

INRA
Unité Mixte Environnement et Grandes Cultures
78850 Thiverval Grignon

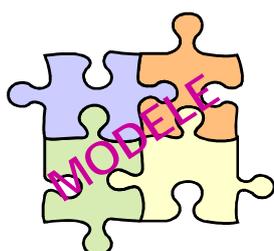
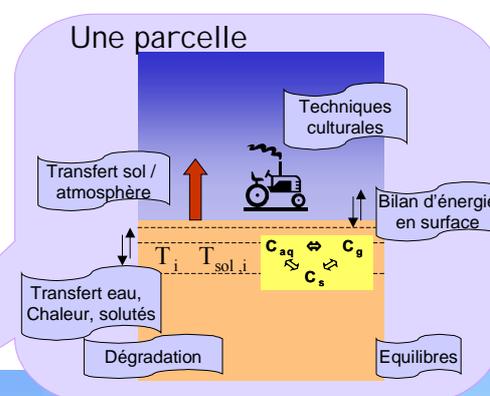
ENSP
Laboratoire d'Etude et de Recherche
en Environnement et Santé
35043 Rennes

PROGRAMME PESTICIDES
(subvention n° PE00/122000/023 du 8 juin 2001)

Projet TAPAS :

Transfert de pesticides vers l'atmosphère par dérive et volatilisation de post-application. Implications pour le bilan environnemental d'une culture, la contamination de l'atmosphère et l'exposition de l'humain.

Rapport Final (Octobre 2004)



Responsable scientifique : Pierre **CELLIER**

Responsable scientifique :

CELLIER Pierre

UMR INRA/INAPG Environnement et Grandes Cultures, 78850 Thiverval-Grignon

Tel. 01 30 81 55 32 Fax : 01 30 81 55 63

e-mail : Pierre.Cellier@grignon.inra.fr

Laboratoires proposant :

Institut National de la Recherche Agronomique

UMR 1091 Environnement et Grandes Cultures, Grignon

Ecole Nationale de la Santé Publique

Laboratoire d'Etude et de Recherche en Environnement et Santé, Rennes

Mots clés : dérive, volatilisation, mesures, concentrations, exposition, flux, modélisation, bilan environnemental, pratiques culturelles

Résumé : Ce projet a pour but de décrire et de quantifier les voies de transfert qui concourent à la contamination de l'atmosphère par les pesticides, au moment du traitement (pertes par dérive), et en post-application (processus de volatilisation). Les travaux ont été conduits selon trois directions :

- mise au point de méthodes d'analyse des pesticides dans l'air : l'estimation de ces transferts requérant une bonne maîtrise de l'analyse des concentrations en pesticides dans l'atmosphère, cette étape a fait l'objet de mises au point spécifiques préalables (système de prélèvement à haut débit suivi d'une extraction par solvant, et prélèvement faible débit avec extraction par thermo-désorption suivie d'une analyse en chromatographie en phase gazeuse et spectromètre de masse pour diverses molécules).

- Expérimentations sur les transferts de pesticides, en conditions de laboratoire et champ. Deux systèmes agricoles différents (grandes cultures et vergers) ont fait l'objet de campagnes de terrain pour estimer les pertes par dérive lors de la première année du projet. La volatilisation d'une molécule-modèle (trifluraline) a été conduite en conditions contrôlées dans un système de laboratoire, notamment pour étudier l'effet de la température sur la volatilisation. Ces mesures sont complétées par des mesures directes au champ à l'aide de tunnels de ventilation. A la suite de tests sur la répétabilité et la sensibilité de ce système lors d'une expérimentation, une seconde expérimentation a permis d'étudier l'effet du contenu en eau du sol sur la volatilisation. Les méthodes micro-météorologiques permettent d'évaluer les flux en conditions réelles à l'échelle de la parcelle. Ces dernières quantifications ont été menées pour trois herbicides différents, montrant des comportements bien différenciés. L'ensemble de ce travail expérimental auquel nous avons consacré les deux premières années nous a donc permis d'acquérir des observations des voies de transferts en conditions réelles et à l'échelle de la parcelle pour quelques molécules types.

- Modélisation : nous avons mis au point un modèle mécaniste (Volt'Air Pesticide) qui simule la volatilisation des pesticides depuis le sol, et permet de prendre en compte le pesticide et l'influence des conditions du milieu (sol, climat) et les techniques culturales (enfouissement). Volt'Air pesticides a été appliqué au cas de la trifluraline, de l'atrazine et de l'alachlore à partir de nos jeux de données expérimentales. Nous avons de plus travaillé sur un modèle de bilan environnemental (PRZM), qui permet de prendre en compte la volatilisation à l'échelle du cycle cultural et de comparer cette voie de devenir aux autres voies de dispersion et dégradation du pesticide.

Des mesures des concentrations en plusieurs composés en zone urbaines et rurales ont permis d'estimer les niveaux d'exposition selon la saison et la distance à la source.

Volets et thèmes du programme concernés :

Volet 1, thème 1 : Passage dans l'atmosphère et transport atmosphérique

Volet 3, thème 1 : Outils d'aide à l'évaluation des risques environnementaux des pesticides, indicateurs de risques

TABLE DES MATIERES

Projet TAPAS :	1
<i>Transfert de pesticides vers l'atmosphère par dérive et volatilisation de post-application. Implications pour le bilan environnemental d'une culture, la contamination de l'atmosphère et l'exposition de l'humain.</i>	1
RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS	7
Partie I	10
Synthèse et Prospectives	10
I 1 Quels sont les principaux acquis ?	10
I 1.1 Métrologie	10
I 1.2 Références expérimentales à l'échelle de la parcelle	13
I 1.3 Exposition en milieu urbain et rural	14
I 1.4 Modélisation	15
I 1.5 Conclusion générale	16
I 2 Avec quelles limitations et quelles questions émergentes ?	17
I 3 Perspectives : des éléments de base pour la suite	18
I 3.1 quelle généralisation des observations ?	18
I 3.2 peut on mieux estimer les impacts sur l'environnement près des zones d'application ?	19
I 3.3 peut on faire le lien entre les sources de pesticides vers l'atmosphère et l'exposition ?	19
Partie II	21
RESULTATS DU PROJET PAR AXE DE TRAVAIL	21
II 1 Etude des pesticides présents dans l'atmosphère: phase expérimentale	21
II 1.1 Aspects analytiques	21
α) Mode d'échantillonnage /Prélèvements	21
β) Système de laboratoire	28
II 1.2 Expérimentations de terrain	29
α) Dérive	29
β) Volatilisation	41
II 2 Mesures de concentration en milieu urbain et rural	52
II 3 Modèle de volatilisation	57
II 3.1 Présentation générale	57
II 3.2 Description du comportement des pesticides	59
II 3.3 Description des scénarios de référence	59
α) Choix des caractéristiques physico-chimiques	60
β) Initialisation des conditions pédoclimatiques	61
II 3.4 Résultats : scénarios de référence	61
α) variables pédoclimatiques	61
β) Pesticides	64
II 3.5 Résultats : tests complémentaires et tests de sensibilité	66
α) Intérêt de la simulation de la température de surface	66
β) Tests de sensibilité	66
II 4 Volatilisation et bilan environnemental	68
II 4.1 Expérimentation 2002	69
II 4.2 Modélisation	72
α) Présentation de PRZM	72
β) Test sur les données de l'expérience de Grignon (PG2002)	73
χ) Intégration dans un bilan environnemental	78
δ) Perspectives	78

<i>ANNEXE I : Système de désorption thermique</i>	<u>80</u>
<i>ANNEXE II : Localisation des préleveurs</i>	<u>81</u>
<i>ANNEXE III : Gamme de valeurs indiquées dans la littérature pour les caractéristiques physico chimiques des 3 molécules</i>	<u>82</u>
<i>Publications sur le sujet par les équipes</i>	<u>83</u>
<i>Références bibliographiques</i>	<u>86</u>

