Eurofins Environex, Longueuil, Québec, Canada). The chemical analyses were performed according to the standard methods (APHA, 2012; CEAEQ, 2019)

To monitor CAP concentration in the water of the mesocosms, samples were collected from the influent, the water inside the mesocosms before and after watering (sampling from the outflow valve and B piezometer), as well as the effluent (sampling from the overflow system). CAP samples of 25 mL were taken in amber glass bottles and stored in the freezer (at $-18\text{ }^\circ\text{C}$), until analysis.

CAP level in the water of the mesocosms was monitored on a total of 9 dates. The water that remained in the mesocosms since the last watering was sampled just before the next watering. Sampling was conducted on each watering day, throughout the CAP application period, and additional sampling was done during the watering day that followed the last CAP application.

CAP removal was calculated for 4 applications (P1, P2, T1, T2), by measuring CAP concentration in influent, in the water inside the mesocosms before watering, and in the effluent (Eq. 2). CAP concentration in effluent was monitored for 2 dates (P2 and T1) and an approximation was calculated for the two other applications (P1 and T2) using the proportion of CAP concentration inside the water of the mesocosms before and after the watering. Values were corrected for water loss due to evapotranspiration. Water sample results were converted from units of concentration to mass using water level measurements and a correlation between water volume and depth of the mesocosms.

Eq. 2: Mass Removal = $M_{in} - ((M_{t2} - M_{t1}) - M_{out})$

M_{in} = Mass of CAP in influent

M_{t1} = Mass of CAP in water inside the mesocosm, before watering (9 am)

M_{t2} = Mass of CAP in water inside the mesocosm, before next watering (9 am)

M_{out} = Mass of CAP in the water collected from the outlet, between watering events.

Percentage of removal for each watering event was calculated as the total mass removed, divided by the mass of CAP inside the mesocosm before watering. Cumulative CAP mass removal was calculated as the sum of CAP removal for each watering day.

2.3.5.4 CAP analysis

Samples were analyzed by on-line solid-phase extraction (on-line SPE) coupled to liquid chromatography tandem mass spectrometry through a heated electrospray ionization source (LC-HESI-MS/MS). The instrumental method was adapted from Goeury et al. (2019). An Accela 600 quaternary pump (Thermo Finnigan, San Jose, CA) was used for the sample loading step (5 mL injection volume) onto an on-line Hypersil Gold aQ C18 column (20 mm x 2.1 mm, 12 μ m particle size) for sample pre-concentration. The elution step was carried out using an Accela 1250 quaternary pump (Thermo Finnigan, San Jose, CA) and chromatographic separation was performed with a Hypersil Gold column C18 (50 mm x 2.1 mm, 1.9 μ m particle size) maintained at 50°C in a thermostated column compartment. A TSQ Quantiva triple-quadrupole mass spectrometer (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA) was used for analyte detection and quantification. The mass spectrometer was operated in selected reaction monitoring (SRM) mode and ionization was achieved in negative mode. The detection limit of CAP was 5 ng/L. More details on CAP analysis and quality control are presented in the Supplementary material (S3).

2.3.5.5 Statistical analyses

All values are reported as mean \pm the standard error of the mean unless otherwise noted. Comparison of the following parameters was tested statistically between treatments: dry above-ground biomass, CAP concentration and mass in effluent, CAP removal, CAP in water inside each mesocosm, season average of evapotranspiration. All statistical analyses were done on four treatments with replicas (Phrag, Sporob, Scirp, Scirp+bch). However, some results on CAP are

presented separately in two sections, according to main objectives. Unplanted treatments were used for qualitative comparison without statistical analysis for lack of replication.

Where appropriate, repeated measures analysis of variance (ANOVA) with linear mixed modelling was applied to test for the significance of the interaction between treatment and time. Block, treatment and time effects were included in the model as random factors. When interaction was statistically significant, separate analyses were conducted for each sampling date. One-way ANOVA was used to determine if treatment differences were statistically significant ($\alpha=0.05$) followed by a post-hoc Tukey's Honestly Significant Difference (HSD) when the overall ANOVA was significant. All models were checked for normality and homogeneity of the variance by visual inspection of plots of residuals against fitted values. Variables that did not meet normality or heterogeneity assumptions were modified using the appropriate transformation (ln, square or Box-Cox). R (ver. 4.0.2) was used to perform statistical analyses.

2.4 Results

2.4.1 General performance

The experimental treatments performed well throughout the season in terms of removing the common agricultural pollutants measured (N, P, organic matter). In addition to CAP removal, a high level of removal was achieved for all the common agricultural pollutants (ranging between 73 - 97%) except for phosphorus (ranging between 25 - 68%) (see Annexe, Table 8). The highest removal was achieved by the planted treatments for TKN, NO_3^- , NH_4^+ , TP, PO_4^{3-} . For example, NO_3^- removal ranged between 89% and 94% for the planted treatments, while it ranged between 67% and 69% for unplanted. On the other hand, there was no difference between the planted and unplanted treatments in removal of TSS, TOC and COD. These results show that the experimental mesocosms were functioning properly, since the removal efficiency for these pollutants is comparable to that found in other HSSF TWs under similar conditions (Wang et al., 2018).

2.4.2 Plant biomass

During the experimental period, the plants were healthy and fully grown (see Annexe, Fig. 11). There were significant differences in plant biomass between species at the end of the season

(Table 2). Total dry aboveground biomass ranged from 1.26 kg/m² to 4.26 kg/m² (Fig. 5). For *Sporobolus*, aboveground biomass was significantly greater than that of the other planted treatments, with an average of 4.13 kg/m². Also, *Sporobolus* had the highest density of shoots (1281 shoots/m²) and flowers (483 flowers/m²). It was followed by *Phragmites* and *Scirpus*, with 2.5 kg/m² and 2.2 kg/m² of biomass respectively, with no significant difference between them. The biomass of *Scirpus* with biochar, at 1.5 kg/m², was significantly lower than that of the other planted treatments (Table 2).

Tableau 2. Average water and biomass parameters ($X \pm SD$) during the growing season in 2019. Hydraulic retention time (HRT), Evapotranspiration rate (ET), and treatments (e.g. Phrag) are described in the Materials and methods section.

Treatment	HRT (days)	Effluent (L/event)	ET minimum (cm/day)	ET average (cm/day)	ET maximum (cm/day)
Phrag	6.9 (0.4)	76.0 (4.0)	0.2	1.6 ^{ab} (0.6)	2.8
Sporob	6.3 (0.1)	83.4 (1.2)	0.1	1.3 ^b (0.6)	2.5
Scirp	7.4 (0.3)	70.9 (3.0)	0.5	1.8 ^a (0.6)	3.2
Scirp+Bch	6.8 (0.6)	78.0 (6.9)	0.2	1.5 ^c (0.5)	2.7
Unplant+Bch	4.9	109.3	0.0	0.4	0.9
Unplant	4.7	112.5	0.0	0.3	0.9

Treatment	Above-ground biomass (g/m ²)	Shoots length (cm)	Shoots (nb/m ²)	Flowers (nb/m ²)
Phrag	2766 ^a (321)	190 (8)	570 (138)	153 (44)
Sporob	4493 ^c (126)	165 (8)	1281 (151)	483 (72)
Scirp	2578 ^a (279)	142 (11)	727 (56)	286 (67)
Scirp+Bch	1809 ^b (435)	126 (7)	713 (234)	205 (141)

Different letters indicate significant differences between treatments based on one-way ANOVA at $p < 0.05$.

Rhizotron camera images taken on September 24, following CAP application, indicate that the plants were well established in the mesocosms. The root system of all the plant species appears dense and well developed. Visually, the roots of *Sporobolus* are shallower than those of *Phragmites* and *Scirpus* and do not reach the bottom of the mesocosms (see Annexe, Fig. 12).

2.4.3 Evapotranspiration rate

For all the planted treatments, evapotranspiration (ET) rate varied throughout the season, increasing from the beginning to mid-season, then decreasing from August onward (Fig. 6). *Scirpus* without biochar had the highest ET rate of all the treatments, starting from the beginning of July until mid-September, with a maximum value of 3.2 cm/day (Table 2, Fig. 6). In contrast, *Sporobolus* had a similar initial ET rate increase to that of the other treatments, but reached a lower and earlier peak in the beginning of July, with a maximum value of 2.5 cm/day, before starting to decrease at the beginning of August, and overall showing the lowest ET rate. *Phragmites* and *Scirpus* with biochar had similar ET rates starting from mid-July until the end of the season, with similar maximum values of 2.8 and 2.7 cm/day, respectively. The unplanted treatments with and without biochar had a similar and constant evaporation rate throughout the season, with maximum values of 0.9 cm/day respectively, lower than the ET rate of the planted treatments. The seasonal average ET rate was significantly different between planted treatments (Table 2). For *Scirpus* without biochar, the ET rate was significantly higher, with an average of 1.8 cm/day for the season, compared to that of *Scirpus* with biochar (1.5 cm/day) and that of *Sporobolus* (1.3 cm/day). ET rate for *Phragmites* was not significantly different from that of the other planted treatments, with an average of 1.6 cm/day. Although biomass and evapotranspiration rate varied between plant species, no correlation was found ($R^2 = 0.1$).

ET rate was strongly correlated with effluent volume ($R^2 = 0.998$) and the HRT ($R^2 = 0.971$). Increase in ET rate led to an increase in HRT and a decrease in effluent volume. Because the ET rate was high (Table 2), an average 35% of the water that entered the planted mesocosms (120 L) was not released into the environment. In contrast, an average 92% of the water volume that entered the unplanted treatments was released into the environment.

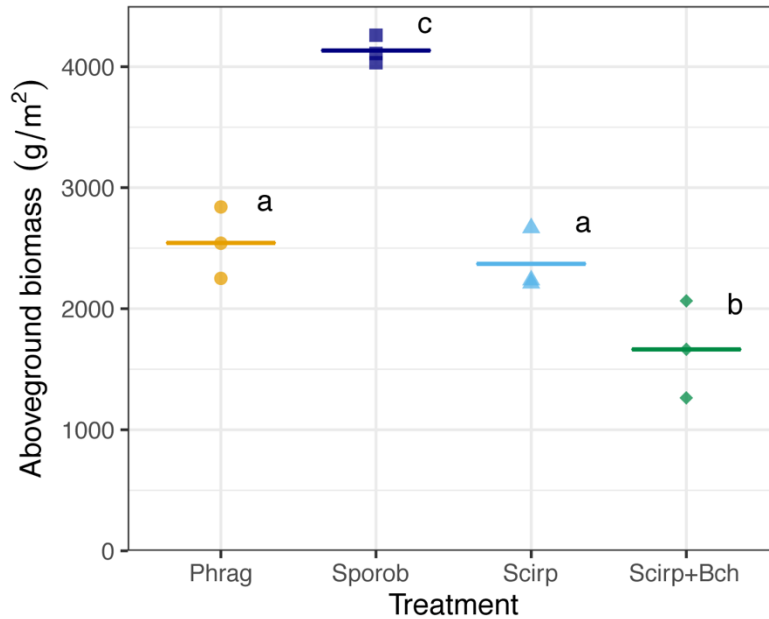


Figure 5. Average aboveground biomass weight of plants per mesocosm (calculated as g/m²). Treatments (e.g. Phrag) are described in the Materials and methods section. Different letters indicate significant differences between treatments based on one-way ANOVA at $p < 0.05$.

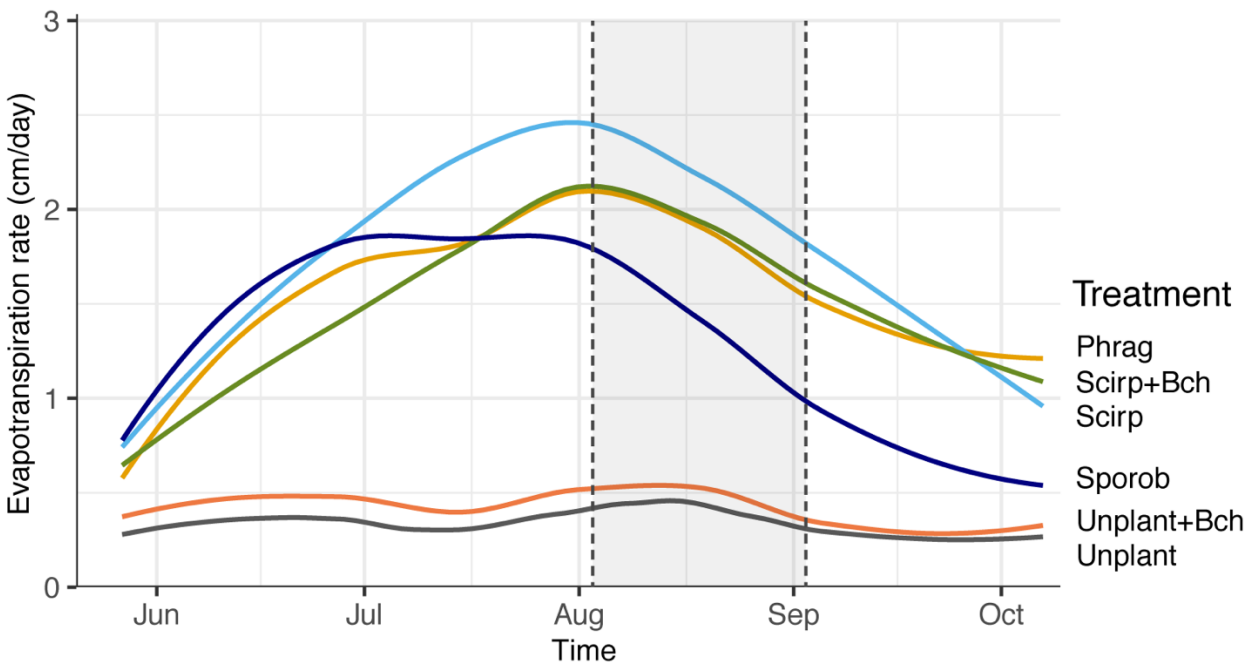


Figure 6. Average evapotranspiration rate for all treatments in 2019. Dashed lines show the CAP application period. Treatments (e.g. Phrag) are described in the Materials and methods section. Smoothed conditional mean was applied using R function *geom_smooth* (method: loess; span 0.65).

2.4.4 Performance of mesocosms during chlorantraniliprole application

Chlorantraniliprole concentration in mesocosm effluent showed significant differences between planted treatments for applications P2 (4 µg CAP/L in influent, equivalent to 480 µg per mesocosm) and T1 (0.4 µg CAP/L in influent, equivalent to 48 µg per mesocosm), with no general pattern. On P2, *Phragmites* (0.79 µg/L) was significantly different from *Scirpus* (1.44 µg/L) and on T1, *Sporobolus* (2.10 µg/L) was significantly different from *Phragmites* (2.47 µg/L) and *Scirpus* (2.67 µg/L). However, because of the significant difference in evapotranspiration rate between the treatments, the CAP mass balance provides a more accurate estimate of the systems' efficiency. Chlorantraniliprole mass in mesocosm effluent showed no significant difference between planted treatments for P2 and T1 (Table 3). Also, for those two applications, there was a significant difference in CAP mass in effluent between *Scirpus* with biochar (0.22 µg and 0.13 µg, for P2 and T1 respectively) and *Scirpus* without biochar (63 µg and 157 µg, respectively) (Table 3). In all the treatments containing biochar (*Scirpus* with biochar and unplanted mesocosm with biochar), for the first 4 applications, the CAP concentration and mass in effluent were very low (ranging between 0.001 and 0.026 µg/L and between 0.04 and 2.83 µg) with very small differences between them.

Tableau 3. Average ($X \pm SD$) CAP concentration and mass in effluent water from the mesocosms of all treatments during four applications. P1 and P2 – peak CAP concentration applied; T1 and T2 – trace CAP concentration applied. Treatments (e.g. Phrag) are described in the Materials and methods section.

Concentration (ug/L)				
Treatment	P1*	P2	T1	T2*
Phrag	0.71 (0.41)	0.79 ^a (0.53)	2.47 ^a (0.12)	2.05 (0.32)
Sporob	1.05 (0.45)	1.10 ^{ab} (0.17)	2.10 ^b (0.35)	1.58 (0.31)
Scirp	1.1 (0.27)	1.44 ^b (0.22)	2.67 ^a (0.15)	1.99 (0.47)
Scirp+Bch	0.006 (0.002)	0.004 ^c (0.003)	0.002 ^c (0.000)	0.001 (0.001)
Unplant+Bch	0.026	0.002	0.002	0
Unplant	2.12	0.8	2.7	1.45
Mass (g/L)				
Treatment	P1*	P2	T1	T2*
Phrag	51 (27)	44 ^a (27)	161 ^a (9)	126 (16)
Sporob	85 (34)	81 ^a (12)	163 ^a (25)	122 (24)
Scirp	73 (20)	63 ^a (8)	157 ^a (11)	104 (4)
Scirp+Bch	0.43 (0.19)	0.22 ^b (0.21)	0.13 ^b (0.01)	0.04 (0.03)
Unplant+Bch	2.83	0.22	0.22	0.05
Unplant	241	90	298	163

*P1, T2: Calculated values (CAP concentration in effluent water was not analyzed; see Supplementary material, Equation S2.1). For P2 and T1, different letters indicate significant differences between treatments, for each date separately, based on one-way ANOVA at $p < 0.05$. No statistical analysis was applied on P1 and T2.

2.4.5 Effect of substrate enhancement with biochar on CAP removal

CAP cumulative removal was above 99% for the first four CAP applications for *Scirpus* with biochar and the unplanted mesocosm with biochar (Fig. 7). For application P2 (480 μg of CAP added with influent per event) and T1 (48 μg of CAP added), there was a significant difference in CAP mass removal between *Scirpus* with and without biochar (Fig. 8-a). Whether planted or not, biochar

treatments had a CAP mass removal ranging from 90 to 99% for second and third CAP applications (P2, T1). For the nine sampling dates, CAP mass in water inside mesocosms containing biochar remained very low, with values ranging from 0.16 μg to 6.36 μg (Fig. 8-b). The cumulative mass removal of CAP in the mesocosms also confirms high and stable CAP removal in mesocosms containing biochar (Fig. 7).

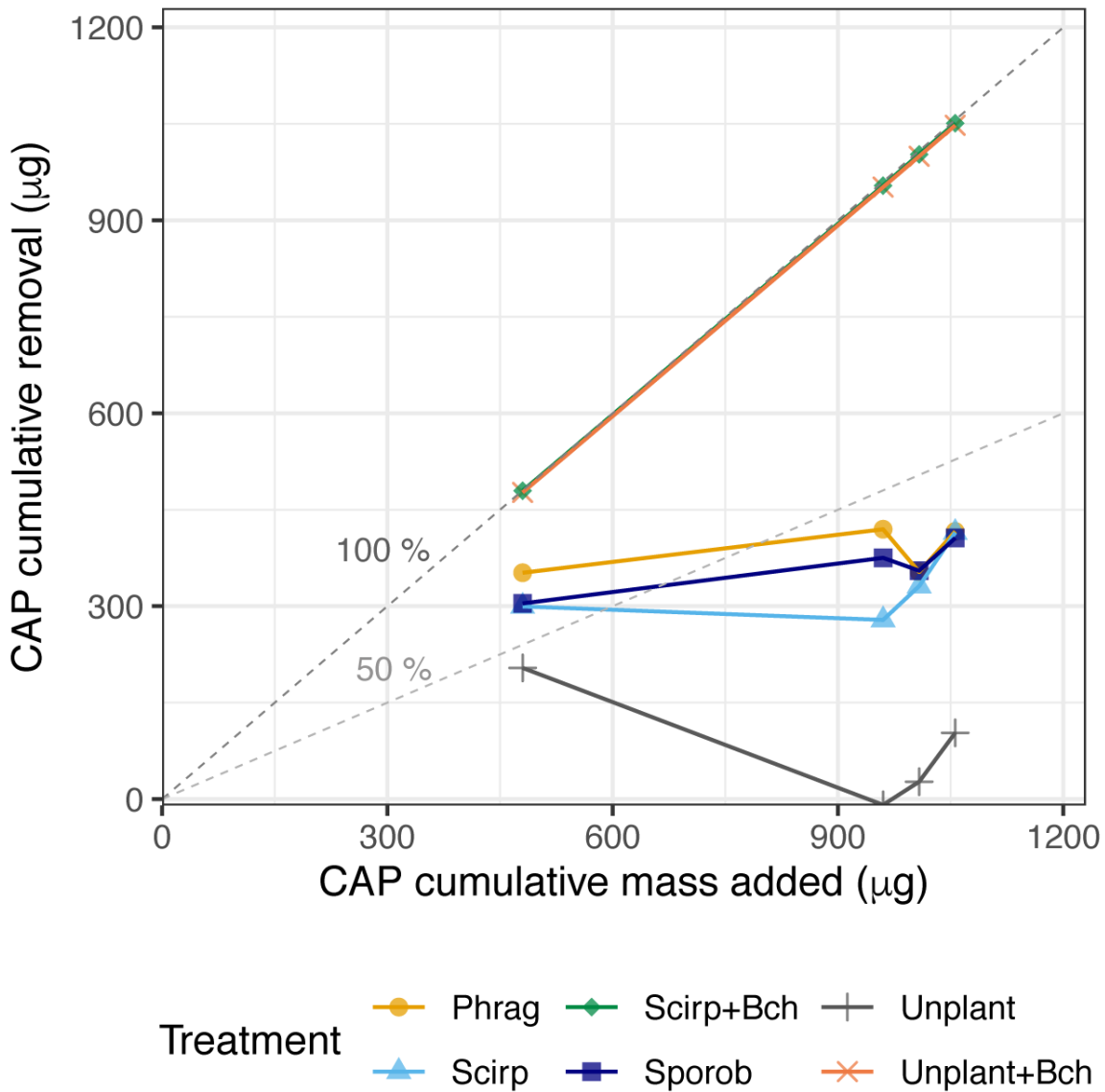
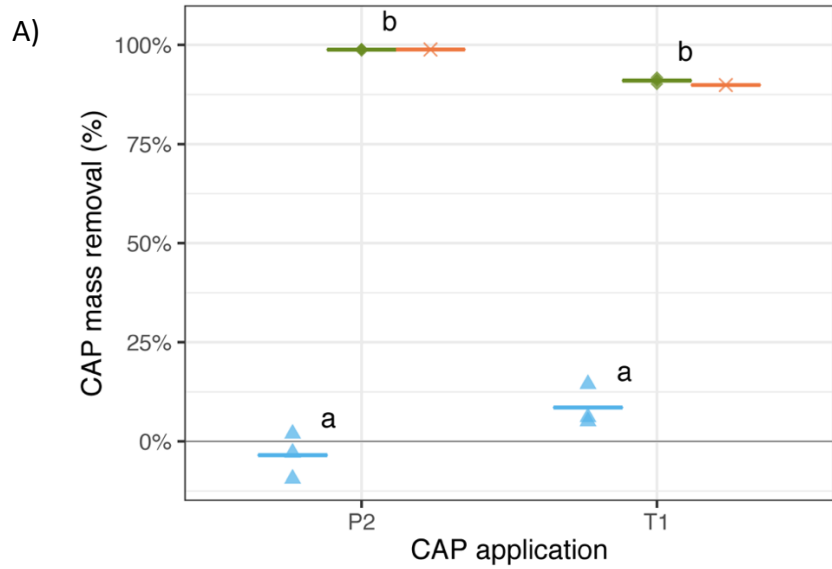
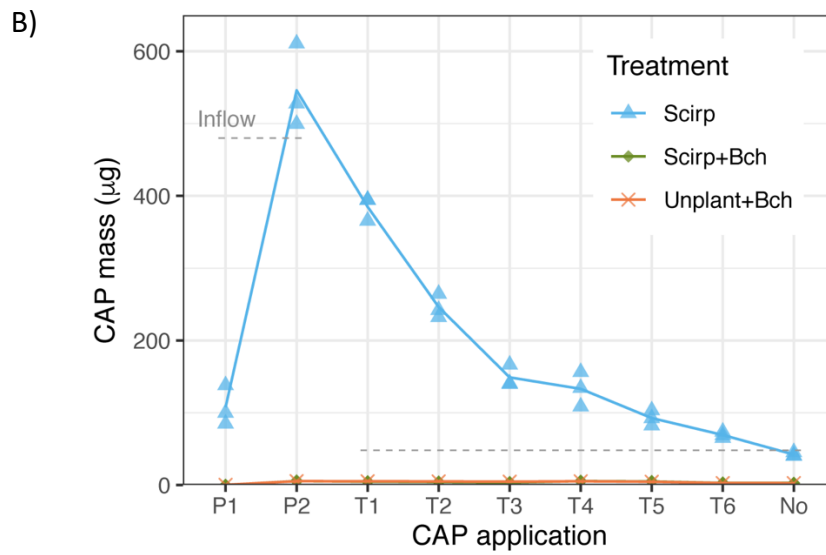


Figure 7. Calculated cumulative CAP mass removal, for the first four events, according to treatments. Dashed lines indicate 50% and 100% CAP cumulative removal. Treatments (e.g. Phrag) are described in the Materials and methods section.



Treatment Scirp Scirp+Bch Unplant+Bch



	Scirp	a	a	a	a	a	a	a	a
	Scirp+Bch	b	b	b	b	b	b	b	b

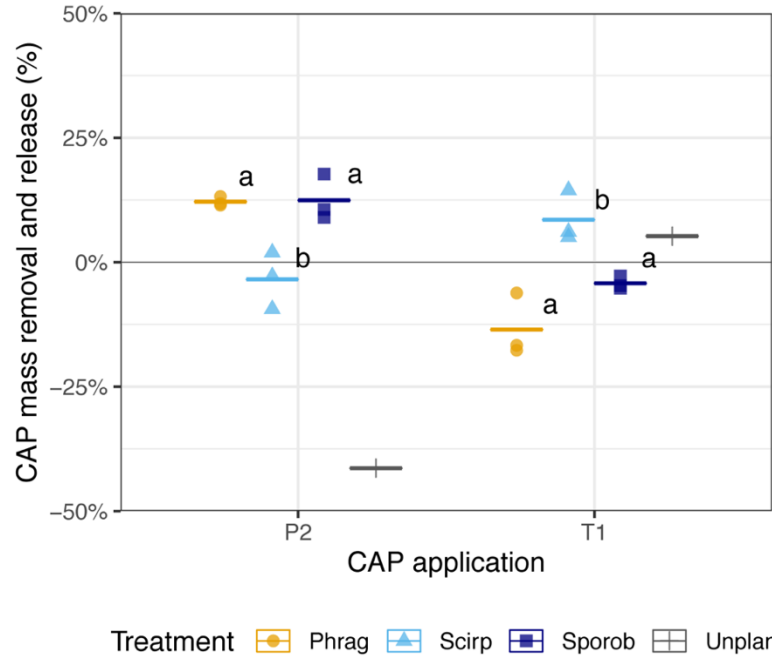
Figure 8. Comparison of average CAP mass removal in mesocosms containing biochar (Unplant+Bch and Scirp+Bch) and without biochar (Scirp): A) average CAP removal efficiency in mesocosms 3.5 days after application P2 and T1; B) changes in CAP mass in the water inside mesocosms. Acronyms: P1 and P2 - peak CAP application events; T1 to T6 - trace applications; No - no CAP application. Treatments (e.g. Phrag) are described in the Materials and methods section. Different letters indicate significant differences between treatments, for each date separately, based on one-way ANOVA at $p < 0.05$.

2.4.6 Plant performance in CAP removal

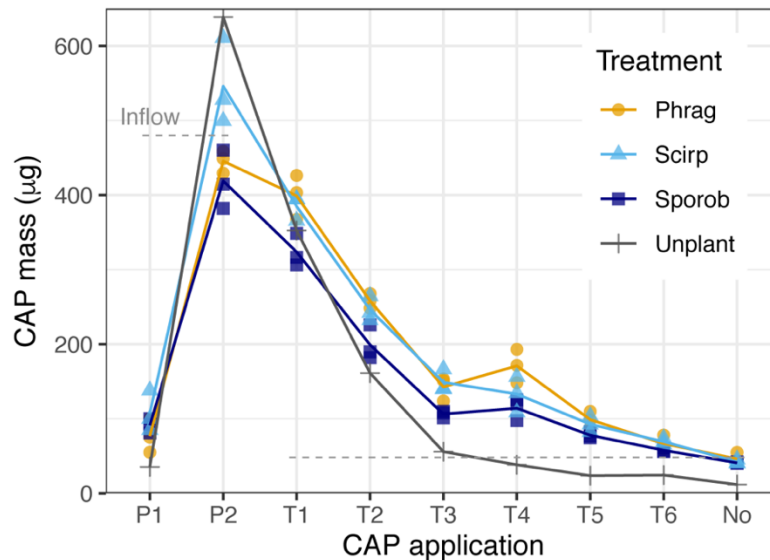
The planted mesocosms showed limited CAP mass removal that was nonetheless better than that of the unplanted control, which removed nearly no CAP (Fig. 7). After the first four CAP applications, cumulative CAP mass removal for the unplanted treatment was only 9.7%, while it was 39%, 39% and 38% for *Phragmites*, *Scirpus* and *Sporobolus* respectively (Fig. 7). There was a small difference in CAP mass removal efficiency between peak and trace applications. The highest removal occurred during the first peak application (P1), but shortly after it reached a plateau for planted treatments without biochar (Fig. 7). In P1, removal reached 73% for *Phragmites*, 62% for *Scirpus* and 63% for *Sporobolus*. For the two following applications (P2, T1), despite a significant difference in removal, the actual difference was negligible (Fig. 9-a). Furthermore, starting with the second application (P2), negative values of CAP mass removal in the treatments were obtained.

While the CAP mass in the influent varied abruptly from peak (480 μg) to trace application (48 μg), the mass in water inside the planted mesocosms varied gradually. For instance, during T1, the CAP mass in the influent was 48 μg , while the CAP mass in water inside the planted mesocosms varied between 306 μg and 426 μg (Fig. 9-b). The CAP mass variation in the unplanted treatment was less progressive than that in the planted treatments. This is particularly evident beginning with the fifth application (T3), at which point the mass inside the unplanted treatment was 55 μg while the mass inside the planted treatments ranged from 101 μg to 166 μg .

A)



B)



Phrag	a	a	a	a	a	a	a	a	a
Scirp	a	ab	a	a	a	b	a	a	a
Sporob	a	b	b	b	b	c	b	a	a

Figure 9. Comparison of average CAP mass removal in planted mesocosms (Phrag, Scirp, Sporob) and unplanted control (Unplant): A) average CAP removal efficiency in mesocosms 3.5 days after applications P2 and T1; B) changes in CAP mass in the water inside mesocosms. Acronyms: P1 and P2 - peak CAP application events; T1 to T6 - trace events; No - no CAP application. Treatments (e.g. Phrag) are described in the Materials and methods section. Different letters indicate significant differences between treatments, for each date separately, based on one-way ANOVA at $p < 0.05$

Although biomass and ET rate varied between plant species, there was little difference in CAP mass removal between planted treatments without biochar. Significant differences were found between planted treatments in CAP mass removal for P2 and T1 applications. On P2, *Scirpus* showed significantly lower CAP mass removal (-4%) than *Phragmites* (12%) and *Sporobolus* (12%). Whereas on T1, *Scirpus* showed significantly higher CAP mass removal (9%) than *Phragmites* (-13%) and *Sporobolus* (-4%) (Fig. 9-a). However, following the fourth application, all three planted treatments appeared to reach the same cumulative CAP removal average of 39% (Fig. 7). There was a small difference in CAP mass in water inside the mesocosms between the planted treatments (Fig. 9-b). Although the mass was significantly lower for the *Sporobolus* treatment compared to *Scirpus* and *Phragmites*, for most of the applications (T1, T2, T3, T4 and T5), this difference was negligible.

2.5 Discussion

All tested mesocosms successfully removed common agricultural pollutants, but only those including biochar proved to be very effective in removing CAP. Although there was little difference in CAP removal between the three macrophyte species, based on mass balance, an attenuation of peak mass of CAP in effluent was particularly notable among these treatments.

2.5.1 Effect of biochar on CAP removal

2.5.1.1 High effectiveness of biochar

Results showed that biochar addition to the substrate was very effective in improving CAP removal in HSSF, resulting in reduced CAP mass and concentration in effluent from the systems. CAP removal was very high and similar in *Scirpus* with biochar and the unplanted with biochar (91 to 99%) compared to *Scirpus* without biochar (-4 to 9%). This is consistent with results from controlled laboratory batch and column experiments that have shown a direct positive link between biochar addition and the removal of various pesticides for treatment of contaminated water and soils (Cao and Harris, 2010; Deng et al., 2017; Jin et al., 2016; Mandal and Singh, 2017; Ulrich et al., 2015; Zheng et al., 2010). Moreover, other studies on TW with biochar amendment have shown very efficient removal of various pesticides (ex: chlorpyrifos, endosulfan, fenvalerate,

diuron, abamectin) (Sha et al., 2020; Tang et al., 2016; Ulrich et al., 2017). In our study, the specific mechanisms involved in CAP removal in the mesocosms were not determined. The main mechanisms for removal of other pesticides associated with biochar are microbial degradation and adsorption to the substrate, which are mainly due to the high microporosity and hydrophobicity of biochar (Spahr et al., 2020). The degradation of CAP in HSSF must be negligible, since its half-life in an aqueous medium, in the absence of light, is very high (170 days on average) (Lewis et al., 2016). Indeed, its main degradation pathways are abiotic, either by alkaline-catalyzed hydrolysis or photodegradation in water (Lavtžar et al., 2014), which are not favored under HSSF TW conditions. Thus, the high removal rate can more likely be explained by adsorption on the substrate of our mesocosm, which is consistent with results obtained by Wang et al. (2012; 2015). It has been shown that contaminants with high K_{OC} are more likely adsorbed on substrate particles, plant surfaces and biofilm in TWs (Vymazal and Březinová, 2015). CAP is a moderately sorbed pesticide (K_{OC} of 362 mL g^{-1}) and does not adsorb easily compared to other contaminants that have a $K_{OC} > 1000 \text{ mL g}^{-1}$ (Liu et al., 2019). Yet, our study shows that biochar appears to be very effective for its adsorption, as it is for several other types of pesticides. Jin et al. (2016) concluded that soil amendment composed of only a few percent of biochar greatly reduced the concentration of imidacloprid, isoproturon and atrazine. Also, it has been shown that biochar in infiltration systems can enhance atrazine and prometon adsorption under various conditions (Ulrich et al., 2015).

2.5.1.2 Long term effectiveness of biochar

Results from our study showed stable and highly effective CAP cumulative removal for two weeks and an almost negligible concentration in water from biochar treatments for one month, suggesting that its effectiveness remained constant throughout the application period (Fig. 7 and 9-b). However, the long-term efficacy of biochar for CAP removal remains to be investigated since it varies with the properties of the biochar and organic contaminants present in the influent (Mia et al., 2017). Sun et al. (2020) found that biochar does not influence the degradation rate of CAP, whether or not it is adsorbed on biochar, suggesting that CAP accumulates in the system due to its very slow rate of degradation. In batch experiments, Ulrich et al. (2015) showed that biochar appears to remain effective at treating pesticide for several years. Our study was conducted on a

single pesticide, but when several pesticides are present simultaneously in influent, as in the case of agricultural runoff, there may be competition for adsorption. For example, Zheng et al. (2010) found that when atrazine and simazine co-existed, a competitive sorption occurred between them on the biochar, reflecting a decrease in sorption capacity. Therefore, it would be important to confirm the effectiveness of biochar for CAP removal in combination with other pesticides with which it is often used.