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure 1 : Concentrations (ng/m ³) en trifluraline dans l'atmosphère (gauche) obtenues à partir de l'analyse des prélèvements sur cartouches XAD-2 des échantillons non concentrés analysés en spectromètre de masse en étalonnage externe (les barres d'erreur correspondent aux 17% de rétention de la trifluraline par la résine) pour les trois niveaux de prélèvements (droite) obtenues à partir de l'analyse des prélèvements sur tubes Tenax pour les quatre niveaux de prélèvement.	25
Figure 2 : Campagne «Dérive» 2002, qualité de la répartition des dépôts sous la rampe (g/ha), en fonction du déplacement du pulvérisateur. (bleu : série 1 ; violet :série 2)	33
Figure 3 : Campagne “Dérive” 2001, concentrations atmosphériques en atrazine à proximité de la zone d'application.	36
Figure 4 : Campagne « Dérive » 2001, concentrations atmosphériques en alachlore à proximité de la zone d'application.	37
Figure 5 : Campagne “Dérive” 2001, dépôts d'atrazine à proximité de la zone d'application.	39
Figure 6 : Campagne “Dérive” 2001, dépôts d'alachlore à proximité de la zone d'application.	39
Figure 7 : Campagne “Dérive” 2001, évolution spatio-temporelle des ratios de concentrations [alachlore] / [atrazine]. Le point A est à 20 mètres de la parcelle, le point B à 64 m et le point C à 140 m respectivement.	39
Figure 8 : Flux de volatilisation de la trifluraline observés (TG2001) dans 3 tunnels différenciés par le contenu en eau du sol initial et comparaison avec la moyenne des flux observés lors de l'expérimentation précédente (TG2000)	42
Figure 9 : Volatilisation de l'atrazine et de l'alachlore (Expérimentation PR2000 et PR2001) (Heure Locale en 2000 et TU en 2001)	45
Figure 10 : Flux cumulés en atrazine (à gauche) et en alachlore (à droite) pour les deux expérimentations 2000 et 2001 (PR2000 et PR2001) (heure TU pour les deux expérimentations)	46
Figure 11 : Profils de concentrations de la trifluraline au dessus de la parcelle (PG 2002)	48
Figure 12 : Flux de volatilisation de la trifluraline PG2002.	48
Figure 13 : (a) Comparaison entre les flux d'émission mesurés par la méthode des gradients et estimés par inversion de FIDES en fonction du temps à partir des mesures de concentrations à la hauteur de 0,4 m avec les données de la trifluraline (PG 2002). (b) Comparaison des flux modélisé et mesuré via une régression linéaire à partir des mesures de concentrations à la hauteur de 0,4 m (PG 2002).	50
Figure 14 : Comparaison entre les flux d'émission mesurés par la méthode des gradients et estimés par inversion de FIDES en fonction du temps à partir des mesures de concentrations à la hauteur de 0,4 m avec (a) les données de l'atrazine (b) les données de l'alachlore (PR 2001)	51
Figure 15 : Dispositif de prélèvement d'air pour les mesures d'exposition	52
Figure 16 : Concentration en Chlorothalonil dans l'air, préleveur moyen volume (ng.m ⁻³)	55
Figure 17 : Concentration en pesticides dans l'air, préleveur grand volume (ng.m ⁻³)	56
Figure 18 : Présentation schématique des modules de Volt'Air	57
Figure 19 : Structure globale du modèle de volatilisation Volt'Air	58
Figure 20 : Simulation et mesures des conditions pédo-climatiques (PG2002)	62
Figure 21 : Simulation et mesures des conditions pédo-climatiques (PR2001)	63
Figure 22 : Flux de volatilisation simulés et mesurés pour l'atrazine et l'alachlore (PR2001)	64
Figure 23 : Flux de volatilisation simulés et mesurés de la trifluraline (PG2002)	65
Figure 24 : Tests de l'effet de la température de surface sur la volatilisation de l'alachlore et de l'atrazine (PR2001)	66
Figure 25 : Tests de sensibilité sur la constante de Henry K _h pour la trifluraline (scénario Grignon 2002) en fonction du facteur multiplicatif de la constante de Henry sélectionnée pour le scénario de référence (gauche) : flux maximum de volatilisation (ng/m ² /s) rapporté au	66
Figure 26 : Tests de sensibilité sur la constante de Henry K _h pour l'atrazine (scénario Rennes 2001) en fonction du facteur multiplicatif de la constante de Henry sélectionnée pour le scénario de référence (gauche) : flux maximum de volatilisation (ng/m ² /s) rapporté au maximum de volatilisation obtenu pour la simulation de référence et (droite) pertes totales par volatilisation (kg/ha) rapporté aux pertes totales obtenues pour la simulation de référence.	67
Figure 27 : Tests de sensibilité sur le coefficient de partage K _{oc} pour la trifluraline (scénario Grignon 2002) en fonction du facteur multiplicatif du coefficient de partage sélectionné pour le scénario de référence. (gauche) : flux maximum de volatilisation (ng/m ² /s) rapporté au maximum de volatilisation obtenu pour la simulation de référence et (droite) pertes totales par volatilisation (kg/ha) rapporté aux pertes totales obtenues pour la simulation de référence.	67

Figure 28 : Résidu en trifluraline dans le sol (PG2002). Avant l'incorporation, la concentration est donnée dans la couche de surface (0-2 cm) en kg/ha. Après l'incorporation, la concentration est donnée aux niveaux 0-2, 4-6 et 9-11 cm en µg/g de sol sec.	69
Figure 29 : Evolution de la concentration en trifluraline en surface (PG2002) (kg/ha)	71
Figure 30 : Contribution de la volatilisation aux pertes estimées par défaut de bilan entre la dose appliquée mesurée et les résidus mesurés en surface du sol avant l'incorporation pour la trifluraline (PG2002).	71
Figure 31 : Comparaison entre les flux de trifluraline et stocks en surface du sol observés (ronds) et simulés par PRZM (lignes), après calage de la profondeur d'imprégnation de la trifluraline. Les jours sont comptés à partir du 1 ^{er} Août 2002.	75
Figure 32 : Comparaison entre profils de teneur en trifluraline observés (ronds) et simulés (lignes), sur l'ensemble de la campagne expérimentale. Les jours sont comptés à partir du 1 ^{er} Août 2002.	76
Figure 33 : Schéma de principe de l'extraction par thermodésorption (ATD 400, Perkin Elmer) couplée à la chromatographie en phase gazeuse.	80
Figure 34 : Prélèvement d'air site du Rheu (1), Vezin-le-Coquet (2) et Rennes (3)	81
Tableau 1 : Campagnes « dérive » 2001 et 2002, conditions micro météorologiques lors des applications	30
Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques des deux herbicides utilisés lors des expérimentations « Dérive » en 2001 et 2002	30
Tableau 3 : Protocole d'analyse des différents échantillons lors des expérimentations « Dérive » 2001 et 2002	31
Tableau 4 : Campagnes "Dérive" 2001 et 2002, quantités d'herbicides déposées sur le maïs et le sol. nd : non disponible	35
Tableau 5 : Récapitulatif des protocoles expérimentaux des expérimentations de volatilisation menées au champ	43
Tableau 6 : Bilan des pertes par volatilisation mesurées pour les trois composés étudiés (PR2000, PR2001 et PG2002)	51
Tableau 7 : Concentrations en phase gazeuse et particulaire mesurées en milieu urbain au printemps 2003 (Rennes, 2003)	54
Tableau 8 : Scénarios de référence issus des expérimentations PR2001 et PG2002 pour le modèle Volt'Air	60
Tableau 9 : Résultats de l'analyse de sensibilité de PRZM aux paramètres qui pilotent la volatilisation. La sensibilité normalisée correspond à la moyenne de la dérivée locale des fonctions de réponse de la volatilisation aux paramètres, sur l'ensemble de leurs domaines de variation, normées par la valeur du flux et du paramètre aux points de calcul.	73
Tableau 10 : Caractéristiques des sols sur lesquels ont été mesurés les paramètres de rétention et de dégradation de la trifluraline (référence : ¹ :Mamy, 2004 et ² :Mamy, 2001)	74
Tableau 11 : Flux et stocks (g m.a./ha) simulés par PRZM sur le cycle cultural du colza.	78
Tableau 12 : Valeurs des caractéristiques physico-chimiques données dans la littérature pour l'atrazine, l'alachlore et la trifluraline. *Smit et al. (1997) ; **Mamy, (2001, 2004, cas de Toulouse) ; ° Scholtz et al. (2002) ; † Pesticide Manuel ; * Taylor et Spencer, (1990) ; ✓ Agritox	82

RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS

Une étude bibliographique menée juste avant ce projet avait mis en évidence **une détection de concentrations significatives et persistantes de produits phytosanitaires dans l'air urbain ou rural en France**, (Bedos et al., 2002a). Ces observations témoignent clairement d'une émission vers l'atmosphère de ces composés par les surfaces agricoles, l'agriculture étant un des utilisateurs majeurs de produits phytosanitaires. Une récente actualisation de cette synthèse bibliographique (Rousseau et al., 2004) confirme la contamination chronique de l'atmosphère par les pesticides à des concentrations variables selon la distance à l'application et les composés. Les auteurs indiquent aussi un intérêt croissant de différentes équipes pour cette thématique, et notamment des associations de surveillance de la qualité de l'air. L'interprétation des observations requiert notamment la connaissance des termes sources, puis de la dispersion et du transport des composés dans l'atmosphère.