2.5.1.2 Biochar effect on plant growth

Biochar is often used in agriculture to improve soil properties, enhance abundance of microorganisms and promote plant growth (Atkinson et al., 2010; Elad et al., 2011; Jones et al., 2012; Kavitha et al., 2018; Lehmann et al., 2011; Palansooriya et al., 2019). Some studies showed that biochar addition to the TW substrate increased plants' above-ground biomass (Elad et al., 2011; Kasak et al., 2018), thereby increasing the performance of TWs in removing common agricultural pollutants (Kadlec and Wallace, 2008; Vymazal, 2013). However, in our study, biochar had a negative impact on the aboveground biomass and ET rate of *Scirpus*, although there was no visual difference in the root system between *Scirpus* with and without biochar. This could be due to the efficiency of biochar for nutrient adsorption in mesocosms fed with influent having a low nutrient concentration simulating agricultural runoff. Since our study took place over a single season, it would be necessary to test the effect of biochar on the biomass of other species and over the longer term.

2.5.2 Plant performance on CAP removal

2.5.2.1 Limited effect of plants

Plants were healthy in all mesocosms, and their height at the end of the growing season was similar to that found in natural environments for mature populations of the same species (USDA, 2020; Rodriguez and Brisson, 2015). Yet, the presence of plants had a limited effect on CAP mass removal, which was only slightly higher than in the unplanted mesocosm, suggesting that removal mechanisms linked to the presence of plants do not seem to play an important role. In TWs, plants can play a direct role in removing pesticides through uptake, or an indirect role by promoting microbial degradation and adsorption on roots and biofilm (Kochi et al., 2020). In this study, CAP

removal mechanisms were not determined but CAP degradation was probably negligible in our mesocosms, since it biodegrades very slowly and its main degradation pathways are abiotic (photolysis and alkaline-catalyzed hydrolysis). Removal through plant uptake would be expected for a systemic insecticide like CAP (Cryder et al., 2021). Even though high and moderately hydrophobic pesticides seem more easily accumulated and transported in plants than highly lipophilic ones, plant uptake is generally weak and sorption via substrate is predominant (Liu et al., 2019; Vymazal and Březinová, 2015). A possible explanation for the slightly higher performance of the planted treatments compared to the unplanted mesocosm in our study could be the adsorption of the pesticide to organic matter present in the mesocosms, such as roots and biofilm (Vymazal and Březinová, 2015). Since cumulative CAP mass removal reached a plateau from the first application (P1), the substrate seems to have become saturated at that point. This may be due to the low presence of organic matter in the substrate of our HSSF systems, mainly composed of inert gravel.

Considering the limited effect of plants on mesocosm efficiency for removing CAP, an absence of difference between plant species would be expected. Indeed, the difference between species in CAP mass removal and in CAP mass in effluent was negligible, although differences were measured in some species' characteristics. *Sporobolus* biomass was higher than that of *Scirpus* and *Phragmites*. On the other hand, the ET rate of *Scirpus* and *Phragmites* was higher than that of *Sporobolus*. The difference in HRT between the planted treatments could have resulted in a difference in pollutant mass removal, as is often the case with biodegradable contaminants (Milani et al., 2019), which CAP is not. No general trend could be identified in the differences between species in CAP removal, although a significant difference was obtained between species for two application dates. This lack of difference between species is supported by CAP cumulative removal (Fig. 7), which was similar between the three species for the fourth application (T2).

2.5.2.2 Buffering effect of CAP peak mass

Negative CAP mass removal values suggest that CAP previously retained in the mesocosms was released back into the water of the planted treatments and the unplanted mesocosm during both the second (P2) and third (T1) applications. For example, following the second application (P2), *Scirpus* released, on average, 4% of their retained CAP, and following the third application (T1),

Phragmites and *Sporobolus* released 13 % and 4%, respectively. Indeed, adsorption can be reversible, especially for molecules presenting a moderate adsorption coefficient (Passeport et al., 2013; Stehle et al., 2011), like CAP. Adsorption and desorption in TWs can be a temporary phenomenon that attenuates peak pesticide concentrations in runoff. Even if removal is temporary, reduction of peak pesticide concentrations could reduce the toxicity of pollutants in vulnerable aquatic environments (Tournebize et al., 2017). Results showed a reduction in CAP mass in effluent ranging from 83 to 91% for planted treatments during both peak applications (P1 and P2). This seems consistent with Elsaesser et al. (2011), who found that planted TWs reduced peak pesticide concentration more effectively than unplanted ones. Our results on CAP mass in the mesocosm water (Fig. 9-b) suggest that CAP accumulated from the P2 application. This phenomenon appears to be amplified in planted treatments, due to decreased water volume caused by their high ET rate (Beebe et al., 2014; Towler et al., 2004). This combination of peak concentration reduction and slow release of CAP in effluent suggests that the HSSF mesocosms acted as buffers of CAP peak mass. This buffer effect seems to have differed between the three planted treatments. Our results showed that CAP mass inside the water of the mesocosms was significantly lower for *Sporobolus* compared to *Scirpus* and *Phragmites*, for the majority of the applications. The lower performance of *Sporobolus* seems to be related to its low ET rate compared to that of the other species. This suggests that HSSF mesocosms planted with *Scirpus* and *Phragmites* were more efficient as buffers than *Sporobolus*, particularly from the beginning of August when the ET rate of the latter decreased compared to the other two species.

2.6 Conclusion

This study aimed to investigate TW improvement with biochar addition and plant species selection, for the removal of CAP, an emerging insecticide persistent in the environment, potentially toxic and with a high leaching potential. Our results showed low CAP removal by planted TW mesocosms without biochar, suggesting that a full-size TW would probably not be effective for CAP removal without the presence of an adsorbent substrate such as biochar. But as our experiment with CAP lasted only one month, the long-term effectiveness of biochar in removing CAP remains to be demonstrated. Further studies should test the removal of CAP in TWs together with other pesticides to understand their interaction, such as competition for

adsorption sites. Although plant species did not play an important role in CAP removal, their presence in HSSF has been shown to be effective in removing several other pollutants, including other pesticides (Vymazal and Březinová, 2015), and provides important ecological benefits, such as contributing to local biodiversity (Brix, 1994; Knight, 1997). More studies are needed to understand CAP removal mechanisms in planted TWs and to identify which plant characteristics are important for improving TW pesticide removal efficiency.

2.7 Acknowledgements

This research was supported by the Traversy-Langlois fund for the protection of ecosystems and Estonian Research Council grant no. PUT1125. The authors would like to thank Mary Céline Traversy and Raymond Langlois for their generosity, Patrick Boivin and Benoît Saint-Georges for technical support, Stéphane Daigle for statistical help and all the interns for assistance with field and lab work.

2.8 References

- Agudelo, R. M., Peñuela, G., Aguirre, N. J., Morató, J., & Jaramillo, M. L. (2010). Simultaneous removal of chlorpyrifos and dissolved organic carbon using horizontal sub-surface flow pilot wetlands. *Ecological Engineering*, 36(10), 1401-1408.
- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., ... & Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 99, 19-33.
- American Public Health Association. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (22nd Ed.). American Water Works Association And Water Environment Federation.
- Atkinson, C. J., Fitzgerald, J. D., & Hipps, N. A. (2010). Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant and soil*, 337(1), 1-18
- Bassi, A., Rison, J. L., & Wiles, J. A. (2009). Chlorantraniliprole (DPX-E2Y45, Rynaxypyr[®], Coragen[®]), a new diamide insecticide for control of codling moth (*Cydia pomonella*), Colorado potato beetle

(*Leptinotarsa decemlineata*) and European grapevine moth (*Lobesia botrana*). *Nova Gorica*, 4(5), 39-45.

Beebe, D. A., Castle, J. W., Molz, F. J., & Rodgers Jr, J. H. (2014). Effects of evapotranspiration on treatment performance in constructed wetlands: experimental studies and modeling. *Ecological engineering*, 71, 394-400.

Behrends, L. L., Bailey, E., Bulls, M. J., Coonrod, H. S., & Sikora, F. J. (1996). *Seasonal trends in growth and biomass accumulation of selected nutrients and metals in six species of emergent aquatic macrophytes (No. Z-359)*. Tennessee Valley Authority, Muscle Shoals, AL (United States).

Bolton, L., Joseph, S., Greenway, M., Donne, S., Munroe, P., & Marjo, C. E. (2019). Phosphorus adsorption onto an enriched biochar substrate in constructed wetlands treating wastewater. *Ecological Engineering: X*, 1, 100005.

Bonilla-Warford, C. M., & Zedler, J. B. (2002). Potential for using native plant species in stormwater wetlands. *Environmental management*, 29(3), 385-394

Borges, A. C., do Carmo Calijur, M., De Matos, A. T., & De Queiroz, M. E. L. R. (2009). Horizontal subsurface flow constructed wetlands for mitigation of ametryn-contaminated water. *Water Sa*, 35(4).

Brisson, J., & Chazarenc, F. (2009). Maximizing pollutant removal in constructed wetlands: should we pay more attention to macrophyte species selection?. *Science of the Total Environment*, 407(13), 3923-3930.

Brix, H. (1994). Functions of macrophytes in constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 29(4), 71-78.

Brouillet, L., F. Coursol, S.J. Meades, M. Favreau, M. Anions, P. Bélisle & P. Desmet. (2010+). *VASCAN, the Database of Vascular Plants of Canada*. <http://data.canadensys.net/vascan/>

Cao, X., & Harris, W. (2010). Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource technology*, 101(14), 5222-5228.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. (2019). *Laboratory analysis*. Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/analyses/index_en.htm

Cimino, A. M., Boyles, A. L., Thayer, K. A., & Perry, M. J. (2016). Effects of neonicotinoid pesticide exposure on human health: a systematic review. *Environmental health perspectives*, 125(2), 155-162.

Cryder, Z., Wolf, D., Carlan, C., & Gan, J. (2021). Removal of urban-use insecticides in a large-scale constructed wetland. *Environmental Pollution*, 268, 115586.

Dabrowski, J. M., Peall, S. K. C., Reinecke, A. J., Liess, M., & Schulz, R. (2002). Runoff-related pesticide input into the Lourens River, South Africa: basic data for exposure assessment and risk mitigation at the catchment scale. *Water, Air, and Soil Pollution*, 135(1-4), 265-283.

Dalahmeh, S. S., Assayed, A., & Stenström, Y. (2019). Combined Vertical-Horizontal Flow Biochar Filter for Onsite Wastewater Treatment—Removal of Organic Matter, Nitrogen and Pathogens. *Applied Sciences*, 9(24), 5386.

Demchik, M., & Garbutt, K. (1999). Growth of woolgrass in acid mine drainage. *Journal of environmental quality*, 28(1), 243-249.

Deng, H., Feng, D., He, J. X., Li, F. Z., Yu, H. M., & Ge, C. J. (2017). Influence of biochar amendments to soil on the mobility of atrazine using sorption-desorption and soil thin-layer chromatography. *Ecological Engineering*, 99, 381-390.

Deng X. 2019. *Study Number 304: Surface water monitoring for pesticides in agricultural areas in the Central Coast and Southern California, 2018*. Environmental Monitoring Branch, California Department of Pesticide Regulation.

Elad, Y., Cytryn, E., Harel, Y. M., Lew, B., & Graber, E. R. (2011). The biochar effect: plant resistance to biotic stresses. *Phytopathologia Mediterranea*, 50(3), 335-349.

Elsaesser, D., Blankenberg, A. G. B., Geist, A., Mæhlum, T., & Schulz, R. (2011). Assessing the influence of vegetation on reduction of pesticide concentration in experimental surface flow

constructed wetlands: Application of the toxic units approach. *Ecological Engineering*, 37(6), 955-962.

Environmental Protection Agency. (2008). *Pesticides Fact Sheet for Chlorantraniliprole*. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances.

Gaboutloeloe, G. K., Chen, S., Barber, M. E., & Stöckle, C. O. (2009). Combinations of horizontal and vertical flow constructed wetlands to improve nitrogen removal. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, 9(3-4), 279-286.

Gagnon, V., Chazarenc, F., Kõiv, M., & Brisson, J. (2012). Effect of plant species on water quality at the outlet of a sludge treatment wetland. *Water research*, 46(16), 5305-5315.

Gao, Y., Zhang, W., Gao, B., Jia, W., Miao, A., Xiao, L., & Yang, L. (2018). Highly efficient removal of nitrogen and phosphorus in an electrolysis-integrated horizontal subsurface-flow constructed wetland amended with biochar. *Water research*, 139, 301-310.

George, D., Stearman, G. K., Carlson, K., & Lansford, S. (2003). Simazine and metolachlor removal by subsurface flow constructed wetlands. *Water environment research*, 75(2), 101-112.

Gikas, G. D., Vryzas, Z., & Tsihrintzis, V. A. (2018). S-metolachlor herbicide removal in pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Chemical Engineering Journal*, 339, 108-116.

Giroux, I. (2018) *État de situation sur la présence de pesticides dans le lac Saint-Pierre*. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, Direction de l'information sur les milieux aquatiques.

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, Direction générale du suivi de l'état de l'environnement.

Goeury, K., Duy, S. V., Munoz, G., Prévost, M., & Sauvé, S. (2019). Analysis of Environmental Protection Agency priority endocrine disruptor hormones and bisphenol A in tap, surface and wastewater by online concentration liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1591, 87-98.

Gouvernement du Canada. (2019). *Données quotidiennes de 2016 à 2018 : McTavish, Québec*. Données climatiques historiques.

Gupta, P., Ann, T. W., & Lee, S. M. (2016). Use of biochar to enhance constructed wetland performance in wastewater reclamation. *Environmental Engineering Research, 21*(1), 36-44.

Hammer, D. A. (Ed.). (1989). *Constructed wetlands for wastewater treatment: municipal, industrial and agricultural*. CRC Press.

Holdredge, C., Bertness, M. D., Von Wettberg, E., & Silliman, B. R. (2010). Nutrient enrichment enhances hidden differences in phenotype to drive a cryptic plant invasion. *Oikos, 119*(11), 1776-1784.

Ji, B., Chen, J., Mei, J., Chang, J., Li, X., Jia, W., & Qu, Y. (2020). Roles of biochar media and oxygen supply strategies in treatment performance, greenhouse gas emissions, and bacterial community features of subsurface-flow constructed wetlands. *Bioresource technology, 302*, 122890.

Jia, W., Sun, X., Gao, Y., Yang, Y., & Yang, L. (2020). Fe-modified biochar enhances microbial nitrogen removal capability of constructed wetland. *Science of The Total Environment, 740*, 139534.

Jin, J., Kang, M., Sun, K., Pan, Z., Wu, F., & Xing, B. (2016). Properties of biochar-amended soils and their sorption of imidacloprid, isoproturon, and atrazine. *Science of the Total Environment, 550*, 504-513.

Jones, D. L., Rousk, J., Edwards-Jones, G., DeLuca, T. H., & Murphy, D. V. (2012). Biochar-mediated changes in soil quality and plant growth in a three year field trial. *Soil Biology and Biochemistry, 45*, 113-124.

Kadlec, R. H., & Wallace, S. (2008). *Treatment wetlands*. CRC press.

Kasak, K., Truu, J., Ostonen, I., Sarjas, J., Oopkaup, K., Paiste, P., ... & Truu, M. (2018). Biochar enhances plant growth and nutrient removal in horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Science of The Total Environment, 639*, 67-74.

Kato, T., Kuroda, H., & Nakasone, H. (2009). Runoff characteristics of nutrients from an agricultural watershed with intensive livestock production. *Journal of Hydrology*, 368(1-4), 79-87.

Kavitha, B., Reddy, P. V. L., Kim, B., Lee, S. S., Pandey, S. K., & Kim, K. H. (2018). Benefits and limitations of biochar amendment in agricultural soils: A review. *Journal of environmental management*, 227, 146-154.

Knight, R. L. (1997). Wildlife habitat and public use benefits of treatment wetlands. *Water Science and Technology*, 35(5), 35-43.

Kochi, L. Y., Freitas, P. L., Maranhão, L. T., Juneau, P., & Gomes, M. P. (2020). Aquatic Macrophytes in Constructed Wetlands: A Fight against Water Pollution. *Sustainability*, 12(21), 9202.

Kohler, E. A., Poole, V. L., Reicher, Z. J., & Turco, R. F. (2004). Nutrient, metal, and pesticide removal during storm and nonstorm events by a constructed wetland on an urban golf course. *Ecological Engineering*, 23(4-5), 285-298.

Koskiaho, J., Ekholm, P., Rätty, M., Riihimäki, J., & Puustinen, M. (2003). Retaining agricultural nutrients in constructed wetlands—experiences under boreal conditions. *Ecological Engineering*, 20(1), 89-103.

Lahm, G. P., Stevenson, T. M., Selby, T. P., Freudenberger, J. H., Cordova, D., Flexner, L., ... & Benner, E. A. (2007). Rynaxypyr™: a new insecticidal anthranilic diamide that acts as a potent and selective ryanodine receptor activator. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 17(22), 6274-6279.

Lalonde, B., & Garron, C. (2020). *Temporal and Spatial Analysis of Surface Water Pesticide Occurrences in the Maritime Region of Canada*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology.

Lavtižar, V., van Gestel, C. A., Dolenc, D., & Trebše, P. (2014). Chemical and photochemical degradation of chlorantraniliprole and characterization of its transformation products. *Chemosphere*, 95, 408-414.

Lee, D. K., Boe, A., Owens, V., Gonzalez-Hernandez, J., & Rayburn, A. L. (2011). Developing prairie cordgrass (*Spartina pectinata*) as a new bioenergy crop. *Aspects of Applied Biology*, (112), 197-201.

Lehmann, J., Rillig, M. C., Thies, J., Masiello, C. A., Hockaday, W. C., & Crowley, D. (2011). Biochar effects on soil biota—a review. *Soil biology and biochemistry*, 43(9), 1812-1836.

Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D. and Green, A. (2016) An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(4), 1050-1064.

Liu, T., Xu, S., Lu, S., Qin, P., Bi, B., Ding, H., ... & Liu, X. (2019). A review on removal of organophosphorus pesticides in constructed wetland: performance, mechanism and influencing factors. *Science of the Total Environment*, 651, 2247-2268.

Lv, T., Zhang, Y., Zhang, L., Carvalho, P. N., Arias, C. A., & Brix, H. (2016). Removal of the pesticides imazalil and tebuconazole in saturated constructed wetland mesocosms. *Water research*, 91, 126-136.

Madakadze, I. C., Coulman, B. E., Mcelroy, A. R., Stewart, K. A., & Smith, D. L. (1998). Evaluation of selected warm-season grasses for biomass production in areas with a short growing season. *Bioresource Technology*, 65(1-2), 1-12.

Malaj, E., Liber, K., & Morrissey, C. A. (2020). Spatial distribution of agricultural pesticide use and predicted wetland exposure in the Canadian Prairie Pothole Region. *Science of the Total Environment*, 718, 134765.

Mandal, A., & Singh, N. (2017). Optimization of atrazine and imidacloprid removal from water using biochars: Designing single or multi-staged batch adsorption systems. *International journal of hygiene and environmental health*, 220(3), 637-645.

Marsala, R. Z., Capri, E., Russo, E., Bisagni, M., Colla, R., Lucini, L., ... & Suci, N. A. (2020). First evaluation of pesticides occurrence in groundwater of Tidone Valley, an area with intensive viticulture. *Science of The Total Environment*, 736, 139730.

Matamoros, V., Puigagut, J., García, J., & Bayona, J. M. (2007). Behavior of selected priority organic pollutants in horizontal subsurface flow constructed wetlands: a preliminary screening. *Chemosphere*, *69*(9), 1374-1380.

Mia, S., Dijkstra, F. A., & Singh, B. (2017). Long-term aging of biochar: a molecular understanding with agricultural and environmental implications. *Advances in agronomy* (141), 1-51.

Milani, M., Marzo, A., Toscano, A., Consoli, S., Cirelli, G. L., Ventura, D., & Barbagallo, S. (2019). Evapotranspiration from horizontal subsurface flow constructed wetlands planted with different perennial plant species. *Water*, *11*(10), 2159.

Mozdzer, T. J., & Zieman, J. C. (2010). Ecophysiological differences between genetic lineages facilitate the invasion of non-native *Phragmites australis* in North American Atlantic coast wetlands. *Journal of Ecology*, *98*(2), 451-458.

Ouertani, S. (2019). *Effet de l'ajout de biochar sur les microorganismes des marais filtrants artificiels traitant des effluents de serre*. [thèse de doctorat, Université Laval]. Corpus. <https://corpus.ulaval.ca/jspui/handle/20.500.11794/66853>

Palansooriya, K. N., Ok, Y. S., Awad, Y. M., Lee, S. S., Sung, J. K., Koutsospyros, A., & Moon, D. H. (2019). Impacts of biochar application on upland agriculture: A review. *Journal of environmental management*, *234*, 52-64.

Pandey, N., Rana, D., Chandrakar, G., Gowda, G. B., Patil, N. B., Annamalai, M., ... & Adak, T. (2020). Role of climate change variables (standing water and rainfall) on dissipation of chlorantraniliprole from a simulated rice ecosystem. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *205*, 111324.

Passeport, E., Tournebize, J., Chaumont, C., Guenne, A., & Coquet, Y. (2013). Pesticide contamination interception strategy and removal efficiency in forest buffer and artificial wetland in a tile-drained agricultural watershed. *Chemosphere*, *91*(9), 1289-1296.

Pietikäinen, J., Kiikkilä, O., & Fritze, H. (2000). Charcoal as a habitat for microbes and its effect on the microbial community of the underlying humus. *Oikos*, *89*(2), 231-242

Quinn, L. D., Straker, K. C., Guo, J., Kim, S., Thapa, S., Kling, G., ... & Voigt, T. B. (2015). Stress-tolerant feedstocks for sustainable bioenergy production on marginal land. *BioEnergy Research*, 8(3), 1081-1100.

Redman, Z. C., Anastasio, C., & Tjeerdema, R. S. (2020). Quantum yield for the aqueous photochemical degradation of chlorantraniliprole and simulation of its environmental fate in a model California rice field. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 39(10), 1929-1935.

Rodríguez, M., & Brisson, J. (2015). Pollutant removal efficiency of native versus exotic common reed (*Phragmites australis*) in North American treatment wetlands. *Ecological Engineering*, 74, 364-370.

Rortais, A., Arnold, G., Dorne, J. L., More, S. J., Sperandio, G., Streissl, F., ... & Verdonck, F. (2017). Risk assessment of pesticides and other stressors in bees: principles, data gaps and perspectives from the European Food Safety Authority. *Science of the Total Environment*, 587, 524-537.

SaGE pesticide (2019). *Effets toxiques des matières actives : Chlorantraniliprole*. SaGE pesticide. <https://www.sagepesticides.qc.ca/Recherche/Environnement/DisplayEnvironnement?MatiereActiveID=518>

Saltonstall, K. (2002). Cryptic invasion by a non-native genotype of the common reed, *Phragmites australis*, into North America. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(4), 2445-2449.

Selby, T. P., Lahm, G. P., & Stevenson, T. M. (2017). A retrospective look at anthranilic diamide insecticides: discovery and lead optimization to chlorantraniliprole and cyantraniliprole. *Pest management science*, 73(4), 658-665.

Schmidt-Jeffris, R. A., & Nault, B. A. (2016). Anthranilic diamide insecticides delivered via multiple approaches to control vegetable pests: a case study in snap bean. *Journal of economic entomology*, 109(6), 2479-2488.

Sha, N. Q., Wang, G. H., Li, Y. H., & Bai, S. Y. (2020). Removal of abamectin and conventional pollutants in vertical flow constructed wetlands with Fe-modified biochar. *RSC Advances*, 10(72), 44171-44182.

Skinner, R. H., Zobel, R. W., Van Der Grinten, M., & Skaradek, W. (2009). Evaluation of native warm-season grass cultivars for riparian zones. *Journal of soil and water conservation*, 64(6), 413-422.

Spahr, S., Teixidó, M., Sedlak, D. L., & Luthy, R. G. (2020). Hydrophilic trace organic contaminants in urban stormwater: Occurrence, toxicological relevance, and the need to enhance green stormwater infrastructure. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 6(1), 15-44.

Squires, L., & Valk, A. V. D. (1992). Water-depth tolerances of the dominant emergent macrophytes of the Delta Marsh, Manitoba. *Canadian Journal of Botany*, 70(9), 1860-1867.

Stefanakis, A. I., & Tsihrintzis, V. A. (2011). Dewatering mechanisms in pilot-scale sludge drying reed beds: effect of design and operational parameters. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 430-443.

Stehle, S., Elsaesser, D., Gregoire, C., Imfeld, G., Niehaus, E., Passeport, E., ... & Schulz, R. (2011). Pesticide risk mitigation by vegetated treatment systems: A meta-analysis. *Journal of Environmental Quality*, 40(4), 1068-1080.

Sun, C., Bei, K., Xu, Y., & Pan, Z. (2020). Effect of Biochar on the Degradation Dynamics of Chlorantraniliprole and Acetochlor in *Brassica chinensis* L. and Soil under Field Conditions. *ACS Omega*, 6(1), 217–226.

Tang, X., Yang, Y., Tao, R., Chen, P., Dai, Y., Jin, C., & Feng, X. (2016). Fate of mixed pesticides in an integrated recirculating constructed wetland (IRCW). *Science of The Total Environment*, 571, 935-942.

Tournebize, J., Chaumont, C., & Mander, Ü. (2017). Implications for constructed wetlands to mitigate nitrate and pesticide pollution in agricultural drained watersheds. *Ecological Engineering*, 103, 415-425.

Towler, B. W., Cahoon, J. E., & Stein, O. R. (2004). Evapotranspiration crop coefficients for cattail and bulrush. *Journal of Hydrologic Engineering*, 9(3), 235-239.

Ulrich, B. A., Im, E. A., Werner, D., & Higgins, C. P. (2015). Biochar and activated carbon for enhanced trace organic contaminant retention in stormwater infiltration systems. *Environmental science & technology*, 49(10), 6222-6230.

Ulrich, B. A., Loehnert, M., & Higgins, C. P. (2017). Improved contaminant removal in vegetated stormwater biofilters amended with biochar. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 3(4), 726-734.

Umetsu, N., & Shirai, Y. (2020). Development of novel pesticides in the 21st century. *Journal of Pesticide Science*, 45(2), 54-74.

USDA. (2002). *Plant guide: Woolgrass*. National Plant Data Center. https://plants.usda.gov/plantguide/pdf/cs_sccy.pdf

USDA. (2020). *The PLANTS Database*. National Plant Data Team, Greensboro, USA.

Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A. C., Van der Velde, M., & Diafas, I. (2010). Biochar application to soils. A critical scientific review of effects on soil properties, processes, and functions. *EUR*, 24099, 162

Vymazal, J. (2011b). Plants used in constructed wetlands with horizontal subsurface flow: a review. *Hydrobiologia*, 674(1), 133-156.

Vymazal, J. (2013). Emergent plants used in free water surface constructed wetlands: a review. *Ecological engineering*, 61, 582-592.

Vymazal, J., & Březinová, T. (2015). The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage: a review. *Environment international*, 75, 11-20.

Wang, M., Zhang, D., Dong, J., & Tan, S. K. (2018). Application of constructed wetlands for treating agricultural runoff and agro-industrial wastewater: a review. *Hydrobiologia*, 805(1), 1-31.

Wang, T. T., Cheng, J., Liu, X. J., Jiang, W., Zhang, C. L., & Yu, X. Y. (2012). Effect of biochar amendment on the bioavailability of pesticide chlorantraniliprole in soil to earthworm. *Ecotoxicology and environmental safety*, 83, 96-101.

Wang, T. T., Li, Y. S., Jiang, A. C., Lu, M. X., Liu, X. J., & Yu, X. Y. (2015). Suppression of chlorantraniliprole sorption on biochar in soil–biochar systems. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, *95*(3), 401-406.

Weaver, J. E., & Fitzpatrick, T. J. (1932). Ecology and relative importance of the dominants of tall-grass prairie. *Botanical Gazette*, *93*(2), 113-150.

Winston, R. J., Hunt, W. F., Kennedy, S. G., Wright, J. D., & Lauffer, M. S. (2012). Field evaluation of storm-water control measures for highway runoff treatment. *Journal of Environmental Engineering*, *138*(1), 101-111.

Wu, J., Li, Z., Wu, L., Zhong, F., Cui, N., Dai, Y., & Cheng, S. (2017). Triazophos (TAP) removal in horizontal subsurface flow constructed wetlands (HSCWs) and its accumulation in plants and substrates. *Scientific Reports*, *7*(1), 5468.

Yu, X., Pan, L., Ying, G., & Kookana, R. S. (2010). Enhanced and irreversible sorption of pesticide pyrimethanil by soil amended with biochars. *Journal of Environmental Sciences*, *22*(4), 615-620

Zheng, W., Guo, M., Chow, T., Bennett, D. N., & Rajagopalan, N. (2010). Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. *Journal of hazardous materials*, *181*(1-3), 121-126.

Zhou, X., Jia, L., Liang, C., Feng, L., Wang, R., & Wu, H. (2018). Simultaneous enhancement of nitrogen removal and nitrous oxide reduction by a saturated biochar-based intermittent aeration vertical flow constructed wetland: Effects of influent strength. *Chemical Engineering Journal*, *334*, 1842-1850.

Chapitre III – Discussion Générale

3.1 Retour sur les hypothèses

L'utilisation intensive de pesticides dans l'agriculture contribue à la pollution diffuse dans les cours d'eau, menaçant les ressources en eau potable et les écosystèmes aquatiques (Cimino et al., 2016). En ce sens, le chlorantraniliprole (CAP) est un insecticide émergent qui est préoccupant puisqu'il a un risque élevé de contamination et que sa détection dans les eaux de surface et souterraines augmente dans plusieurs régions du monde (Deng, 2019; Giroux, 2019; Lewis et al., 2016). Afin de réduire son rejet dans l'environnement, l'utilisation des marais filtrants (TW) en milieu agricole représente une stratégie de gestion efficace et peu coûteuse avec un grand potentiel (Vymazal and Březinová, 2015).

Cette étude avait comme principal objectif d'optimiser la performance des marais filtrants de type HSSF pour l'abattement du CAP du ruissellement agricole. Globalement, les résultats de l'expérience en mésocosmes ont montré que sans la présence de biochar dans le substrat, les TW sont peu efficaces pour l'abattement du CAP. La difficulté d'abattement de ce pesticide, couplé à son potentiel de lessivage élevé et sa toxicité pour les invertébrés d'eau douce, suggère qu'il serait raisonnable de limiter son utilisation en agriculture.

Hypothèse 1 : La présence de biochar dans le substrat aura un effet positif sur la performance des HSSF dans l'abattement de CAP.

Cette étude a montré que l'ajout de biochar au substrat a amélioré considérablement l'efficacité du HSSF dans l'abattement du CAP. Les résultats de deux semaines ont révélé un abattement très élevé (90-99%) dans les traitements avec biochar. De plus, aucune différence n'a été détectée entre le HSSF planté et non planté contenant du biochar. Bien que le taux d'ET était beaucoup plus élevé dans le traitement planté avec biochar, ce qui a entraîné une augmentation du HRT, l'enlèvement du CAP était si élevé que cet effet n'a pas pu avoir d'impact sur les résultats. Le principal mécanisme d'abattement du CAP est probablement l'adsorption sur le biochar, tandis que sa dégradation est probablement négligeable puisque sa demi-vie en milieu aqueux, en l'absence de lumière, est très élevée (170 jours en moyenne) (Lewis et al., 2016). En effet, ses

principales voies de dégradation sont abiotiques, soit par hydrolyse catalysée alcaline, soit par photodégradation dans l'eau (Lavtižar et al., 2014), qui ne sont pas favorisées dans les conditions des HSSF. Cependant, puisque ces mécanismes n'ont pas été mesurés dans notre expérience, plus d'études sur les mécanismes d'abattement du CAP liés à la présence du biochar dans le contexte des HSSF sont nécessaires. De plus, ces traitements avec biochar sont restés efficaces tout au long de la période expérimentale d'un mois. Par contre, l'efficacité à long terme du biochar pour éliminer le CAP reste à être démontrée.

Hypothèse 2.1 : La présence des plantes aura une influence positive sur la performance des HSSF pour l'abattement du CAP.

La performance des traitements plantés sur l'élimination du CAP était limitée, à peine plus élevée que pour le mésocosme non planté, ce qui montre que les mécanismes d'élimination liés à la présence de végétaux ne semblent pas jouer un rôle important. La légère différence entre les traitements plantés et le mésocosme non planté pourrait s'expliquer par l'adsorption sur la matière organique présente dans les mésocosmes, comme les racines et le biofilm. Les données sur l'abattement du CAP, sur sa masse dans l'eau des mésocosmes et sur sa masse dans l'effluent suggèrent que les traitements plantés ont créé un effet tampon, en atténuant le pic de masse du CAP de l'influent et en la libérant lentement dans l'effluent. Ce processus semble influencé par le taux d'évapotranspiration (ET) des traitements plantés, qui a provoqué une accumulation de masse à l'intérieur de l'eau des mésocosmes.

Hypothèse 2.2 : Les espèces de plantes avec une biomasse et un taux d'évapotranspiration plus élevés montreront un plus grand abattement

Compte tenu de l'effet limité des plantes sur l'efficacité des mésocosmes pour éliminer le CAP, on s'attend à une absence de différence entre les espèces végétales. En effet, la différence entre les traitements plantés au niveau de l'abattement de la masse de CAP et au niveau de la masse de CAP dans l'effluent semble négligeable bien que des différences aient été mesurées dans la biomasse aérienne des espèces, leur taux d'ET et le temps de rétention hydraulique (HRT) qui en résulte. Aucune tendance générale n'a pu être identifiée dans les différences entre les espèces dans l'abattement du CAP, bien qu'une différence significative ait été obtenue entre elles pour

deux dates d'application. Malgré tout, la différence de taux d'ET entre les traitements plantés, qui est fortement corrélée au HRT, a conduit à une différence dans l'effet tampon. Sur la base de ces résultats, *Scirpus* et *Phragmites* semblent avoir une meilleure performance dans les mésocosmes que *Sporobolus*.