La synthèse bibliographique nous avait par ailleurs permis d'identifier **les voies de transferts de pesticides vers l'atmosphère, que sont (a) les pertes à l'application par dérive et (b) les pertes en post application par volatilisation depuis la surface traitée**. Si des travaux étaient menés aux Etats-Unis dès la fin des années 70 et en Europe depuis le début des années 90, nous n'avions pu recenser que peu de travaux dans le contexte agricole français. Un modèle spécifique décrivant la volatilisation des pesticides a pu être identifié au Canada (Scholtz et al., 2002), mais il n'est pas disponible pour la communauté. De plus, peu de travaux avaient porté sur une analyse *globale* du devenir du pesticide à l'échelle du cycle cultural, comprenant le transfert vers l'atmosphère. Par contre, les modèles décrivant le comportement des pesticides dans l'environnement et préconisés dans la démarche d'homologation des produits ont vu récemment l'intégration d'un module de volatilisation, en cours de tests actuellement.

Autre point important émanant de la synthèse : **la difficulté de la mesure des pesticides dans l'atmosphère**, nécessitant des mises au point ainsi que des développements spécifiques, tels que l'analyse multi-résidus, particulièrement pertinente pour le suivi du niveau de contamination chronique dans l'atmosphère.

Ainsi, afin d'acquérir une meilleure connaissance de la contamination de l'atmosphère par les produits phytosanitaires utilisés en agriculture, ces différents constats nous ont amenés à **définir un projet** autour des axes suivants :

- acquérir ou asseoir un savoir faire de qualité dans la mesure de concentrations de pesticides présents dans l'atmosphère
- estimer le niveau de contamination de l'atmosphère selon la période considérée (application, post-application) et selon la distance à l'application (milieu rural, milieu urbain). On s'intéressera en particulier à la proximité des zones de traitements pour les systèmes arboricoles et/ou de grandes cultures, pendant le traitement (dérive) et après le traitement (volatilisation)

- étudier le déterminisme du transfert par volatilisation afin de mieux le prévoir et par la suite pouvoir le contrôler
- mettre au point un modèle de simulation du processus de volatilisation après application sur le sol, permettant d'analyser l'importance des différents facteurs liés au pesticides, au sol, au climat et aux techniques culturales
- mettre en balance les voies de dissipation des pesticides avec leurs fuites vers les autres compartiments environnementaux.

Dans ce cadre, les étapes du projet ont été les suivantes :

1. mise au point des méthodes de quantification des émissions en situations agricoles réelles:

Nous nous sommes intéressés aux deux voies principales de dissipation, la dérive et la volatilisation. Ce travail a nécessité des développements métrologiques spécifiques, en mettant l'accent sur la précision requise pour les mesures de concentrations. Pour l'étude du flux de volatilisation, différentes méthodes ont été employées : systèmes de laboratoire, conditions semi-contrôlées en plein champ et mesures en conditions réelles à l'échelle de la parcelle.

Pour ce faire des molécules modèles ont été sélectionnées selon leurs caractéristiques physico-chimiques ainsi que leur utilisation (plusieurs fongicides pour la dérive en milieu arboricoles, l'atrazine et l'alachlore pour la dérive et la volatilisation en grandes cultures, la trifluraline pour l'étude fine du processus de volatilisation).

2. mesures en milieu urbain et rural :

Des campagnes de mesures ont été réalisées en milieu urbain et rural afin de déterminer les niveaux de concentration d'un certain nombre de pesticides sélectionnés au préalable et d'estimer ainsi les niveaux d'exposition des populations.

3. modélisation mécaniste :

La volatilisation est un processus complexe influencé par de multiples facteurs (sol, plante, climat, techniques culturales et propriétés du pesticide) en interaction avec un ensemble de processus de transport et transformation. L'outil qui nous a semblé le mieux adapté à l'interprétation des observations est un modèle mécaniste, qui intègre l'effet des principaux paramètres (climatiques, pédologiques et physico-chimiques) conditionnant la volatilisation.

4. bilans environnementaux :

La « volatilisation » est l'un des processus de dissipation des pesticides en post-application qui est peu et souvent mal pris en compte aujourd'hui. Afin d'en évaluer la contribution dans le devenir global des pesticides dans l'environnement, une campagne a été menée sur la molécule modèle de la trifluraline pendant laquelle la volatilisation a été suivie ainsi que l'évolution des concentrations dans le sol. Cette campagne a fourni un jeu de données permettant de tester un modèle environnemental (PRZM, Carsel et al., 1999).

La Première Partie du rapport est consacrée à une synthèse des acquis de ce travail, mais aussi des limites et des questions émergentes que nous avons pu identifier. Nous apporterons enfin une réflexion sur les perspectives de ce travail.

Dans la Seconde Partie, nous présentons le détail des travaux réalisés. Nous aborderons en premier lieu les principaux résultats obtenus en terme expérimental, depuis la mise au point de l'analyse des pesticides dans l'atmosphère, et son application à la caractérisation des concentrations dans différents milieux ruraux et urbains à la quantification des voies de transferts vers l'atmosphère (par dérive et par volatilisation de post-application). Nous nous attacherons ensuite à présenter les développements réalisés en terme de modélisation de la volatilisation depuis un sol nu (modèle Volt'Air Pesticides) avant d'aborder une étude du comportement de la trifluraline à l'échelle du cycle cultural (expérimental et modélisation).

Ce travail résulte de la collaboration de deux équipes de recherche : l'équipe Biosphère-Atmosphère de l'Unité Mixte de Recherche Environnement et Grandes Cultures (Grignon) de l'INRA/INA P-G et l'équipe du LERES (ENSP, Rennes).

Partie I

Synthèse et Prospectives

Cette partie synthétise le travail réalisé ainsi que les conclusions auxquelles nous aboutissons en cette fin de projet, structurée en terme de réponses à quelques questions essentielles. Le détail des études est présenté dans la Partie II du présent rapport ainsi que les publications issues de ce travail.

Concernant les expérimentations, les sigles se déclinent en 6 caractères, le premier donnant le milieu d'expérimentation (P= parcelle, T = tunnel), le second le lieu (G = Grignon, R = Rennes) et les 4 derniers, l'année ; exemple PR2001 = expérimentation au champ à Rennes en 2001.

I 1 Quels sont les principaux acquis ?

I 1.1 Métrologie

La mesure des transferts vers l'atmosphère de pesticides à l'application et en post-application, ainsi que l'estimation du niveau de contamination de l'air en milieu urbain a requis une phase initiale de **mise au point de méthodes de mesure de concentration en pesticides dans l'air**. Ainsi, plusieurs méthodes ont été développées selon les composés et leur niveau de concentration :

- **extraction des pesticides par désorption thermique puis GC-MS**, mise au point pour une analyse multi-résidu de 15 composés (principalement appliquée ensuite à la mesure des concentrations en herbicides utilisés en grandes cultures lors de l'étude de leur dérive et de leur volatilisation). Son efficacité en terme de sensibilité a été soulignée grâce à une comparaison entre des concentrations estimées après extraction par solvant et agitation (utilisée à l'INRA lors d'une expérimentation de suivi de la volatilisation de la trifluraline à l'échelle de la parcelle, PG2002) et celles estimées par désorption thermique dont l'analyse a été réalisée par l'équipe du LERES. Cette méthode de désorption thermique est d'autant plus pertinente lorsque l'on mesure des flux de volatilisation, mesure qui nécessite une sensibilité et une précision importantes. Elle n'est cependant pas applicable à des composés thermolabiles.
- **extraction par solvant et ultra-sons puis GC-MS** pour les composés utilisés en traitements arboricoles, dont l'analyse ne peut être faite en désorption thermique.
- **extraction par ASE** (Accelerated Solvent Extraction) puis LC-MS pour analyse multi-résidus de 43 composés sélectionnés par un classement basé sur une méthode de type SIRIS pour le suivi de la contamination en milieu urbain.
- **extraction par solvant et agitation puis GC-ECD ou GC-MS** utilisée pour l'analyse de la trifluraline.