3.2 Limites de l'étude

L'expérience par mésocosmes a permis la réplication, mais elle ne représente pas tout à fait la réalité. Par exemple, le substrat des mésocosmes est composé de gravier de granite inerte, afin d'éliminer la variable substrat, ce qui permet de mieux isoler les variables à l'étude (plantes et biochar). En revanche, dans un système à l'échelle réelle, l'utilisation d'un substrat non inerte pourrait influencer l'efficacité de traitement des marais filtrants. En outre, des mésocosmes plantés, isolés et exposés sont soumis à l'effet oasis (Shaw, 1967) qui entraîne un taux d'évapotranspiration (ET) plus élevé que dans un environnement naturel (Idso et al., 1988). De plus, dans l'expérience, le volume de l'affluent est inférieur à celui que recevrait un système réel, puisque d'une part le protocole d'arrosage manuel et la taille des mésocosmes permettait un maximum de deux arrosages par semaine. D'autre part, le faible volume d'affluent était suffisant pour renouveler l'eau dans les mésocosmes, tout en évitant que l'affluent soit rejeté directement sans temps de rétention. Ainsi, dans l'expérience, le volume d'eau évapotranspiré est très élevé par rapport au volume de l'affluent. Mais puisque tous les traitements ont été soumis aux mêmes biais, les différences relatives au niveau de l'efficacité d'abattement entre les traitements restent comparables. Les résultats quantitatifs de cette étude ne peuvent pas être directement extrapolés à des applications à grande échelle. Pour cela, une étude à l'échelle réelle est nécessaire. De plus, puisque les mésocosmes de TW nécessitent un grand investissement, en termes de travail, de temps d'entretien et de matériel, leur nombre est limité. Cela a fait en sorte qu'il n'y a pas eu de répliqués pour les groupes contrôles et a entraîné une absence de puissance statistique pour comparer les mésocosmes plantés et non plantés. Les conclusions qu'on tire en rapport à la présence des plantes demeurent qualitatives.

Une des forces de l'étude est l'utilisation de la méthode du bilan de masse pour calculer l'abattement du CAP, afin de connaître avec précision l'abattement réel effectué par les

mésocosmes. Habituellement, l'efficacité de l'abattement est calculée en se basant sur les concentrations du contaminant à l'entrée et à la sortie du TW, ce qui a pour effet de la sous-estimer grandement. Le calcul de l'efficacité d'élimination d'un TW sur la base du bilan de masse est beaucoup plus précis (Beebe et al., 2014; Białowiec et al., 2014). Cependant, cette technique a nécessité l'analyse de plusieurs points d'échantillonnage supplémentaires, ce qui en fait une méthode plus coûteuse. Cela a eu pour effet de limiter le nombre de dates d'analyses de CAP, ce qui a donné un portrait global précis, mais limité dans le temps.

L'effet à long terme du biochar sur l'abattement du CAP n'a pas été mesuré dans l'expérience puisque le suivi du CAP a été effectué pendant un mois seulement. Étant donné que le principal processus d'abattement du CAP lié à la présence du biochar semble l'adsorption, ce qui est un processus temporaire et réversible (Moore et al., 2013; Passeport et al., 2013; Tournebize et al., 2017) et que sa dégradation est très lente, il y a un risque que le CAP soit éventuellement désorbé et rejeté dans l'effluent avant qu'il ne soit dégradé. De plus, on ne sait pas si des modifications dans le milieu influenceraient sa désorption, tel qu'un changement de pH, de concentration de contaminant, ou la présence d'autres pesticides. Dans leur étude, Sun et al. (2020) ont constaté que le biochar ne semblait pas avoir d'impact sur la demi-vie du CAP dans le sol. Les résultats de Ulrich et al. (2017) ont indiqué que les biofiltres avec un amendement en biochar pourraient potentiellement éliminer efficacement les pesticides pendant plusieurs années, mais qu'éventuellement ils deviennent saturés et leur efficacité pour l'adsorption diminue. De plus, l'efficacité à long terme du biochar est variable selon ses propriétés physico-chimiques (Mia et al., 2017). Plus de recherches à long terme sont nécessaires pour répondre à ces questions.

Dans cette étude, les mécanismes d'abattement du CAP liés à la présence des plantes et du biochar n'ont pas été directement mesurés et donc ils sont présumés. Le CAP a été mesuré seulement dans l'eau des mésocosmes, et non sur le substrat, ni dans les plantes. Il faudrait démanteler les mésocosmes à la fin de l'expérience pour extraire le CAP sorbé sur le substrat afin de préciser l'importance de l'adsorption. Les futures études sur les pesticides en TW devraient inclure l'analyse des parties aériennes et souterraines des plantes à la fin de l'application du contaminant, l'analyse du substrat de gravier et du biochar, et l'analyse des communautés microbiennes pour confirmer l'importance des processus d'abattement. Plusieurs études

similaires ont tenté de faire un bilan de masse complet en tenant compte de toutes les voies d'abattement des pesticides dans les TW, par l'analyse d'échantillons des solides et des plantes, en plus des échantillons de l'eau (e.g. Agudelo et al., 2010; Matamoros et al., 2007; Tang et al., 2016; Wu and al., 2017).

3.3 Perspectives futures

Cette étude souligne l'importance de l'ajout de biochar au substrat dans l'optimisation des marais filtrants HSSF pour l'enlèvement du CAP. On peut se questionner sur l'utilité d'utiliser un HSSF pour le traitement de cet insecticide si c'est seulement le substrat qui permet sa rétention, alors que les plantes y jouent un rôle très limité. Cependant, la présence des plantes demeure essentielle puisqu'il est démontré qu'elles sont utiles dans les TW pour favoriser des mécanismes d'abattement de plusieurs autres pesticides et polluants présents dans le ruissellement agricole (Liu et al., 2019; Vymazal and Březinová, 2015; Wang et al., 2018). En outre, elles fournissent une isolation thermique dans les climats froids et un attrait esthétique au TW, en plus d'offrir un refuge pour la faune (Brix, 1994; Knight, 1997).

L'objectif à long terme de cette étude est d'établir une stratégie de réduction de la pollution agricole par le développement d'un ensemble d'approches végétalisées s'appliquant aux territoires agricoles du bassin versant du lac Saint-Pierre, au Québec. La prochaine étape pour atteindre cet objectif est de tester un HSSF à l'échelle réelle en milieu agricole, en se basant sur les résultats de cette expérience. Cette approche à plus grande échelle permettra de déterminer l'efficacité d'un HSSF avec amendement de biochar sur l'élimination du CAP du ruissellement agricole dans des conditions plus réalistes et à long terme. Même si une étude de ce type fournit un contrôle moins précis des variables et que la réplication est difficile, elle permet d'éviter plusieurs biais auxquels font face les expériences en mésocosmes.

Malgré leur grande efficacité, les HSSF comportent quelques désavantages. L'accumulation de particules en suspension dans leur substrat peut causer leur colmatage si le ruissellement agricole n'est pas efficacement prétraité avant d'entrer dans le système. Il faut prévoir du gravier de taille adéquate et un dispositif en amont permettant aux particules en suspension dans l'eau de sédimenter avant d'arriver au HSSF, pour éviter une défaillance hydraulique du système (Kadlec

et Wallace, 2008; Vymazal, 2010). De plus, ils ont de la difficulté à encaisser de grandes variations du niveau d'eau et ils sont utilisés pour des débits plus faibles par rapport à d'autres types de TW. Ceci est un élément important à tenir compte lors de la conception pour traiter le ruissellement agricole, caractérisé par des flux d'eau intermittents (Kadlec et Wallace, 2008; Vymazal, 2018). De plus, certains mécanismes nécessaires à l'abattement de certains polluants agricoles sont moins favorisés dans les conditions du HSSF.

Pour cela, l'utilisation d'un système hybride permettrait de pallier ces problématiques. Il s'agit d'un ensemble de plusieurs types de TW disposés en série qui combine leurs avantages en un seul système, tout en comblant leurs lacunes (Hammer, 1992; Meng et al., 2014; Vymazal, 2013; Vymazal et Březinová, 2015). Sur la base de leurs recherches, Rose et al. (2006) ont conclu que les TW conçus pour l'abattement de pesticides devraient comprendre à la fois des zones d'eau libre et des zones de végétation, afin d'accroître le potentiel de dégradation chimique, photolytique et microbienne complémentaire. Les HSSF plantés traitant le CAP devraient être testés en combinaison avec d'autres systèmes de traitement tels qu'un marais filtrant surfacique (FWS) et/ou un bassin de sédimentation, favorisant d'autres processus d'élimination.

Pour que les HSSF soient efficaces dans le traitement de la pollution diffuse, le système doit être adapté à l'échelle du bassin versant (Tournebize et al., 2015). Les simulations de Wolfand et al. (2019) ont montré que l'ajout de biochar à des biofiltres semble avoir le potentiel d'améliorer considérablement la qualité de l'eau à l'échelle du bassin versant. L'implantation du modèle devrait se faire de manière à ce que plusieurs petits TW à moindre coût se situent en amont du bassin versant, et non qu'un seul grand marais filtrant soit situé au bas du bassin versant. Cette stratégie comporte plusieurs avantages, dont le fait qu'ils survivent mieux aux événements de pluie, qu'ils retiennent mieux les sédiments et qu'ils sont plus faciles à gérer (Koskiaho et Puustinen, 2005; Mitsch, 1992). De plus, traiter les polluants en amont permet de protéger les écosystèmes des rivières des polluants agricoles. Cette approche est préconisée par Tournebize et al. (2017) qui soutient qu'il est plus avantageux de traiter les pesticides là où leur concentration est la plus élevée, soit en abord des champs. En outre, en amont du bassin versant, les cours d'eau sont plus petits, donc la vitesse de l'eau est plus faible, ce qui augmente le HRT sans avoir à utiliser d'immenses superficies pour les TW. Cette approche nécessite l'analyse des bassins

versants à petite échelle pour déterminer les sites d'implantation des systèmes et pour déterminer leur taille optimale. Une approche intégrée et à petite échelle telle que celle-ci nécessite aussi l'implication de la communauté d'agriculteurs de la région, puisqu'elles se retrouveront sur plusieurs parcelles agricoles (Tournebize et al., 2015).

Finalement, bien que l'utilisation du HSSF planté et contenant du biochar est prometteuse, la première étape pour réduire l'apport des pesticides dans les eaux de surface reste leur utilisation minimale et responsable. Le HSSF doit être utilisé comme un outil complémentaire, dans un cadre d'actions plus larges visant à réduire la pression des polluants agricoles sur les écosystèmes aquatiques. La meilleure approche pour l'amélioration de la qualité de l'eau consiste probablement à appliquer une variété de mesures et à les cibler judicieusement vers des emplacements appropriés dans le bassin versant.

Références bibliographiques

Abedi, T., & Mojiri, A. (2019). Constructed wetland modified by biochar/zeolite addition for enhanced wastewater treatment. *Environmental Technology & Innovation*, 16, 100472.

Agudelo, R. M., Peñuela, G., Aguirre, N. J., Morató, J., & Jaramillo, M. L. (2010). Simultaneous removal of chlorpyrifos and dissolved organic carbon using horizontal sub-surface flow pilot wetlands. *Ecological Engineering*, 36(10), 1401-1408.

Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., ... & Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 99, 19-33.

American Public Health Association. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (22nd Ed.). American Water Works Association And Water Environment Federation.

Atkinson, C. J., Fitzgerald, J. D., & Hipps, N. A. (2010). Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant and soil*, 337(1), 1-18

Bassi, A., Rison, J. L., & Wiles, J. A. (2009). Chlorantraniliprole (DPX-E2Y45, Rynaxypyr®, Coragen®), a new diamide insecticide for control of codling moth (*Cydia pomonella*), Colorado potato beetle (*Leptinotarsa decemlineata*) and European grapevine moth (*Lobesia botrana*). *Nova Gorica*, 4(5), 39-45.

Beebe, D. A., Castle, J. W., Molz, F. J., & Rodgers Jr, J. H. (2014). Effects of evapotranspiration on treatment performance in constructed wetlands: experimental studies and modeling. *Ecological engineering*, 71, 394-400.

Behrends, L. L., Bailey, E., Bulls, M. J., Coonrod, H. S., & Sikora, F. J. (1996). Seasonal trends in growth and biomass accumulation of selected nutrients and metals in six species of emergent aquatic macrophytes (No. Z-359). Tennessee Valley Authority, Muscle Shoals, AL (United States).

Białowiec, A., Albuquerque, A., & Randerson, P. F. (2014). The influence of evapotranspiration on vertical flow subsurface constructed wetland performance. *Ecological Engineering*, 67, 89-94.

Bolton, L., Joseph, S., Greenway, M., Donne, S., Munroe, P., & Marjo, C. E. (2019). Phosphorus adsorption onto an enriched biochar substrate in constructed wetlands treating wastewater. *Ecological Engineering: X*, 1, 100005.

Bonilla-Warford, C. M., & Zedler, J. B. (2002). Potential for using native plant species in stormwater wetlands. *Environmental management*, 29(3), 385-394

Bonmatin, J. M., Giorio, C., Girolami, V., Goulson, D., Kreuzweiser, D. P., Krupke, C., ... & Noome, D. A. (2015). Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(1), 35-67.

Borges, A. C., do Carmo Calijur, M., De Matos, A. T., & De Queiroz, M. E. L. R. (2009). Horizontal subsurface flow constructed wetlands for mitigation of ametryn-contaminated water. *Water Sa*, 35(4).

Brisson, J., & Chazarenc, F. (2009). Maximizing pollutant removal in constructed wetlands: should we pay more attention to macrophyte species selection?. *Science of the Total Environment*, 407(13), 3923-3930.

Brix, H. (1994). Functions of macrophytes in constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 29(4), 71-78.

Brouillet, L., F. Coursol, S.J. Meades, M. Favreau, M. Anions, P. Bélisle & P. Desmet. (2010+). *VASCAN, the Database of Vascular Plants of Canada*. <http://data.canadensys.net/vascan/>

Bruch, I., Fritsche, J., Bänninger, D., Alewell, U., Sendelov, M., Hürlimann, H., ... & Alewell, C. (2011). Improving the treatment efficiency of constructed wetlands with zeolite-containing filter sands. *Bioresource technology*, 102(2), 937-941.

Butterworth, E., Richards, A., Jones, M., Mansi, G., Ranieri, E., Dotro, G., & Jefferson, B. (2016). Performance of four full-scale artificially aerated horizontal flow constructed wetlands for domestic wastewater treatment. *Water*, 8(9), 365.

Campbell, N., D'Arcy, B., Frost, A., Novotny, V., & Sansom, A. (2005). *Diffuse pollution : An Introduction to the Problems and Solutions*. Iwa Publishing.

Cao, X., & Harris, W. (2010). Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource technology*, *101*(14), 5222-5228.

Carter, A. (2000) How pesticides get into water — and proposed reduction measures. *Pesticide Outlook*, *11*, 149-156

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. (2019). *Laboratory analysis*. Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/analyses/index_en.htm

Cimino, A. M., Boyles, A. L., Thayer, K. A., & Perry, M. J. (2016). Effects of neonicotinoid pesticide exposure on human health: a systematic review. *Environmental health perspectives*, *125*(2), 155-162.

Commission Européenne (2019). *Neonicotinoids*. European Commission. https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/approval_active_substances/approval_renewal/neonicotinoids_en

Cryder, Z., Wolf, D., Carlan, C., & Gan, J. (2021). Removal of urban-use insecticides in a large-scale constructed wetland. *Environmental Pollution*, *268*, 115586.

Dabney, S. M., Moore, M. T., & Locke, M. A. (2006). Integrated management of in-field, edge-of-field, and after-field buffers 1. *Jawra Journal of the American Water Resources Association*, *42*(1), 15-24.

Dabrowski, J. M., Peall, S. K. C., Reinecke, A. J., Liess, M., & Schulz, R. (2002). Runoff-related pesticide input into the Lourens River, South Africa: basic data for exposure assessment and risk mitigation at the catchment scale. *Water, Air, and Soil Pollution*, *135*(1-4), 265-283.

Dalahmeh, S. S., Assayed, A., & Stenström, Y. (2019). Combined Vertical-Horizontal Flow Biochar Filter for Onsite Wastewater Treatment—Removal of Organic Matter, Nitrogen and Pathogens. *Applied Sciences*, *9*(24), 5386.

Davis, L. (1995). *A handbook of constructed wetlands: A guide to creating wetlands for: agricultural wastewater, domestic wastewater, coal mine drainage, stormwater*. In the Mid-Atlantic Region. Volume 1: General considerations. USDA-Natural Resources Conservation Service.

Demchik, M., & Garbutt, K. (1999). Growth of woolgrass in acid mine drainage. *Journal of environmental quality*, 28(1), 243-249.

Deng, H., Feng, D., He, J. X., Li, F. Z., Yu, H. M., & Ge, C. J. (2017). Influence of biochar amendments to soil on the mobility of atrazine using sorption-desorption and soil thin-layer chromatography. *Ecological Engineering*, 99, 381-390.

Deng X. 2019. *Study Number 304: Surface water monitoring for pesticides in agricultural areas in the Central Coast and Southern California, 2018*. Environmental Monitoring Branch, California Department of Pesticide Regulation.

Dollinger, J., Dagès, C., Bailly, J. S., Lagacherie, P., & Voltz, M. (2015). Managing ditches for agroecological engineering of landscape. A review. *Agronomy for sustainable development*, 35(3), 999-1020.

Dubois, C. (2019). *Comment la végétation des milieux humides du lac Saint-Pierre a-t-elle changé au cours des 15 dernières années?* [Mémoire de maîtrise, Université Laval] Corpus. <https://corpus.ulaval.ca/jspui/bitstream/20.500.11794/34428/1/35125.pdf>

Elad, Y., Cytryn, E., Harel, Y. M., Lew, B., & Graber, E. R. (2011). The biochar effect: plant resistance to biotic stresses. *Phytopathologia Mediterranea*, 50(3), 335-349.

Elsaesser, D., Blankenberg, A. G. B., Geist, A., Mæhlum, T., & Schulz, R. (2011). Assessing the influence of vegetation on reduction of pesticide concentration in experimental surface flow constructed wetlands: Application of the toxic units approach. *Ecological Engineering*, 37(6), 955-962.

Environmental Protection Agency. (2008). *Pesticides Fact Sheet for Chlorantraniliprole*. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances.

European Food Safety Authority. (2013). *Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance chlorantraniliprole*. EFSA Journal, 11(6), 3143.

Falkenmark, M., Finlayson, M., Gordon, L. J., Bennett, E. M., Chiuta, T. M., Coates, D., ... & Kendy, E. (2007). Agriculture, water, and ecosystems: avoiding the costs of going too far. D. Molden (Ed.), *Water for Food, Water for Life. A Comprehensive Assessment of Water Management in Agriculture*. International Water Management Institute (IWMI), Earthscan.