Pour chaque méthode, a été menée une étude spécifique de l'efficacité de piégeage de l'adsorbant retenu, du perçement, de l'efficacité d'extraction et des limites de détection et de quantification de la chaîne analytique. Différents modes de prélèvements ont aussi été testés. Ces travaux ont permis de mettre au point des analyses multi-résidus de pesticides en analyse CPG/SM, particulièrement pertinente pour le suivi simultané de plusieurs molécules dans l'atmosphère.

La caractérisation de la forme physique du pesticide présent dans l'atmosphère, au moins sous forme particulaire ou gazeuse, est essentielle à la fois à une meilleure compréhension des phénomènes de dépôts et de transports mais également à l'évaluation des expositions. Toutefois l'utilisation d'un système de prélèvement du type filtre (pour la phase particulaire) et résine (pour la phase gazeuse) est très insuffisante et les artefacts de prélèvement trop nombreux pour une interprétation fine des observations. Ceci constitue un développement méthodologique important et essentiel pour la suite de ce travail. De nouvelles techniques doivent être mises en œuvre pour mieux caractériser l'état physique du pesticide dans l'atmosphère et son évolution.

→ Ces travaux ont permis (1) de faire progresser fortement nos compétences dans le domaine de la mesure des concentrations en pesticides dans l'atmosphère sur toute une gamme de concentration, depuis les concentrations relativement fortes observées sur les zones d'application jusqu'à de très bas niveaux en zone urbaine et rurale, et (2) de mettre au point des procédures analytiques nouvelles pour la détermination des concentrations à bas niveaux.

Un système de laboratoire est à l'heure actuelle opérationnel non seulement pour mettre au point les systèmes de piégeage de composés et leurs méthodes d'analyse mais aussi pour tester l'effet d'un facteur sur la volatilisation. Essentiellement utilisée jusqu'à présent avec la trifluraline, son application à de nouvelles molécules, la mise au point de la désorption thermique et l'insertion du sol dans le système constituent les prochaines voies de développement de ce système.

→ Du fait de sa très bonne répétabilité, ce système peut servir de référence pour tester le potentiel de volatilisation de différentes molécules et l'influence de différents facteurs.

La mesure de la dérive s'avère complexe et requiert une réflexion préalable concernant sa définition. En effet, la dérive peut être caractérisée à partir de deux approches couramment rencontrées dans la littérature :

- pertes pendant l'application, c'est à dire la différence entre la quantité sortant du pulvérisateur et celle arrivant sur la cible (sol+plante). Ces pertes comprennent les pertes vers l'atmosphère par passage en phase gazeuse ou particulaire (liquide ou solide), et le transport en dehors de la parcelle. D'un point de vue expérimental, on s'intéresse alors aux quantités réellement appliquées et aux concentrations en phases gazeuse et particulaire dans l'air au dessus et à côté de la parcelle.
- les quantités déposées à côté de la parcelle. C'est alors l'impact sur ces zones riveraines qui nous intéresse. On estime ce terme par mesure du dépôt à proximité immédiate de la parcelle.

Ces aspects ont été explorés grâce à deux expérimentations menées sur grandes cultures (application d'atrazine et d'alachlore sur culture de maïs) et en arboriculture. Lors des expérimentations en grandes cultures, ont été réalisés des tests méthodologiques de mesure de la dose appliquée sur la cible (répartition entre le sol et la plante, hétérogénéité de l'application sous la rampe, méthode de mesures sur filtre avec solvant ou eau). Bien qu'elle nécessite encore d'être perfectionnée (voir discussion dans le paragraphe suivant), la détermination de la dose appliquée permet de donner une première estimation des pertes à l'application. L'évolution spatio-temporelle du nuage a permis quant à elle d'apprécier le phénomène de dérive du point de vue des niveaux de contamination en proximité de la zone d'application et d'identifier les phénomènes associés qui permettent de comprendre le phénomène (dépôts, dilutions, transformations) et devraient permettre de le modéliser ou de

tester les modèles existants. Les mesures en arboriculture sont rendues difficiles par la durée des traitements (plusieurs jours) qui génère une difficulté pour identifier la source des concentrations en aval de la parcelle : s'agit il de nuage de dérive ou de la dispersion atmosphérique du composé volatilisé ? Cependant, plusieurs expérimentations réalisées dans des conditions d'application différentes ont permis d'évaluer l'impact d'une stratégie d'agriculture raisonnée (mise en place de bandes enherbées entre les haies de fruitiers qui auraient limité la remise en suspension de particules de sol lors des passages des engins), pour laquelle nous avons observé une réduction des concentrations en pesticides dans l'atmosphère et notamment une réduction très significative des pesticides sous forme particulaire.

→ les mesures faites ont permis d'obtenir des références expérimentales sur le phénomène de dérive et de poser tout un ensemble de questions sur l'estimation de ce phénomène, et les difficultés expérimentales qu'il soulève dans différentes conditions

La mesure du flux de volatilisation d'herbicides appliqués sur grandes cultures a fait l'objet de développements spécifiques. En premier lieu, l'étude du processus de volatilisation requiert de se placer dans des conditions permettant l'étude d'un processus en contrôlant certaines conditions tout en restant proche des conditions réelles, conditions que peuvent fournir **les tunnels de ventilation**. Ils offrent l'avantage de pouvoir être placés au champ tout en permettant de contrôler en partie les conditions à l'intérieur du tunnel. Utilisés pour l'étude de la volatilisation de l'ammoniac, ils ont été adaptés et testés dans le cadre de ce projet à l'étude de la volatilisation de la trifluraline (matière active du produit commercial Tréflan, Dow Elanco). Deux expérimentations conduites avec chacune trois tunnels ont permis d'en montrer tout l'intérêt. De répétabilité et précision satisfaisante d'après les résultats de la première expérimentation, ils ont permis de mettre en lumière l'effet des conditions environnementales (notamment le contenu en eau du sol initial) sur la dynamique du flux de volatilisation et aussi d'en souligner la complexité (en liaison avec l'effet couplé du contenu en eau et de la température). Les tunnels de ventilation représentent un outil précieux pour l'analyse du processus de volatilisation.

Ensuite, à l'échelle de la parcelle, la méthode sélectionnée repose sur la méthode micrométéorologique classique des gradients. Appliquée à 3 herbicides dans deux contextes pédoclimatiques différents, elle a permis d'acquérir des observations références présentées ci-après. Les données ainsi acquises ont par ailleurs permis de tester une méthode d'estimation des flux de volatilisation par **modélisation inverse en utilisant un modèle de dispersion/dépôt, FIDES** (initialement développé pour l'ammoniac par Loubet et al. (2001)). Ces résultats constituent un premier test dans le cas des pesticides de la capacité du modèle FIDES en mode inverse à calculer un flux de volatilisation. Ils montrent toute la pertinence de cette approche, où, moyennant la connaissance des conditions de turbulence locales et la concentration en pesticide à un seul niveau, le flux de volatilisation peut être calculé de manière tout à fait satisfaisante. Néanmoins, cette méthode requiert toujours une bonne précision de la mesure de la concentration en pesticides. Toutefois, il est important de noter que la précision requise est moins élevée que pour la méthode des gradients, ce qui constitue en soi un autre avantage de cette méthode.

→ Ce projet nous a permis (1) d'acquérir des compétences nouvelles et renforcer les acquis précédents dans le domaine de la mesure des flux de volatilisation dans des conditions proches de la réalité agricole et (2) de proposer et évaluer des méthodes nouvelles pour le cas des pesticides (tunnels de ventilation et modélisation inverse).

I 1.2 Références expérimentales à l'échelle de la parcelle

Trois expérimentations au champ ont permis d'acquérir des mesures de **flux de volatilisation** de 3 molécules de caractéristiques physico-chimiques différenciées dans 2 conditions pédo-climatiques et en conditions agronomiques réelles:

- les campagnes menées à Rennes en 2000 et 2001 sur des traitements de maïs avec de l'atrazine et de l'alachlore (campagnes dénommées par la suite Parcelle Rennes 2000 et Parcelle Rennes 2001, soit PR2000 et PR2001)
- la campagne menée à Grignon en 2002 sur un traitement de colza juste avant le semis avec de la trifluraline (campagne dénommée Parcelle Grignon 2002, soit PG2002). La trifluraline a été incorporée au sol 24 heures après l'application. Une expérimentation préliminaire avait été conduite en 2001 à Grignon pour mettre au point l'expérimentation de 2002.

Comme attendu au vu de ses caractéristiques physico-chimiques, le composé présentant le plus fort potentiel de volatilisation est la trifluraline. En terme de flux cumulé après 6 jours, 30% de la dose théorique et 41 % de la dose appliquée mesurée (avec des filtres au sol) ont été perdus par volatilisation, dont 98% de ces pertes avant l'incorporation. Pour les expérimentations menées à Rennes, les pertes pour l'alachlore sont de quelques % de la dose appliquée mesurée et encore plus faibles pour l'atrazine (quelques 0.1 %), ce qui est accord avec la littérature et les attentes au vu de leurs caractéristiques physico-chimiques. Par ailleurs, nous avons pu observer un cycle diurne du flux de volatilisation des 3 molécules ; dans le cas de la trifluraline, le fort pic de volatilisation qui suit l'application masque ce cycle le jour de l'application. L'heure d'occurrence du pic de volatilisation dans la journée (sur toute la période d'observation pour l'atrazine et l'alachlore et après l'incorporation pour la trifluraline) semble liée aux conditions pédoclimatiques locales (conditions de températures et de contenu en eau du sol) mais cette observation ne reste encore que partiellement interprétée.

Nous avons par ailleurs pu quantifier l'effet drastique d'une incorporation au sol de la trifluraline sur le flux de volatilisation, puisque celui-ci chute de plusieurs ordres de grandeur après l'incorporation. Si ce résultat peut sembler assez intuitif, il n'avait pas eu à notre connaissance de quantification de cet effet, les résultats reportés usuellement dans la littérature faisant plutôt référence à une incorporation à l'application (et non dans les 24 heures, comme cela est préconisé) ou à l'absence d'incorporation.

→ Ces expérimentations nous ont permis de collecter divers jeux de données de très bonne qualité sur des molécules de caractéristiques très différentes et dans des contextes régionaux différents. Les conditions climatiques sont toutefois restées semblables pour les différentes expérimentations. Un grand intérêt de ces données acquises à l'aide de méthodes micro-météorologiques est la mesure des flux sur des pas de temps courts qui permettront d'analyser le processus de volatilisation de manière fine en lien avec les données météorologiques et pédologiques mesurées en parallèle, qui déterminent en partie les variations temporelles de la volatilisation. Ces résultats fournissent des scénarios relativement complets pour tester le modèle de volatilisation Volt'air développé dans le cadre de ce projet et présenté ci-après (Partie I.1.4).

Pour l'expérimentation PG2002, **un suivi du résidu en trifluraline dans le sol** a été réalisé jusqu'à 101 jours après l'application, dans le cadre d'une démarche de type bilan environnemental, fournissant ainsi un scénario pour tester des modèles décrivant le comportement des pesticides dans l'environnement à l'échelle du cycle cultural (voir paragraphe ci-dessous). Nous avons alors observé une décroissance de la concentration en

surface selon deux phases : une phase initiale très rapide suivie d'une seconde phase plus lente. Nous pouvons ainsi conclure à une contribution majeure de la volatilisation pour la première phase, ce résultat indique qu'une $DT50_{\text{dissipation}}$ estimée au champ peut ne pas représenter une $DT50_{\text{dégradation}}$ dans le cas de composés présentant une volatilisation significative. Des informations complémentaires devront être acquises lors de futures expérimentations sur la dégradation et la formation de résidus liés.

→ Cette expérimentation originale permettra de mieux évaluer le poids de la volatilisation de trifluraline dans le bilan environnemental du désherbage d'une culture de colza. Elle pourrait permettre de mieux comprendre les processus pilotant le devenir de la trifluraline en surface du sol (rétention notamment), qui sont en compétition avec la volatilisation.

I 1.3 Exposition en milieu urbain et rural

Une campagne de prélèvement des phases atmosphériques gazeuse et particulaire a été conduite de la mi-mars à la mi-juin 2003, en milieu urbain à l'ENSP de Rennes. La détection des pesticides en milieu urbain est apparue fortement corrélée aux applications avec des concentrations très faibles, bien inférieures à celles que nous avons pu mesurer en proximité de notre parcelle d'étude en 2001 par exemple mais aussi aux concentrations mises en évidence lors des campagnes de mesures conduites par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air en France (Région Centre, Poitou-charentes, Bretagne). Ces faibles concentrations peuvent s'expliquer par l'effet de dilution de l'atmosphère mais également par l'évolution photochimique des composés dans l'atmosphère. L'atrazine et l'alachlore sont les deux composés les plus fréquemment rencontrés. A plusieurs reprises l'atrazine est accompagnée de ses formes désalkylées (déisopropyl- et dééthyl- atrazine). La période de l'étude coïncide avec les applications d'herbicides sur le maïs, ce qui explique la détection de ces deux composés et de la sulcotrione, qui sont aujourd'hui les trois matières actives les plus utilisées sur ce type de culture en Bretagne. Différents fongicides du blé sont également mis en évidence à des concentrations et des fréquences significatives (epoxyconazole, cyproconazole, cyprodinyl) et qui correspondent au second traitement fongicide sur les céréales.

Une seconde campagne a été conduite entre le 20 avril et 20 juillet 2004 avec la collaboration de l'association de surveillance de la qualité de l'air en Bretagne (Air Breizh). Trois sites, du milieu rural au milieu urbain, ont été équipés d'un dispositif de prélèvement hebdomadaire et pour deux d'entre eux d'un système de prélèvement quotidien. Ainsi, le prélèvement quotidien permet de voir une augmentation des concentrations lors d'application, alors qu'à l'échelle hebdomadaire, l'impact est gommé.

→ Ces mesures ont permis de mettre en évidence les rapports de concentration entre les zones d'application des produits et les zones où vit la majorité de la population. Les niveaux observés soulignent l'intérêt de disposer de méthodes de mesures très sensibles, ceci d'autant plus qu'il paraît, au vu de nos résultats, nécessaire de compléter les mesures moyennes telles qu'elles devraient être réalisées par les AASQA, par des mesures sur des pas de temps plus courts (journée, voire heure) dans le cadre de campagnes de mesure.

I 1.4 Modélisation

Le premier volet de modélisation a porté sur le développement d'un modèle de volatilisation mécaniste décrivant la volatilisation depuis un sol nu : Volt'air pesticides. Basé sur un modèle existant de volatilisation de l'ammoniac (Génermont et Cellier, 1997), il prend à l'heure actuelle en compte des applications de produits phytosanitaires (avec incorporation ou non), les équilibres physico-chimiques dans le sol, une dégradation dans le sol suivant une cinétique d'ordre 1 (à partir du temps de demi-vie). Le transport du composé dans le sol et vers l'atmosphère sont décrits de manière similaire à leur description pour l'ammoniac, avec les caractéristiques du produit phytosanitaire. Il s'agit d'un modèle à l'échelle de la parcelle et dont le pas de temps est infra-horaire, ce qui permet de décrire la dynamique des flux durant la journée.

Une fois développé, nous avons testé le modèle avec les jeux de données obtenus au champ (à partir des expérimentations PR2001 et PG2002). Nous observons globalement que le modèle reproduit de manière satisfaisante les conditions pédoclimatiques locales et l'ordre de grandeurs des flux de volatilisation pour trois molécules. Il décrit le fort pic de volatilisation suivant l'application pour la trifluraline, le cycle diurne ainsi que l'effet de l'incorporation sur la volatilisation. A l'heure actuelle, ses limites portent sur sa difficulté à correctement représenter précisément l'occurrence du pic de volatilisation dans la journée en liaison avec une dynamique du flux de volatilisation conditionné essentiellement par la température du sol. Or, les scénarios ici utilisés ont présenté une caractéristique commune : des conditions relativement sèches, notamment en ce qui concerne la surface du sol. Nous atteignons ici un point critique dans tous les modèles actuels : comment représenter l'effet d'un assèchement du sol sur l'adsorption du pesticide, qui a souvent été observée comme favorisée par ces conditions (ce qui réduit en contrepartie sa disponibilité pour les transferts, et notamment pour la volatilisation) ?. Cela constitue une hypothèse pouvant expliquer la surestimation de la volatilisation de la trifluraline l'après-midi de l'application. En outre, des tests de simulation à partir du scénario fourni par l'expérimentation menée en 2001 sur les tunnels de ventilation montre toute la difficulté à différencier les flux dans chaque tunnel si l'on ne prend pas en compte l'effet de l'humidité du sol.