Gaboutloeloe, G. K., Chen, S., Barber, M. E., & Stöckle, C. O. (2009). Combinations of horizontal and vertical flow constructed wetlands to improve nitrogen removal. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, 9(3-4), 279-286.

Gagnon, V., Chazarenc, F., Kõiv, M., & Brisson, J. (2012). Effect of plant species on water quality at the outlet of a sludge treatment wetland. *Water research*, 46(16), 5305-5315.

Gagnon, V., Chazarenc, F., Kõiv, M., & Brisson, J. (2012). Effect of plant species on water quality at the outlet of a sludge treatment wetland. *Water research*, 46(16), 5305-5315.

Gao, Y., Zhang, W., Gao, B., Jia, W., Miao, A., Xiao, L., & Yang, L. (2018). Highly efficient removal of nitrogen and phosphorus in an electrolysis-integrated horizontal subsurface-flow constructed wetland amended with biochar. *Water research*, 139, 301-310.

George, D., Stearman, G. K., Carlson, K., & Lansford, S. (2003). Simazine and metolachlor removal by subsurface flow constructed wetlands. *Water environment research*, 75(2), 101-112.

Gikas, G. D., Vryzas, Z., & Tsihrintzis, V. A. (2018). S-metolachlor herbicide removal in pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Chemical Engineering Journal*, 339, 108-116.

Giroux, I. (2018) *État de situation sur la présence de pesticides dans le lac Saint-Pierre*. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, Direction de l'information sur les milieux aquatiques.

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, Direction générale du suivi de l'état de l'environnement.

Giroux, I., Hébert, S., & Berryman, D. (2016). Qualité de l'eau du Saint-Laurent de 2000 à 2014: paramètres classiques, pesticides et contaminants émergents. *Le Naturaliste Canadien*, 140(2), 26-34.

Goeury, K., Duy, S. V., Munoz, G., Prévost, M., & Sauvé, S. (2019). Analysis of Environmental Protection Agency priority endocrine disruptor hormones and bisphenol A in tap, surface and wastewater by online concentration liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1591, 87-98.

Gouvernement du Canada. (2019). *Données quotidiennes de 2016 à 2018 : McTavish, Québec*. Données climatiques historiques.

Gupta, P., Ann, T. W., & Lee, S. M. (2016). Use of biochar to enhance constructed wetland performance in wastewater reclamation. *Environmental Engineering Research*, 21(1), 36-44.

Hammer, D. A. (Ed.). (1989). *Constructed wetlands for wastewater treatment: municipal, industrial and agricultural*. CRC Press.

Hammer, D. A. (1992). Designing constructed wetlands systems to treat agricultural nonpoint source pollution. *Ecological Engineering*, 1(1-2), 49-82.

Higgins, M. J., Rock, C. A., Bouchard, R., & Wengrezynek, B. (1993). Controlling agricultural runoff by use of constructed wetlands. *Constructed wetlands for water quality improvement*. CRC Press, Boca Raton, 359-367.

Hoffmann, H., Platzer, C., Winker, M., & von Muench, E. (2011). Technology review of constructed wetlands: Subsurface flow constructed wetlands for greywater and domestic wastewater treatment. *Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH, Eschborn, Germany*, 11.

Holdredge, C., Bertness, M. D., Von Wettberg, E., & Silliman, B. R. (2010). Nutrient enrichment enhances hidden differences in phenotype to drive a cryptic plant invasion. *Oikos*, 119(11), 1776-1784.

Hudon, C., & Carignan, R. (2008). Cumulative impacts of hydrology and human activities on water quality in the St. Lawrence River (Lake Saint-Pierre, Quebec, Canada). *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 65(6), 1165-1180.

Hudon, C., Gagnon, P., Amyot, J. P., Létourneau, G., Jean, M., Plante, C., & Deschênes, M. (2004). *Historical changes in herbaceous wetland distribution and biomass: effects of hydrology on faunal habitats in Lake Saint-Pierre (St. Lawrence River, Quebec, Canada)*. Centre Saint-Laurent, Environnement Canada.

Idso, S. B., & Anderson, M. G. (1988). A comparison of two recent studies of transpirational water loss from emergent aquatic macrophytes. *Aquatic Botany*, 31(1-2), 191-195.

Imfeld, G., Braeckevelt, M., Kusch, P., & Richnow, H. H. (2009). Monitoring and assessing processes of organic chemicals removal in constructed wetlands. *Chemosphere*, 74(3), 349-362

Jeschke, P., Nauen, R., Schindler, M., & Elbert, A. (2010). Overview of the status and global strategy for neonicotinoids. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59(7), 2897-2908.

Ji, B., Chen, J., Mei, J., Chang, J., Li, X., Jia, W., & Qu, Y. (2020). Roles of biochar media and oxygen supply strategies in treatment performance, greenhouse gas emissions, and bacterial community features of subsurface-flow constructed wetlands. *Bioresour. Technol.*, 302, 122890.

Jia, W., Sun, X., Gao, Y., Yang, Y., & Yang, L. (2020). Fe-modified biochar enhances microbial nitrogen removal capability of constructed wetland. *Science of The Total Environment*, 740, 139534.

Jin, J., Kang, M., Sun, K., Pan, Z., Wu, F., & Xing, B. (2016). Properties of biochar-amended soils and their sorption of imidacloprid, isoproturon, and atrazine. *Science of the Total Environment*, 550, 504-513.

Jones, D. L., Rousk, J., Edwards-Jones, G., DeLuca, T. H., & Murphy, D. V. (2012). Biochar-mediated changes in soil quality and plant growth in a three year field trial. *Soil Biology and Biochemistry*, 45, 113-124.

- Kadala, A., Charreton, M., Charnet, P., & Collet, C. (2019). Honey bees long-lasting locomotor deficits after exposure to the diamide chlorantraniliprole are accompanied by brain and muscular calcium channels alterations. *Scientific reports*, 9(1), 1-9.
- Kadlec, R. H. (2019). *Treatment Marshes for Runoff and Polishing*. Floride, États-Unis : CRC Press. 1030 p.
- Kadlec, R. H., & Knight, R. L. (1996). *Treatment wetlands*. CRC. Boca Raton, FL.
- Kadlec, R. H., & Reddy, K. R. (2001). Temperature effects in treatment wetlands. *Water Environment Research*, 73(5), 543-557.
- Kadlec, R. H., & Wallace, S. (2008). *Treatment wetlands*. CRC press.
- Kadlec, R. H., Knight, R., Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P., & Haberl, R. (2017). *Constructed wetlands for pollution control*. IWA publishing.
- Kasak, K., Truu, J., Ostonen, I., Sarjas, J., Oopkaup, K., Paiste, P., ... & Truu, M. (2018). Biochar enhances plant growth and nutrient removal in horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Science of The Total Environment*, 639, 67-74.
- Kato, T., Kuroda, H., & Nakasone, H. (2009). Runoff characteristics of nutrients from an agricultural watershed with intensive livestock production. *Journal of Hydrology*, 368(1-4), 79-87.
- Kavitha, B., Reddy, P. V. L., Kim, B., Lee, S. S., Pandey, S. K., & Kim, K. H. (2018). Benefits and limitations of biochar amendment in agricultural soils: A review. *Journal of environmental management*, 227, 146-154.
- Kennedy, G., & Mayer, T. (2002). Natural and constructed wetlands in Canada: An overview. *Water Quality Research Journal*, 37(2), 295-325.
- Kennen, K., Kirkwood, N. (2015). *Phyto: Principles and Resources for Site Remediation and Landscape Design*. Routledge.

- Kladivko, E. J., Brown, L. C., & Baker, J. L. (2001). Pesticide transport to subsurface tile drains in humid regions of North America. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 31(1), 1-62.
- Knight, R. L. (1997). Wildlife habitat and public use benefits of treatment wetlands. *Water Science and Technology*, 35(5), 35-43.
- Kochi, L. Y., Freitas, P. L., Maranhão, L. T., Juneau, P., & Gomes, M. P. (2020). Aquatic Macrophytes in Constructed Wetlands: A Fight against Water Pollution. *Sustainability*, 12(21), 9202.
- Kohler, E. A., Poole, V. L., Reicher, Z. J., & Turco, R. F. (2004). Nutrient, metal, and pesticide removal during storm and nonstorm events by a constructed wetland on an urban golf course. *Ecological Engineering*, 23(4-5), 285-298.
- Koskiaho, J., Ekholm, P., Rätty, M., Riihimäki, J., & Puustinen, M. (2003). Retaining agricultural nutrients in constructed wetlands—experiences under boreal conditions. *Ecological Engineering*, 20(1), 89-103.
- Koskiaho, J., & Puustinen, M. (2005). Function and potential of constructed wetlands for the control of N and P transport from agriculture and peat production in boreal climate. *Journal of Environmental Science and Health*, 40(6-7), 1265-1279.
- Lahm, G. P., Stevenson, T. M., Selby, T. P., Freudenberger, J. H., Cordova, D., Flexner, L., ... & Benner, E. A. (2007). Rynaxypyr™: a new insecticidal anthranilic diamide that acts as a potent and selective ryanodine receptor activator. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 17(22), 6274-6279.
- Lalonde, B., & Garron, C. (2020). *Temporal and Spatial Analysis of Surface Water Pesticide Occurrences in the Maritime Region of Canada*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology.
- Landry, C., Houde, M., Brodeur, P., Spear, P., & Boily, M. (2017). Lipophilic antioxidants and lipid peroxidation in yellow perch subjected to various anthropogenic influences along the St. Lawrence River (QC, Canada). *Ecotoxicology and environmental safety*, 139, 316-325.

Lavtižar, V., van Gestel, C. A., Dolenc, D., & Trebše, P. (2014). Chemical and photochemical degradation of chlorantraniliprole and characterization of its transformation products. *Chemosphere*, 95, 408-414.

Lee, C. G., Fletcher, T. D., & Sun, G. (2009). Nitrogen removal in constructed wetland systems. *Engineering in Life Sciences*, 9(1), 11-22.

Lee, D. K., Boe, A., Owens, V., Gonzalez-Hernandez, J., & Rayburn, A. L. (2011). Developing prairie cordgrass (*Spartina pectinata*) as a new bioenergy crop. *Aspects of Applied Biology*, (112), 197-201.

Lehmann, J., Rillig, M. C., Thies, J., Masiello, C. A., Hockaday, W. C., & Crowley, D. (2011). Biochar effects on soil biota—a review. *Soil biology and biochemistry*, 43(9), 1812-1836.

Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D. and Green, A. (2016) An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(4), 1050-1064.

Lin, C. J., Chyan, J. M., Zhuang, W. X., Vega, F. A., Mendoza, R. M. O., Senoro, D. B., ... & Liao, C. H. (2020). Application of an innovative front aeration and internal recirculation strategy to improve the removal of pollutants in subsurface flow constructed wetlands. *Journal of Environmental Management*, 256, 109873.

Lin, C. Y., Chou, W. C., & Lin, W. T. (2002). Modeling the width and placement of riparian vegetated buffer strips: a case study on the Chi-Jia-Wang Stream, Taiwan. *Journal of Environmental Management*, 66(3), 269-280.

Liu, T., Xu, S., Lu, S., Qin, P., Bi, B., Ding, H., ... & Liu, X. (2019). A review on removal of organophosphorus pesticides in constructed wetland: performance, mechanism and influencing factors. *Science of the Total Environment*, 651, 2247-2268.

Lv, T., Zhang, Y., Zhang, L., Carvalho, P. N., Arias, C. A., & Brix, H. (2016). Removal of the pesticides imazalil and tebuconazole in saturated constructed wetland mesocosms. *Water research*, 91, 126-136.

Mackenzie, S.M. and McIlwraith, C.I. (2013). *Constructed farm wetlands - treating agricultural water pollution and enhancing biodiversity*, Wildfowl and Wetlands Trust with Natural England.

Madakadze, I. C., Coulman, B. E., Mcelroy, A. R., Stewart, K. A., & Smith, D. L. (1998). Evaluation of selected warm-season grasses for biomass production in areas with a short growing season. *Bioresource Technology*, 65(1-2), 1-12.

Malaj, E., Liber, K., & Morrissey, C. A. (2020). Spatial distribution of agricultural pesticide use and predicted wetland exposure in the Canadian Prairie Pothole Region. *Science of the Total Environment*, 718, 134765.

Mandal, A., & Singh, N. (2017). Optimization of atrazine and imidacloprid removal from water using biochars: Designing single or multi-staged batch adsorption systems. *International journal of hygiene and environmental health*, 220(3), 637-645.

Margoum, C., Malessard, C., & Gouy, V. (2006). Investigation of various physicochemical and environmental parameter influence on pesticide sorption to ditch bed substratum by means of experimental design. *Chemosphere*, 63(11), 1835-1841.

Marsala, R. Z., Capri, E., Russo, E., Bisagni, M., Colla, R., Lucini, L., ... & Suci, N. A. (2020). First evaluation of pesticides occurrence in groundwater of Tidone Valley, an area with intensive viticulture. *Science of The Total Environment*, 736, 139730.

Matamoros, V., Puigagut, J., García, J., & Bayona, J. M. (2007). Behavior of selected priority organic pollutants in horizontal subsurface flow constructed wetlands: a preliminary screening. *Chemosphere*, 69(9), 1374-1380.

Mateo-Sagasta, J., Zadeh, S. M., Turrall, H., & Burke, J. (2017). *Water pollution from agriculture: A global review*. International Water Management Institute (IWMI). CGIAR Research Program on Water, Land and Ecosystems (WLE).

Meng, P., Pei, H., Hu, W., Shao, Y., & Li, Z. (2014). How to increase microbial degradation in constructed wetlands: influencing factors and improvement measures. *Bioresource technology*, 157, 316-326.

Mia, S., Dijkstra, F. A., & Singh, B. (2017). Long-term aging of biochar: a molecular understanding with agricultural and environmental implications. *Advances in agronomy* (141), 1-51.

Milani, M., Marzo, A., Toscano, A., Consoli, S., Cirelli, G. L., Ventura, D., & Barbagallo, S. (2019). Evapotranspiration from horizontal subsurface flow constructed wetlands planted with different perennial plant species. *Water*, 11(10), 2159.

Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. (2015). *Guide d'interprétation, Politique de protection des rives, du littoral et des plaines inondables*, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, Direction des politiques de l'eau.

Mitsch, W. J. (1992). Landscape design and the role of created, restored, and natural riparian wetlands in controlling nonpoint source pollution. *Ecological Engineering*, 1(1-2), 27-47.

Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S., & Pittman Jr, C. U. (2014). Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review. *Bioresource technology*, 160, 191-202.

Moore, M. T., Tyler, H. L., & Locke, M. A. (2013). Aqueous pesticide mitigation efficiency of *Typha latifolia* (L.), *Leersia oryzoides* (L.) Sw., and *Sparganium americanum* Nutt. *Chemosphere*, 92(10), 1307-1313.

Mozdzer, T. J., & Zieman, J. C. (2010). Ecophysiological differences between genetic lineages facilitate the invasion of non-native *Phragmites australis* in North American Atlantic coast wetlands. *Journal of Ecology*, 98(2), 451-458.

Nivala, J., Hoos, M. B., Cross, C., Wallace, S., & Parkin, G. (2007). Treatment of landfill leachate using an aerated, horizontal subsurface-flow constructed wetland. *Science of the Total Environment*, 380(1-3), 19-27.

Oerke, E. C. (2006). Crop losses to pests. *The Journal of Agricultural Science*, 144(1), 31-43.

Ongley, E. D. (1996). *Control of Water Pollution from Agriculture*. Food and Agriculture Organization of the United Nations - Technology & Engineering.

Ouertani, S. (2019). *Effet de l'ajout de biochar sur les microorganismes des marais filtrants artificiels traitant des effluents de serre*. [Thèse de doctorat, Université Laval]. Corpus. <https://corpus.ulaval.ca/jspui/handle/20.500.11794/66853>

Palansooriya, K. N., Ok, Y. S., Awad, Y. M., Lee, S. S., Sung, J. K., Koutsospyros, A., & Moon, D. H. (2019). Impacts of biochar application on upland agriculture: A review. *Journal of environmental management*, 234, 52-64.

Pandey, N., Rana, D., Chandrakar, G., Gowda, G. B., Patil, N. B., Annamalai, M., ... & Adak, T. (2020). Role of climate change variables (standing water and rainfall) on dissipation of chlorantraniliprole from a simulated rice ecosystem. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 205, 111324.

Pant, H. K., Reddy, K. R., & Lemon, E. (2001). Phosphorus retention capacity of root bed media of sub-surface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 17(4), 345-355.

Passeport, E., Tournebize, J., Chaumont, C., Guenne, A., & Coquet, Y. (2013). Pesticide contamination interception strategy and removal efficiency in forest buffer and artificial wetland in a tile-drained agricultural watershed. *Chemosphere*, 91(9), 1289-1296.

Pietikäinen, J., Kiikkilä, O., & Fritze, H. (2000). Charcoal as a habitat for microbes and its effect on the microbial community of the underlying humus. *Oikos*, 89(2), 231-242

Quinn, L. D., Straker, K. C., Guo, J., Kim, S., Thapa, S., Kling, G., ... & Voigt, T. B. (2015). Stress-tolerant feedstocks for sustainable bioenergy production on marginal land. *BioEnergy Research*, 8(3), 1081-1100.

Reddy, K. R., Kadlec, R. H., Flaig, E., & Gale, P. M. (1999). Phosphorus retention in streams and wetlands: a review. *Critical reviews in environmental science and technology*, 29(1), 83-146.

Redman, Z. C., Anastasio, C., & Tjeerdema, R. S. (2020). Quantum yield for the aqueous photochemical degradation of chlorantraniliprole and simulation of its environmental fate in a model california rice field. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 39(10), 1929-1935.