Les perspectives actuelles de développement du modèle portent donc sur l'insertion d'une paramétrisation de l'adsorption en fonction du contenu en eau.

→ le projet TAPAS a donc donné lieu, en un temps relativement limité à un modèle qui a pu être validé, et devrait pouvoir s'appliquer à d'autres pesticides. Ce modèle constituera un outil d'analyse et de recherche précieux, compte tenu de la complexité du processus de volatilisation et du nombre de facteurs qui le déterminent. Le modèle Volt'Air Pesticides doit bien sûr encore être amélioré, mais il pourra être disponible dans une version conviviale (une interface-utilisateur a été développée pour la modélisation de la volatilisation de l'ammoniac) qui permettra, moyennant une adaptation, de le diffuser parmi les partenaires du projet.

Le second volet de modélisation a porté sur le test d'un modèle (PRZM) à partir des jeux de données acquis pendant ce projet pour l'atrazine et l'alachlore (expérimentation PR2001) et pour la trifluraline (PG2002). Ce modèle est utilisé par ailleurs pour faire des bilans de programmes de lutte chimique. Il simule l'ensemble des processus pilotant le devenir des pesticides : la dégradation par la microflore du sol, les phénomènes de sorption, le transport vertical descendant dans le sol, le transport horizontal par ruissellement et érosion superficielle, l'absorption par la culture, et la volatilisation. Il fonctionne sur un pas de temps journalier, et sur une dimension purement verticale du système sol-plante-atmosphère. Il

comprend un module de volatilisation basé sur une paramétrisation simple (à partir du concept de couche laminaire en surface du sol) et à notre connaissance, aucun test de ce module n'avait été encore réalisé.

Dans le cas de l'expérience de Grignon 2002, nous avons vu qu'il a permis de restituer les flux observés, mais au prix d'un calage de la profondeur d'imprégnation du pesticide en surface du sol, profondeur qui s'avère être le paramètre le plus sensible du modèle. L'application de la valeur obtenue pour la trifluraline à Grignon (0,4 cm) à la simulation des données de l'expérimentation PR2001 (atrazine et alachlore) n'a pas permis d'obtenir une prévision correcte de l'ordre de grandeur des flux observés. Seule une modification importante de la constante de Henry des herbicides a permis d'améliorer la simulation, ce qui montre bien les limites de l'approche « couche laminaire », déjà soulignée pour des modèles similaires à PRZM. Une fois recalé, le modèle a permis de prédire les autres termes du bilan environnemental de la trifluraline (lixiviation, accumulation dans le sol), et a montré l'intérêt d'une incorporation rapide pour minimiser les impacts environnementaux.

→ *Ce travail a bien souligné la nécessité d'améliorer les routines de volatilisation présentes dans les modèles de devenir des pesticides comme PRZM, sur la base de modèles plus fiables et physiquement fondés, du processus de volatilisation. Cela devrait permettre à terme de mieux analyser les impacts environnementaux de la protection phytosanitaire des cultures.*

I 1.5 Conclusion générale

*Ainsi, le travail réalisé dans le cadre de ce projet nous a permis d'acquérir un certain nombre de **jeux de données pour plusieurs molécules** et pour deux voies de transfert vers l'atmosphère que sont **la dérive et la volatilisation depuis le sol** et ce dans deux contextes régionaux différents. Ces jeux de données constituent des scénarii particulièrement précieux pour valider **la modélisation développée pour décrire le processus de volatilisation**. Pour acquérir ces observations, des développements importants ont été menés en terme de **méthodes analytiques de mesures en pesticides dans l'atmosphère** et de **mesures des flux** de transfert vers l'atmosphère, et ce à diverses échelles. Deux volets supplémentaires également traités dans ce projet nous ont permis d'aborder (1) l'étude du comportement d'un des composés avec une démarche de bilans environnementaux et (2) l'évaluation de la contamination atmosphérique en pesticides en milieu urbain et rural.*

Ce travail est le fruit d'une collaboration complémentaire et très fructueuse entre les deux laboratoires. Il nous semble avoir constitué un ensemble très cohérent de recherches associant des mises au point analytiques et des expérimentations de terrain, des méthodes classiques et des méthodes originales, et enfin de la modélisation déterministe permettant d'analyser les processus et de déboucher sur des applications et un modèle plus global visant à analyser la place de la volatilisation dans le devenir d'une produit appliqué sur une culture.

Il faut enfin souligner que ce travail a également permis d'engager des discussions et d'établir des collaborations avec divers partenaires étrangers (Pays-Bas, Danemark). Un résultat concret de ces contacts a été le Workshop organisé par Alterra (E. van der Berg), Forschungszentrum Jülich (A. Wolters) et l'INRA (C. Bedos) en février 2004 à Wageningen sur le thème de l'émission de pesticides vers l'atmosphère, et qui a réuni l'ensemble des experts européens sur le sujet (CD des interventions et conclusions disponible sur demande auprès de Carole Bedos).

Nous avons ainsi pu répondre à l'essentiel des objectifs initialement identifiés. Nous avons aussi testé une nouvelle méthode d'estimation des flux de volatilisation (par modélisation inverse) et mis l'accent sur l'estimation de la dose appliquée, ce qui n'était pas prévu à l'origine. Toutefois, du chemin reste à parcourir quant à l'interprétation complète des processus étudiés, ainsi que nous allons le voir dans les paragraphes suivants. Nous nous sommes parfois trouvés confrontés à des difficultés, qu'elles soient d'ordre méthodologiques ou conceptuelles qu'il convient de discuter afin de donner les limites du travail et les questions émergentes qui en émanent.

I 2 Avec quelles limitations et quelles questions émergentes ?

Plusieurs questions sont soulevées :

- **comment mesurer de manière fiable la dose d'application ?** Nous avons pu noter des problèmes méthodologiques tels que l'évaporation du composé depuis le filtre déposé au sol. Si une solution a été trouvée en changeant de solvant (en sélectionnant l'eau), comment généraliser cette méthode à d'autres composés ? Le bon accord trouvé lors de la mesure de la dose appliquée en trifluraline avec les filtres déposés au sol et les analyses de prélèvements de sol est encourageant. Cependant, se pose aussi le problème de l'hétérogénéité de l'application tel que soulevé lors des prélèvements effectués sous une rampe. Comment s'assurer de la représentativité des échantillons ?
 - ⇒ cette incertitude a plusieurs implications, que cela soit lors de l'estimation des pertes par dérive par défaut de bilan entre la dose mesurée et la dose théorique ou lors de l'estimation des quantités perdues par volatilisation lorsque l'on désire l'exprimer par rapport aux quantités appliquées puisque la quantité réellement appliquée peut être sensiblement différente de la dose théorique.
 - ⇒ aucune méthode standard n'existe pour mesurer la dose d'application, (un projet AFNOR, PR NF ISO 22866 (mai 2004) est en cours).
- **comment mesurer la partition gaz/gouttelette de spray ou gaz-particule ?**
 - ⇒ L'interprétation des observations sur le nuage de dérive et le dépôt particulaire serait grandement facilitée par la connaissance de la forme physique des produits présents dans l'atmosphère (gaz ou gouttelettes de spray). Or la mesure de cette partition reste difficile à mettre en œuvre à l'heure actuelle.
 - ⇒ l'incertitude sur cette partition gaz/gouttelettes de spray ou gaz/aérosols trouve aussi une implication en terme de potentiel de transport dans l'atmosphère, qui est en partie conditionné par la forme physique du composé.
- **comment mesurer la volatilisation juste après l'application ou avant la fin de l'application ?** Si les mesures de volatilisation commencent le plus tôt possible après la fin de l'application, elles laissent quand même un laps de temps non négligeable entre l'application et le début de la mesure afin de limiter la « contamination » des prélèvements par la dérive, ce qui peut engendrer une sous-estimation notable de la volatilisation et une incertitude sur la contribution de la volatilisation au départ pendant l'application. Cela nous amène à nous poser la question suivante : comment séparer la volatilisation depuis le sol du nuage de dérive ?
- **comment expliquer le cycle diurne de volatilisation observé ?** Le modèle Volt'air doit être amélioré pour prendre en compte l'effet des conditions pédoclimatiques (et notamment le

contenu en eau du sol) sur la volatilisation. Ceci dit, il s'agit d'un processus d'interface difficile à explorer expérimentalement en liaison avec le couplage de plusieurs effets (humidité/température) et la difficulté de mesures (contenu en eau du sol en surface). Cet aspect a été identifié lors du Workshop « Emission of Pesticides into the air » (février 2004, Wageningen) comme constituant un enjeu actuel important pour mieux décrire le processus de volatilisation.

- **quel modèle de volatilisation, pour quel usage ?** Le modèle Volt'Air tel qu'il a été utilisé jusqu'ici est avant tout un modèle servant à l'analyse du processus de volatilisation, d'étude de sa sensibilité à différents facteurs de l'environnement et techniques culturales. Il a été conçu de telle manière que ses paramètres et ses variables de forçage soient assez facilement accessibles, permettant un usage « large » de ce modèle par d'autres personnes que des chercheurs spécialistes de ces domaines, ceci d'autant plus qu'une interface-utilisateur a été développée. Se pose bien sûr la question de savoir jusqu'où aller dans cette direction, l'utilisation d'un modèle devant se faire dans la limite de son domaine de validité.

- **comment conserver une certaine facilité d'utilisation des modèles si on en augmente la complexité ?** Le test de PRZM montre qu'une paramétrisation plus fine du modèle en améliorerait certainement les performances. Quid de l'utilisation pour faire du diagnostic de pratiques phytosanitaires sur une échelle plus grande?

I 3 Perspectives : des éléments de base pour la suite

I 3.1 quelle généralisation des observations ?

Ce travail fournit un certain nombre d'outils applicables à d'autres situations. Les méthodes expérimentales de mesures de concentrations, d'estimation du potentiel de volatilisation (système de laboratoire) ou de transfert de masse (dérive, volatilisation) sont transposables à d'autres composés moyennant les mises au point analytiques adéquates. Nous pourrions rechercher à extrapoler au champ des résultats obtenus en laboratoire (système de laboratoire) ou en conditions semi-contrôlées (tunnels de ventilation) : dans le cas du laboratoire, cette extrapolation s'avère périlleuse, ce système donnant plutôt des résultats *relatifs* (effet d'un facteur, comparaison de potentiels de volatilisation entre différents composés) ; par contre, dans le cas des tunnels de ventilation, elle peut être envisagée par le biais de l'utilisation du modèle Volt'air et moyennant une bonne caractérisation des conditions à l'intérieur du tunnel.

Les outils numériques développés (Volt'air Pesticides) ou testés (PRZM, FIDES) offrent bien sûr la possibilité d'étendre les études ici présentées à d'autres molécules ou contextes pédo-climatiques. Nous avons présenté une méthode d'évaluation de type bilan ou ACV basée sur des modèles bio-physiques, qui complète les méthodes actuellement disponibles pour juger des pratiques phytosanitaires (indicateur I-Phy par exemple). Néanmoins il reste du chemin à parcourir avant d'avoir une méthode opérationnelle, d'ampleur différente selon le type d'utilisation (conseillers agricoles, instituts techniques, collègues chercheurs, Ministères).

I 3.2 peut on mieux estimer les impacts sur l'environnement près des zones d'application ?

Les impacts sur les écosystèmes voisins des zones d'applications sont la conséquence, d'une part des dépôts de gouttelettes de pulvérisation, d'autre part de l'exposition à des concentrations élevées du pesticides en phase gazeuse et particulaire. Ces dernières dépendent fortement de la volatilisation sur la parcelle où l'application a eu lieu, ainsi que de la dispersion et du transport atmosphérique du produit volatilisé. Ces impacts pourraient être forts à proximité immédiate des zones d'application en raison du cumul dérive / volatilisation / dépôt et des fortes concentrations qui y sont observées. Le présent projet a permis de réunir de nombreux éléments à la fois expérimentaux et de modélisation pour évaluer les quantités déposées soit par dérive soit suite à la volatilisation de post-application. En particulier le modèle FIDES (cité ici pour le cas de l'estimation du flux de volatilisation par modélisation inverse) est un outil simple applicable à des cas simples. Il devrait pouvoir être couplé sans grande difficulté à un modèle de volatilisation pour simuler la variation spatio-temporelle de la concentration en pesticides sous forme gazeuse dans l'air à proximité des zones d'application dans les jours suivant l'application. Pour des situations plus complexes, l'INRA dispose également de modèles eulériens ou lagrangiens à même de simuler la dispersion de gaz ou de particules de tailles variables, prenant en compte la variabilité des conditions météorologiques. Des problèmes importants restent toutefois à résoudre, en particulier pour ce qui concerne la partition entre phase gaz et phase particulaire dans le nuage de pulvérisation, tant du point de vue expérimental que du point de vue de la modélisation.

I 3.3 peut on faire le lien entre les sources de pesticides vers l'atmosphère et l'exposition ?

L'exposition aérienne aux produits phytosanitaires n'est qu'une des voies d'exposition de l'humain, et sans doute pas la principale. Cependant il est important de bien l'évaluer, ceci d'autant plus qu'il s'agit d'une voie qu'il est difficile de contrôler. Les questions qui se posent sont les mêmes que précédemment, mais sur une gamme d'échelles plus grandes. Cela va de l'exposition de l'applicateur (préparation du produit, pendant l'application, intervention sur le champ après, ...), donc à une échelle très locale, à celle du citoyen situé beaucoup plus loin de la source individuelle, mais soumis à une multitude de sources de natures et d'intensités très variables qui se mélangent dans l'atmosphère.

Dans le cas des expositions professionnelles, compte tenu de la complexité et la variété des situations, des mesures directes nous semblent incontournables et le principal point d'appui de cette thématique. Le LERES s'est engagé depuis trois ans sur cette thématique, et un programme d'estimation des expositions aériennes des professionnels de grandes cultures et des serristes est en cours.

Dans le cas de l'exposition non professionnelle, les présents travaux permettront de contribuer à l'estimation des niveaux de contamination du milieu, mais il est nécessaire de compléter notamment en :

- complétant le terme source : il est constitué non seulement de la volatilisation depuis le sol, mais aussi de la volatilisation depuis les plantes et des pertes à l'application en phase gazeuse. Si la volatilisation depuis la plante peut être abordée, au moins du point de vue expérimental, de manière similaire à celle adoptée pour étudier la volatilisation depuis le sol, les pertes à l'application reste un point délicat à aborder.
- intégrant ces émissions dans l'espace et le temps. Il est alors important de documenter au mieux les sources à savoir disposer d'informations fiables sur les produits appliqués, leurs quantités, périodes et lieux d'application

- couplant des modèles d'émission et de dispersion atmosphérique. Selon le cas considéré, on pourra utiliser divers types de modèles de dispersion. Le modèle FIDES mentionné précédemment peut s'appliquer jusqu'à des distances de l'ordre du km, dans des configurations simples. Au delà, il conviendra d'utiliser des modèles prenant en compte la dynamique de l'ensemble de la couche limite.
- intégrant des processus complémentaires : la partition gaz/particule, évoquée précédemment, qui conditionne le potentiel de transport atmosphérique du composé ainsi que sa dégradation chimique ou photochimique pour la forme gazeuse et/ou particulaire, et le dépôt à la surface

Par ailleurs, l'avantage des outils de modélisation numérique des départs, indispensables dans un champ d'investigation aussi complexe, est de permettre de décrire des transferts actuels mais également de décrire des situations passées. C'est un enjeu majeur pour la détermination des expositions des populations aux pesticides, puisque les effets sur la santé se manifestent souvent après des périodes de temps longues (de quelques années à quelques dizaines d'années).

Partie II

RESULTATS DU PROJET PAR AXE DE TRAVAIL

II 1 Etude des pesticides présents dans l'atmosphère: phase expérimentale

II 1.1 Aspects analytiques

α) Mode d'échantillonnage /Prélèvements

L'estimation des transferts de pesticides vers l'atmosphère requérant une bonne maîtrise de l'analyse des concentrations en pesticides dans l'atmosphère, cette étape a fait l'objet de mises au point spécifiques préalables (système de prélèvement à haut débit suivi d'une extraction par solvant, et prélèvement faible débit avec extraction par thermo-désorption suivie d'une analyse en chromatographie en phase gazeuse et spectromètre de masse pour diverses molécules).

a.1) Généralités

D'une manière générale, les concentrations en pesticides dans l'atmosphère sont faibles et nécessitent de développer des techniques de mesures fines. Il n'existe pas en France de norme pour ce type de mesures (on peut toutefois se référer aux normes de validation des techniques analytiques). Ce sont généralement les méthodes NIOSH¹ et EPA² qui font référence en la matière. Il s'agit cependant de méthodes développées pour un composé ou une classe de composés.