Reed, S. C. (1993). Guidance for Design and Construction of a Subsurface Flow Constructed Wetland: U.S. Epa-Region 6. Texas, États-Unis : DIANE Publishing.

Rodríguez, M., & Brisson, J. (2015). Pollutant removal efficiency of native versus exotic common reed (*Phragmites australis*) in North American treatment wetlands. *Ecological engineering*, 74, 364-370.

Rogers, M. R., & Stringfellow, W. T. (2009). Partitioning of chlorpyrifos to soil and plants in vegetated agricultural drainage ditches. *Chemosphere*, 75(1), 109-114.

Rortais, A., Arnold, G., Dorne, J. L., More, S. J., Sperandio, G., Streissl, F., ... & Verdonck, F. (2017). Risk assessment of pesticides and other stressors in bees: principles, data gaps and perspectives from the European Food Safety Authority. *Science of the Total Environment*, 587, 524-537.

Rose, M. T., Sanchez-Bayo, F., Crossan, A. N., & Kennedy, I. R. (2006). Pesticide removal from cotton farm tailwater by a pilot-scale ponded wetland. *Chemosphere*, 63(11), 1849-1858.

Roy, L. (2002). Les impacts environnementaux de l'agriculture sur le Saint-Laurent. *Le Naturaliste canadien*, 126(1), 67-77.

SaGE pesticide (2019). *Effets toxiques des matières actives : Chlorantraniliprole*. SaGE pesticide. <https://www.sagepesticides.qc.ca/Recherche/Environnement/DisplayEnvironnement?MatiereActiveID=518>

Saltonstall, K. (2002). Cryptic invasion by a non-native genotype of the common reed, *Phragmites australis*, into North America. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(4), 2445-2449.

Santé Canada (2019). *Santé Canada publie les décisions définitives de réévaluation axée sur les insectes pollinisateurs des pesticides de la classe des néonicotinoïdes*. Gouvernement du Canada. <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/nouvelles/2019/04/santecanada-publie-les-decisions-definitives-de-reevaluation-axee-sur-les-insectes-pollinisateurs-des-pesticides-de-la-classe-des-neonicotinoides.html>

Selby, T. P., Lahm, G. P., & Stevenson, T. M. (2017). A retrospective look at anthranilic diamide insecticides: discovery and lead optimization to chlorantraniliprole and cyantraniliprole. *Pest management science*, 73(4), 658-665.

Schmidt-Jeffris, R. A., & Nault, B. A. (2016). Anthranilic diamide insecticides delivered via multiple approaches to control vegetable pests: a case study in snap bean. *Journal of economic entomology*, 109(6), 2479-2488.

Sha, N. Q., Wang, G. H., Li, Y. H., & Bai, S. Y. (2020). Removal of abamectin and conventional pollutants in vertical flow constructed wetlands with Fe-modified biochar. *RSC Advances*, 10(72), 44171-44182.

Shaw, R. H. (1967). *Ground Level Climatology*. Am. Assoc. Adv. Sci, Washington, DC.

Skinner, R. H., Zobel, R. W., Van Der Grinten, M., & Skaradek, W. (2009). Evaluation of native warm-season grass cultivars for riparian zones. *Journal of soil and water conservation*, 64(6), 413-422.

Sohi, S., Lopez-Capel, E., Krull, E., & Bol, R. (2009). Biochar, climate change and soil: A review to guide future research. *CSIRO Land and Water Science Report*, 5(09), 17-31.

Songliu, L. U., Hongying, H., Yingxue, S., & Jia, Y. A. N. G. (2009). Effect of carbon source on the denitrification in constructed wetlands. *Journal of Environmental Sciences*, 21(8), 1036-1043.

Spahr, S., Teixidó, M., Sedlak, D. L., & Luthy, R. G. (2020). Hydrophilic trace organic contaminants in urban stormwater: Occurrence, toxicological relevance, and the need to enhance green stormwater infrastructure. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 6(1), 15-44.

Squires, L., & Valk, A. V. D. (1992). Water-depth tolerances of the dominant emergent macrophytes of the Delta Marsh, Manitoba. *Canadian Journal of Botany*, 70(9), 1860-1867.

Stefanakis, A. I., & Tsihrintzis, V. A. (2011). Dewatering mechanisms in pilot-scale sludge drying reed beds: effect of design and operational parameters. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 430-443.

- Stehle, S., Elsaesser, D., Gregoire, C., Imfeld, G., Niehaus, E., Passeport, E., ... & Schulz, R. (2011). Pesticide risk mitigation by vegetated treatment systems: A meta-analysis. *Journal of Environmental Quality*, 40(4), 1068-1080.
- Sun, C., Bei, K., Xu, Y., & Pan, Z. (2020). Effect of Biochar on the Degradation Dynamics of Chlorantraniliprole and Acetochlor in *Brassica chinensis* L. and Soil under Field Conditions. *ACS Omega*, 6(1), 217–226.
- Tang, X., Yang, Y., McBride, M. B., Tao, R., Dai, Y. N., & Zhang, X. M. (2019). Removal of chlorpyrifos in recirculating vertical flow constructed wetlands with five wetland plant species. *Chemosphere*, 216, 195-202.
- Tang, X., Yang, Y., Tao, R., Chen, P., Dai, Y., Jin, C., & Feng, X. (2016). Fate of mixed pesticides in an integrated recirculating constructed wetland (IRCW). *Science of The Total Environment*, 571, 935-942.
- Tomizawa, M., & Casida, J. E. (2003). Selective toxicity of neonicotinoids attributable to specificity of insect and mammalian nicotinic receptors. *Annual review of entomology*, 48(1), 339-364.
- Tournebize, J., Chaumont, C., & Mander, Ü. (2017). Implications for constructed wetlands to mitigate nitrate and pesticide pollution in agricultural drained watersheds. *Ecological Engineering*, 103, 415-425.
- Tournebize, J., Chaumont, C., Molina, S., & Berthault, D. (2015). *Guide technique à l'implantation des zones tampons humides artificielles (ZTHA) pour réduire les transferts de nitrates et de pesticides dans les eaux de drainage: cas du département de la Seine-et-Marne*. Irstea-ONEMA.
- Towler, B. W., Cahoon, J. E., & Stein, O. R. (2004). Evapotranspiration crop coefficients for cattail and bulrush. *Journal of Hydrologic Engineering*, 9(3), 235-239.
- Tsihrintzis, V. A. (2017). The use of vertical flow constructed wetlands in wastewater treatment. *Water Resources Management*, 31(10), 3245-3270.

Ulrich, B. A., Im, E. A., Werner, D., & Higgins, C. P. (2015). Biochar and activated carbon for enhanced trace organic contaminant retention in stormwater infiltration systems. *Environmental science & technology*, 49(10), 6222-6230.

Ulrich, B. A., Loehnert, M., & Higgins, C. P. (2017). Improved contaminant removal in vegetated stormwater biofilters amended with biochar. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 3(4), 726-734.

Umetsu, N., & Shirai, Y. (2020). Development of novel pesticides in the 21st century. *Journal of Pesticide Science*, 45(2), 54-74.

USDA. (2002). *Plant guide: Woolgrass*. National Plant Data Center. https://plants.usda.gov/plantguide/pdf/cs_sccy.pdf

USDA. (2020). *The PLANTS Database*. National Plant Data Team, Greensboro, USA.

USDA-NRCS. (1999). *CORE4 Conservation Practices Training Guide: The Common Sense Approach to Natural Resource Conservation*. USDA.

<https://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detailfull/national/technical/ecoscience/invasive/?cid=stelprdb1044505>

Vallée, R., Dousset, S., Billet, D., & Benoit, M. (2014). Sorption of selected pesticides on soils, sediment and straw from a constructed agricultural drainage ditch or pond. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(7), 4895-4905.

Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A. C., Van der Velde, M., & Diafas, I. (2010). Biochar application to soils. A critical scientific review of effects on soil properties, processes, and functions. *EUR*, 24099, 162

Vohla, C., Kõiv, M., Bavor, H. J., Chazarenc, F., & Mander, Ü. (2011). Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—A review. *Ecological Engineering*, 37(1), 70-89.

Vought, L. B. M., Pinay, G., Fuglsang, A., & Ruffinoni, C. (1995). Structure and function of buffer strips from a water quality perspective in agricultural landscapes. *Landscape and urban planning*, 31(1-3), 323-331.

Vymazal, J. (2007). Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Science of the total environment*, 380(1-3), 48-65.

Vymazal, J. (2010). Constructed wetlands for wastewater treatment. *Water*, 2(3), 530-549.

Vymazal, J. (2011a). Constructed wetlands for wastewater treatment: five decades of experience. *Environmental science & technology*, 45(1), 61-69.

Vymazal, J. (2011b). Plants used in constructed wetlands with horizontal subsurface flow: a review. *Hydrobiologia*, 674(1), 133-156.

Vymazal, J. (2013). Emergent plants used in free water surface constructed wetlands: a review. *Ecological engineering*, 61, 582-592.

Vymazal, J. (2018). Does clogging affect long-term removal of organics and suspended solids in gravel-based horizontal subsurface flow constructed wetlands?. *Chemical Engineering Journal*, 331, 663-674.

Vymazal, J., & Březinová, T. (2015). The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage: a review. *Environment international*, 75, 11-20.

Vymazal, J., & Kröpfelová, L. (2009). Removal of organics in constructed wetlands with horizontal sub-surface flow: a review of the field experience. *Science of the total environment*, 407(13), 3911-3922.

Wang, M., Zhang, D. Q., Dong, J. W., & Tan, S. K. (2017). Constructed wetlands for wastewater treatment in cold climate—A review. *Journal of Environmental Sciences*, 57, 293-311.

Wang, M., Zhang, D., Dong, J. W., & Tan, S. K. (2018). Application of constructed wetlands for treating agricultural runoff and agro-industrial wastewater: a review. *Hydrobiologia*, 805(1), 1-31.

- Wang, T. T., Cheng, J., Liu, X. J., Jiang, W., Zhang, C. L., & Yu, X. Y. (2012). Effect of biochar amendment on the bioavailability of pesticide chlorantraniliprole in soil to earthworm. *Ecotoxicology and environmental safety*, 83, 96-101.
- Wang, T. T., Li, Y. S., Jiang, A. C., Lu, M. X., Liu, X. J., & Yu, X. Y. (2015). Suppression of chlorantraniliprole sorption on biochar in soil–biochar systems. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 95(3), 401-406.
- Weaver, J. E., & Fitzpatrick, T. J. (1932). Ecology and relative importance of the dominants of tall-grass prairie. *Botanical Gazette*, 93(2), 113-150.
- Winston, R. J., Hunt, W. F., Kennedy, S. G., Wright, J. D., & Lauffer, M. S. (2012). Field evaluation of storm-water control measures for highway runoff treatment. *Journal of Environmental Engineering*, 138(1), 101-111.
- Wittgren, H. B., & Maehlum, T. (1997). Wastewater treatment wetlands in cold climates. *Water Science and Technology*, 35(5), 45-53.
- Wolfand, J. M., Seller, C., Bell, C. D., Cho, Y. M., Oetjen, K., Hogue, T. S., & Luthy, R. G. (2019). Occurrence of urban-use pesticides and management with enhanced stormwater control measures at the watershed scale. *Environmental science & technology*, 53(7), 3634-3644.
- Woltemade, C. J. (2000). Ability of restored wetlands to reduce nitrogen and phosphorus concentrations in agricultural drainage water. *Journal of Soil and Water Conservation*, 55(3), 303-309.
- Wu, J., Li, Z., Wu, L., Zhong, F., Cui, N., Dai, Y., & Cheng, S. (2017). Triazophos (TAP) removal in horizontal subsurface flow constructed wetlands (HSCWs) and its accumulation in plants and substrates. *Scientific Reports*, 7(1), 5468.
- Wu, S., Kuschik, P., Brix, H., Vymazal, J., & Dong, R. (2014). Development of constructed wetlands in performance intensifications for wastewater treatment: a nitrogen and organic matter targeted review. *Water research*, 57, 40-55.

Yu, X., Pan, L., Ying, G., & Kookana, R. S. (2010). Enhanced and irreversible sorption of pesticide pyrimethanil by soil amended with biochars. *Journal of Environmental Sciences*, 22(4), 615-620

Zheng, W., Guo, M., Chow, T., Bennett, D. N., & Rajagopalan, N. (2010). Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. *Journal of hazardous materials*, 181(1-3), 121-126.

Zhou, X., Jia, L., Liang, C., Feng, L., Wang, R., & Wu, H. (2018). Simultaneous enhancement of nitrogen removal and nitrous oxide reduction by a saturated biochar-based intermittent aeration vertical flow constructed wetland: Effects of influent strength. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1842-1850.

Zuazo, V. H. D., Pleguezuelo, C. R. R., Flanagan, D. C., Martínez, J. R. F., & Raya, A. M. (2009). Agricultural runoff: new research trends. Agricultural Run Off. Hudspeth & Reeve (Ed.) *Coastal Engineering and Flooding*. Nova Science Publishers, New York.

Annexe

S1. Plant preparation prior to the experiment

Juvenile plants of Woolgrass and Prairie Cordgrass were obtained from a local nursery (Aiglon Indigo Inc., in 1 litre pots) in June 2018. At the same time, pieces of rhizomes of American reed were collected from a large colony near Lac Saint-François (Québec, Canada: 45° 02'29.92 " N, 74° 27'47.35 " W). When plants were first transplanted from soil into the gravel substrate, the roots/rhizomes of all individuals were washed carefully with tap water to remove soil particles. All transplanted individuals were placed in 3 litre plastic pots, which were then placed in fiberglass tanks (each species in separate tanks) and maintained in hydroponic conditions (fertilizer solution level in tanks below the gravel surface of the pots). During the first two months, the potted plants were fed with diluted Hoagland's solution (6:11:31 nutrient solution (percentage, by weight, of nitrogen – phosphorus – potassium: N – P – K)) containing the microelements needed for plant growth. At the end of July 2018, eleven plants of each species, of similar size and vigor, were transplanted into the mesocosms, taking care to protect the roots established in the gravel substrate.

After transplantation to the mesocosms, the plants were fed with Hoagland's solution (first 2 weeks at a lower concentration and subsequently with concentrations indicated in the Annexe; Table 4). At the end of the 2018 growing season, the entire surface of the mesocosms was colonized by mature plants. Before the beginning of winter, all the mesocosms were drained and all the above-ground plant biomass was cut. In October 2018, a winter protection consisting of panels and insulating textiles was installed on all the mesocosms, then removed in April 2019.

Tableau 4. Concentration of nutrients in influent during the 2018 season

Elements	Concentration (mg/L)
N	207
P	55.7
K	296
Ca	162
Mg	34.5
S	9.0
B	0.3
Fe	0.7

S2. Equations

Eq. S2: Calculation of CAP concentration in discharge for first (P1) and fourth CAP applications (T2).

$$C_{out}(t1) = C_{in,before}(t1) + C_{in,after}(t1) * C_{out}(t2) / (C_{in,before}(t2) + C_{in,after}(t2))$$

C_{out} = Concentration of CAP in the water collected from the outlet at the end of watering

$C_{in,before}$ = Concentration of CAP in water inside the mesocosm, before watering (9 am)

$C_{in,after}$ = Concentration of CAP in water inside the mesocosm, after watering (6 pm)

S3. Further details on chlorantraniliprole analysis

Chemicals and standards

CAP analysis was conducted in the Environmental analytical chemistry laboratory of the Université de Montréal. The certified standards of chlorantraniliprole and its isotopolog (chlorantraniliprole-d6 internal standard) were purchased from Toronto Research Chemicals (North York, ON, Canada). Primary solutions were prepared at 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ in amber glass vials and stored at -20 °C for a maximum of 6 months. Working standard solutions were prepared daily by further diluting stock solutions with HPLC-grade water. HPLC-grade solvents were all purchased from Fisher Scientific (Whitby, ON, Canada). Formic acid (purity $\geq 95\%$) and ammonium fluoride were purchased from Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA).

Sample preparation and instrumental analysis

Water samples were passed through glass fiber filters (GFF, 0.2 μm , 13mm, Cole-Parmer, Canada) fitted into syringe holders. The filtrate was retrieved in 10-mL amber glass vials, amended with isotope-labelled internal standard for a concentration of 100 ng L^{-1} , and acidified with 0.1% formic acid prior to instrumental analysis.

Samples were analyzed by on-line solid-phase extraction (on-line SPE) coupled to liquid chromatography tandem mass spectrometry through a heated electrospray ionization source (LC-HESI-MS/MS). The instrumental method was adapted from Goeury et al. (2019). An Accela 600 quaternary pump (Thermo Finnigan, San Jose, CA) was used for the sample loading step (5 mL injection volume) onto an on-line Hypersil Gold aQ C₁₈ column (20 mm x 2.1 mm, 12 μm particle size) for sample pre-concentration. The elution step was carried out using an Accela 1250 quaternary pump (Thermo Finnigan, San Jose, CA) and chromatographic separation performed with a Hypersil Gold column C18 (50 mm x 2.1 mm, 1.9 μm particle size) kept at 50 °C in a thermostated column compartment. A TSQ Quantiva triple-quadrupole mass spectrometer (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA) was used for analyte detection and quantification. The mass spectrometer was operated in selected reaction monitoring (SRM) mode and ionization achieved in negative mode. Further details on chromatographic conditions and gradient elution

program are provided in Table 4. Source and optimized MS/MS acquisition parameters are described in Table 5.

Quality assurance/quality control

Method blanks were executed for each batch of samples, indicating no particular contamination. Quantification was achieved using 7-point internal calibration curves constructed in a matrix-matched sample without detectable analyte background. Chlorantraniliprole was spiked to calibration curve levels at increasing concentrations between 5 to 500 ng L⁻¹, while the IS concentration was kept constant at 100 ng L⁻¹. For those samples whose concentrations surpassed the high-end calibration curve level at 500 ng L⁻¹, samples were prepared again by applying a 10-fold dilution (with blank matrix) prior to IS addition and reanalysis. Calibration curves were produced with suitable linearity and accuracy, with determination coefficients (R²) typically >0.9990.

Tableau 5. Gradient elution conditions used for the SPE-LC-HESI-MS/MS method

Loading pump				Analytical pump			
Time (min)	A (%)	B (%)	Flow rate (μL min ⁻¹)	Time (min)	A (%)	B (%)	Flow rate (μL min ⁻¹)
On-line SPE loading				Column equilibration			
0.00	100	0	2000	0.00	60	40	450
3.50	100	0	2000	3.50	60	40	450
Loop wash then SPE column wash				Elution and chromatographic separation			
3.51	0	100	2500	4.25	45	55	450
6.60	0	100	2500	7.00	0	100	450
SPE column conditioning				Column equilibration			
6.61	100	0	2000	8.90	0	100	450
9.00	100	0	2000	9.00	60	40	450

Mobile phases of the SPE loading pump:

A: 0.1% formic acid in H₂O

B: 0.1% formic acid in MeOH

Mobile phases of the analytical pump:

A: 0.1mM NH₄F in H₂O

B: 0.1mM NH₄F in MeOH

Tableau 6. Optimized source and MS/MS parameters for chlorantraniliprole and its internal standard

Compound	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	TL (V)	CE (V)
CAP	482.0	204.0	70	10.2
	[M-H] ⁻	201.9	70	10.2
CAP-d6*	488.1	206.0	68	10.8

*: Labelled internal standard

TL: Tube lens

CE: Collision energy

Spray voltage: 2400 (V)

Sheath gas: 60 (arbitrary unit)

Auxiliary gas: 19 (arbitrary unit)

Sweep gas: 1(arbitrary unit)

Ion transfer tube temperature: 350°C

Vaporizer temperature: 400°C

Collision gas: Argon (1.5 mTorr)

Dwell time: 30 ms

Full width at half maximum (FWHM): 0.7 Da for Q1 and Q3

Tableau 7. Physical and chemical properties of chlorantraniliprole. DT50 – half-life of pesticide; K_{oc} - Soil Organic Carbon-Water Partitioning Coefficient; K_d – dissociation constant (Lewis et al., 2016; EPA, 2008)

Property	Value	Interpretation
Water solubility (mg l ⁻¹)	0.88	low
DT50 soil (d)	597	very persistent
DT50 water-sediment (d)	170	slow
DT50 water phase only (d)	23.5	slow
Aqueous photolysis (d)	0.31	fast
Aqueous hydrolysis (d)	-	stable
Volatility (atm m ³ mol ⁻¹)	3.10E-15	low
K _{oc} (mL g ⁻¹)	362	Moderately mobile
K _d (mL g ⁻¹)	3.18	

S3. Données supplémentaires

Tableau 8. Average removal ($X \pm SD$) of general agricultural pollutants in all treatments for the 2019 growing season. TSS - Total suspended solids; TOC - Total organic carbon; COD - Chemical oxygen demand; TKN - Total Kjeldahl nitrogen; TP - Total Phosphorus.

Treatment	TSS (%)	TOC (%)	COD (%)	TKN (%)	NO ₃ (%)	NH ₄ (%)	TP (%)	o-PO ₄ (%)
Unplant+Bch	77	93	92	73	69	75	40	30
Unplant	85	88	90	68	67	73	33	25
Phrag	82 (1)	83 (3)	88 (1)	80 (2)	92 (2)	96 (0)	68 (11)	67 (13)
Scirp	91 (1)	91 (0)	92 (0)	83 (1)	89 (0)	96 (0)	66 (1)	59 (1)
Scirp+Bch	89 (2)	92 (1)	94 (1)	85 (2)	90 (1)	96 (0)	68 (6)	58 (7)
Sporob	73 (3)	84 (1)	84 (0)	77 (1)	94 (0)	97 (0)	61 (1)	56 (1)

Tableau 9. Average water parameters ($X \pm SD$) in influent and discharge of all treatments for the 2019 growing season. EC - Electrical conductivity; ORP - oxidation reduction potential; TDS - Total dissolved solids.

Treatment	pH	EC ($\mu\text{S/cm}$)	ORP	TDS (mg/L)	TDS (mg)
Influent	7.4 (0.2)	573 (68)	92.8 (62.2)	286 (34)	31358 (4786)
Unplant+Bch	7.4 (0.2)	559 (72)	90.9 (60.7)	279 (36)	31475 (4918)
Unplant	6.9 (0.3)	608 (82)	93.0 (57.4)	304 (41)	36248 (5430)
Phrag	7.1 (0.3)	769 (204)	85.4 (60.2)	385 (102)	27835 (9875)
Scirp	7.2 (0.3)	796 (194)	87.1 (59.4)	398 (97)	26800 (9200)
Scirp+Bch	7.3 (0.2)	732 (157)	90.5 (60.2)	366 (79)	27742 (7484)
Sporob	7.1 (0.3)	658 (116)	88.7 (60.0)	329 (58)	27137 (8814)

Tableau 10. Average concentration ($X \pm SD$) of general agricultural pollutants in influent and discharge of all treatments for growing season of year 2019. TSS - Total suspended solids; TOC - Total organic carbon; COD - Chemical oxygen demand; TKN - Total Kjeldahl nitrogen; TP - Total Phosphorus.

Treatment	TSS (mg/L)	TOC (mg/L)	COD (mg/L)	TKN (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	NH ₄ (mg/L)
Influent	13.8 (7.4)	65.8 (6.8)	169.1 (33.2)	5.9 (3.6)	21.7 (15.5)	1.65 (0.22)
Unplant+Bch	3.5 (4.1)	6.5 (1.9)	14.7 (5.2)	1.8 (1.1)	7.3 (2.4)	0.48 (0.37)
Unplant	2.3 (1.1)	8.3 (1.3)	18.1 (5.5)	2.1 (1.3)	7.7 (2.4)	0.51 (0.57)
Phrag	4.1 (3.2)	19.3 (14.7)	36.4 (21.9)	2.2 (1.2)	4.0 (2.5)	0.12 (0.07)
Scirp	2.5 (1.1)	14.2 (4.0)	28.8 (5.7)	2.2 (1.2)	6.3 (3.4)	0.15 (0.05)
Scirp+Bch	2.6 (2.3)	10.5 (6.1)	16.9 (4.4)	1.5 (1.0)	4.5 (2.0)	0.12 (0.18)
Sporob	5.6 (3.1)	17.9 (7.8)	42.5 (12.3)	2.3 (1.1)	2.2 (1.5)	0.10 (0.05)
Treatment	TP (mg/L)	o-PO ₄ (mg/L)	Ca (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Fe (mg/L)
Influent	6.0 (0.6)	5.1 (2.4)	57.5 (3.0)	51.1 (3.3)	14.6 (1.1)	0.75 (0.12)
Unplant+Bch	4.1 (0.3)	3.9 (2.2)	57.1 (2.0)	53.8 (2.6)	14.7 (1.0)	0.31 (0.03)
Unplant	4.3 (0.4)	4.1 (1.8)	55.8 (2.2)	51.5 (3.1)	14.3 (1.0)	0.81 (0.46)
Phrag	3.6 (2.0)	2.9 (1.8)	95.9 (7.3)	73.4 (23.0)	24.4 (3.7)	1.24 (0.62)
Scirp	4.9 (0.7)	4.0 (2.1)	97.2 (10.2)	74.1 (13.2)	24.9 (4.2)	1.00 (0.25)
Scirp+Bch	3.7 (0.6)	3.5 (1.7)	84.4 (8.8)	64.2 (8.9)	21.4 (3.3)	0.64 (0.43)
Sporob	4.1 (0.4)	3.6 (1.8)	78.8 (1.6)	46.5 (15.6)	26.7 (17.8)	1.34 (0.40)

Tableau 11. Average mass ($X \pm SD$) of pollutants in influent and discharge of all treatments for the 2019 growing season. TSS - Total suspended solids; TOC - Total organic carbon; COD - Chemical oxygen demand; TKN - Total Kjeldahl nitrogen; TP - Total Phosphorus.

Treatment	TSS (mg)	TOC (mg)	COD (mg)	TKN (mg)	NO ₃ (mg)	NH ₄ (mg)
Influent	1660 (886)	7890 (819)	20293 (3987)	708 (433)	2599 (1859)	197 (26)
Unplant+Bch	387 (473)	590 (384)	1604 (574)	191 (118)	801 (279)	49 (35)
Unplant	255 (129)	912 (208)	2033 (635)	229 (139)	857 (268)	54 (58)
Phrag	298 (345)	1312 (1705)	2521 (2545)	139 (93)	215 (108)	7 (8)
Scirp	142 (79)	721 (457)	1571 (671)	121 (83)	287 (93)	7 (4)
Scirp+Bch	187 (182)	657 (462)	1130 (447)	106 (81)	269 (88)	9 (15)
Sporob	4412 (337)	1300 (1018)	3177 (1481)	161 (79)	143 (91)	7 (5)
Treatment	TP (mg)	o-PO ₄ (mg)	Ca (mg)	K (mg)	Mg (mg)	Fe (mg)
Influent	715 (71)	606 (285)	6896 (355)	6134 (393)	1746 (126)	90 (14)
Unplant+Bch	432 (26)	422 (241)	6158 (442)	5793 (348)	1588 (203)	33 (6)
Unplant	477 (41)	457 (205)	6210 (399)	5716 (246)	1590 (162)	89 (48)
Phrag	228 (237)	201 (155)	5065 (2214)	4362 (3462)	1312 (655)	81 (84)
Scirp	240 (101)	248 (153)	4609 (2202)	3550 (1928)	1186 (612)	44 (20)
Scirp+Bch	231 (87)	255 (154)	4982 (1796)	3789 (1488)	1264 (495)	32 (11)
Sporob	276 (119)	267 (163)	5573 (2318)	3416 (2280)	1916 (1425)	98 (74)

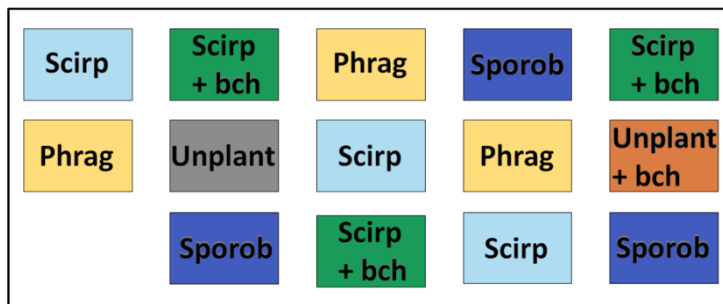


Figure 10. Mesocosm randomized design. Top: In yellow: three replicates for the species *Phragmites australis* subsp. *americanus* (Phrag). In purple: three replicates of the species *Sporobolus michauxianus* (Sporob). In blue: three replicates of the species *Scirpus cyperinus* (Scirp). In green: three replicates of the species *Scirpus cyperinus*, with biochar added to the substrate (Scirp+Bch). In gray, the unplanted control containing a gravel substrate (Unplant). In orange, the unplanted control containing gravel substrate with added biochar (Unplant+Bch). Below: Aerial view of the mesocosms.

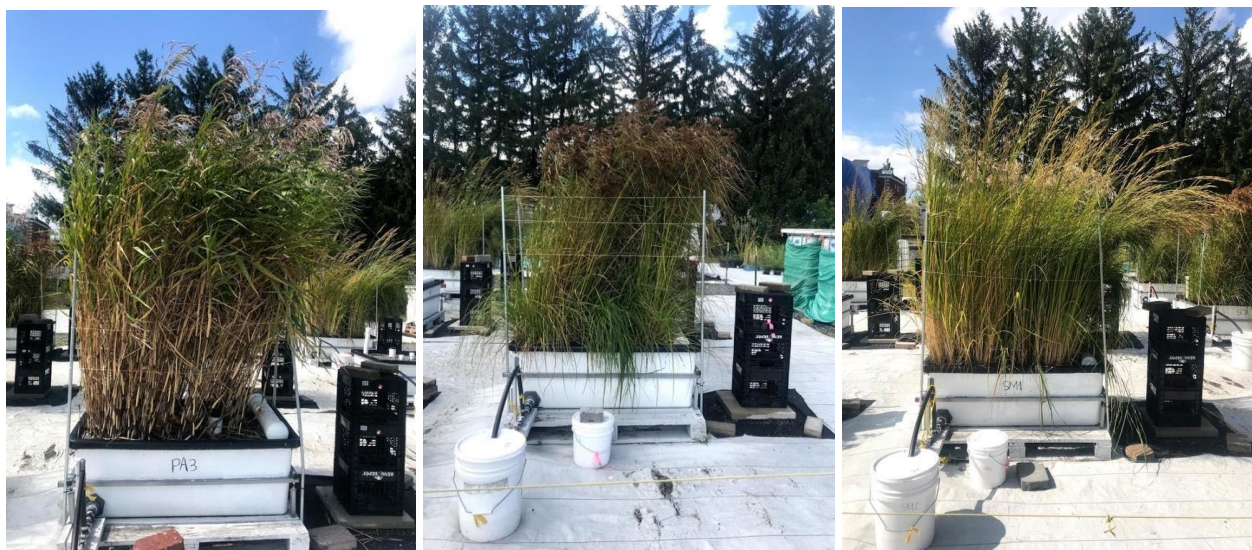


Figure 11. Examples of healthy and fully grown plants in three mesocosms after CAP application. Pictures taken at the beginning of September 2019. Pictures from left to right: *Phragmites australis americanus*, *Scirpus cyperinus* and *Sporobolus michauxianus*.

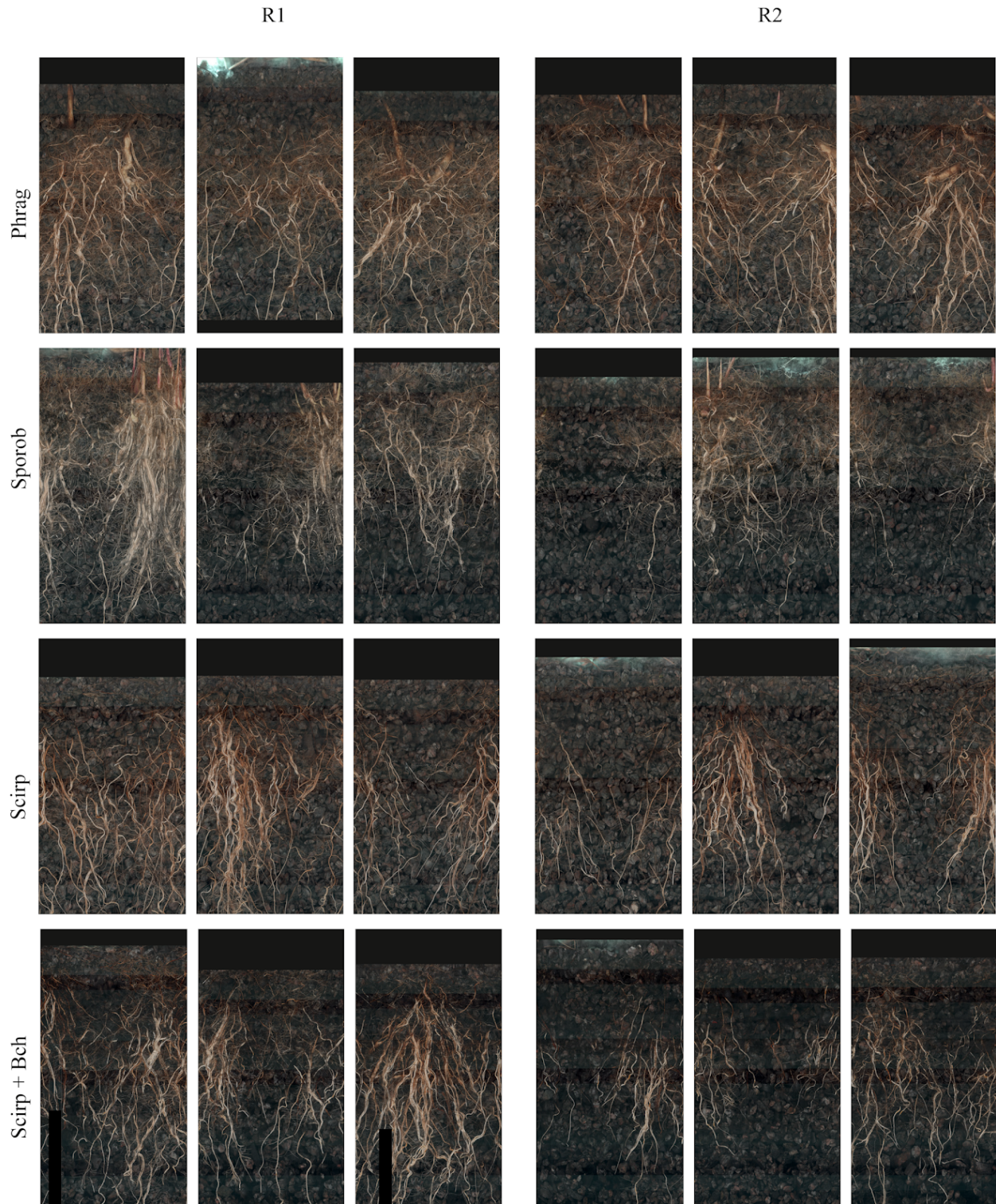


Figure 12. Rhizotron photos of belowground plant parts (roots and rhizomes). Pictures taken in September 2019. R1: Rhizotron 1; R2: Rhizotron 2 (see Materials and methods). All photos were taken at the same level in the different mesocosms. In black: missing part of the pictures.