Le prélèvement de la phase atmosphérique revêt toujours un caractère un peu particulier du fait :

- que les concentrations attendues sont faibles (de l'ordre de quelques pg.m^{-3} à quelques ng.m^{-3} loin des sources; quelques ng.m^{-3} à quelques $\mu\text{g.m}^{-3}$, en proximité des sources, Van der Werf, 1996)
- que l'air est un milieu complexe et de très nombreux composés y sont présents. Ces derniers peuvent perturber la collecte des pesticides ainsi que leur analyse (bruits de fond très élevés),
- de la forme physique des pesticides. Dans le compartiment aérien, ces composés se partagent entre les phases gazeuse, aqueuse et particulaire.

Ces différents aspects doivent être pris en compte lors de la mise en place d'une nouvelle technique. Il faut également, dans la mesure du possible, accompagner ce développement de l'étude des performances des techniques de prélèvement et d'analyse.

¹ NIOSH : National Institut for Occupational Safety and Health. Méthode NIOSH 5600 « organophosphorous pesticides », méthode NIOSH 5602 « chlorinated and organonitrogen herbicides », méthode NIOSH 5603 « alachlor in air »

² EPA : Environmental Protection Agency. Méthode EPA TO-10A « determination of pesticides [...] using low volum polyurethan foam sampling », méthode EPA TO-4A « determination of pesticides [...] using high volum polyurethan foam sampling ».

La technique de prélèvement :

Il n'existe pas de méthodes analytiques permettant d'estimer directement la concentration en pesticides dans l'air ambiant, compte tenu des concentrations très faibles rencontrées (pg/m^3 à $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Une mesure précise passe obligatoirement par une phase de piégeage qui se réalise très généralement par fixation des pesticides sur une résine (aspiration de l'air au travers d'une cartouche de résine). L'analyse est ensuite faite au laboratoire après désorption de la cartouche par différentes méthodes.

1) il faut s'assurer de la constance du débit pendant la phase de prélèvement ou tout du moins connaître le volume d'air prélevé, soit par une mesure en continu, soit au moins par une vérification des débits en début et fin de prélèvement. La plupart des appareils proposés sur le marché permettent une compensation des pertes de charges, qui peuvent intervenir au cours du prélèvement du fait d'une saturation des supports de prélèvement.

2) il faut évaluer l'efficacité de capture du support (quantité retenue par rapport à la quantité passée au travers du support) et les volumes de percement. En effet, la saturation progressive de l'adsorbant entraîne progressivement une migration du front de rétention dans le support, jusqu'à une possible désorption des analytes. La détermination de ces deux derniers paramètres au laboratoire s'avère souvent difficile du fait de la difficulté à générer une concentration stable et connue en pesticides dans l'air.

La technique d'analyse :

1) il faut s'assurer de l'inertie du support de prélèvement vis à vis des composés d'intérêt. Il peut également être nécessaire de vérifier les conditions de conservation des analytes sur le support entre la fin du prélèvement et l'étape d'extraction.

2) il faut déterminer les rendements d'extraction des composés depuis le support de prélèvement. Cette étape se heurte souvent au problème d'obtenir un dopage des supports représentatifs des conditions de prélèvement et de fixation.

3) Il faut évaluer la méthode analytique, limites de détection/quantification, répétabilité, reproductibilité.

La détermination des concentrations en pesticides à proximité des zones d'application, qu'il s'agisse de décrire les phénomènes de dérive ou les départs de post-application, nécessite la mise au point de méthodes de prélèvement et d'analyse fiables et performantes. Malgré des concentrations relativement faibles (bien que supérieures à celles observées loin des sources), les durées de prélèvements doivent être courtes pour permettre une description précise des phénomènes de contamination de l'atmosphère. Les travaux présentés ici, ont conduit au développement de différentes techniques de prélèvements et d'analyse permettant de décrire ces départs dans différents contextes agronomiques :

- dans le cas d'un verger (pommés et poirés),
- dans le cas de grandes cultures (maïs et céréales, colza),

Ce projet incluait également de développer une méthode de mesure des concentrations en pesticides en milieu urbain.

La technique de rétention sur support solide, puis d'extraction mise en œuvre, a dû être adaptée aux propriétés physico-chimiques et aux doses d'application utilisées dans chacun de ces contextes. Par ailleurs, les technologies de pulvérisation, très différentes entre ces deux types de cultures, qui interviennent également sur la forme et l'intensité des départs, ont donc dû être prises en compte. Dans le cas particulier des mesures en milieu urbain, nous avons dû définir une liste de composés à suivre en priorité.

La rétention des composés est réalisée sur un support solide suivie d'une extraction par thermo-désorption pour les molécules utilisées en grandes cultures et d'une extraction par solvant pour les molécules du verger, du colza et les mesures en milieu urbain. L'analyse proprement dite est réalisée par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse afin de s'assurer de l'identité des composés ou par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse.

a.2) Les mesures en grandes cultures

La technique de thermodésorption repose sur l'extraction de composés volatils d'une matrice non volatile par chauffage de l'échantillon dans un courant de gaz inerte (un schéma est présenté en Annexe I). Elle est principalement utilisée pour l'analyse des composés organiques volatils, COVs (Brown, 1996; Cao & Hewitt, 1994; Sunesson *et al.*, 1995), quelques pesticides particulièrement stables et volatils (trifluraline et triallate ont également été analysés par cette technique (Cessna & Kerr, 1993; Pattey *et al.*, 1995) ainsi que l'atrazine dans le cas de détermination de taux de volatilisation au laboratoire (Foster *et al.*, 1995). Enfin, une méthode de dosage indirect des dithiocarbamates par dosage du CS₂ libéré par thermodégradation de ces composés a été proposée par Coldwell *et al.* (2003).

Les travaux conduits au LERES pour développer une méthode multi-résidue d'analyse des pesticides par thermodésorption paraissent donc novateurs.

La thermodésorption permet de simplifier l'analyse des composés piégés sur un support solide puisque l'extraction des analytes est réalisée directement avant l'analyse (il n'y a donc plus d'étapes d'extraction et de concentration manuelles souvent génératrices de pertes). L'ensemble de la chaîne extraction-analyse est entièrement automatisé. La conception de l'appareil utilisé (ATD 400, Perkin Elmer) permet ainsi de transférer de 3 à 60 % des quantités d'analytes retenus dans le tube de prélèvement vers le chromatographe. Rappelons que dans le cas d'une extraction liquide (volume final de l'extrait de 0,5 à 1 mL) suivie d'une analyse en chromatographie gazeuse (volume d'extrait injecté de 1 à 5 µL), seul 0,1 à 1% des quantités prélevées rejoignent le dispositif de séparation. Les seuils de détection -pour un volume prélevé identique- peuvent donc être de 3 à 600 fois plus faibles grâce à la thermodésorption par rapport à une technique d'extraction conventionnelle. Nous verrons une comparaison de ces deux méthodes en fin de paragraphe lors d'une expérimentation menée en 2002 sur la volatilisation de la trifluraline (expérimentation PG2002).

Même si la thermodésorption offre de nombreuses applications en environnement, du fait de sa très haute sensibilité, elle ne constitue en aucun cas une méthode universelle. En effet tous les composés ne sont pas thermodésorbables, les composés thermiquement sensibles peuvent être dégradés lors de l'opération, et certains composés ont tendance à s'accrocher dans la trappe ou la vanne de transfert - qui constituent les points les plus froids de la chaîne- et à provoquer des effets "mémoire".

La méthode de thermodésorption initialement développée au laboratoire pour quelques molécules (Clément *et al.*, 2000) a été étendue à une gamme plus large de composés, couramment utilisés sur grandes cultures. Une étude sur les performances de différents adsorbants (Tenax TA, Carboxen Y et B, Carbotrap, carboxen, chromosorb 106 et XAD-2) avait permis de montrer que le Tenax TA était le plus adapté, il a donc été conservé pour les essais conduits par la suite. La liste a été complétée de manière à couvrir une plus large gamme de pesticides utilisés en agriculture intensive (céréales et maïs). Le développement de la méthode a porté sur 15 composés (alachlore, atrazine, *dééthylatrazine*, *déisopropylatrazine*,

carbofuran, cyprodinyl, epoxyconazole, iprodione, 3,5 dichloroaniline, lindane, α HCH, métolachlore, tebuconazole, trifluraline). Cette liste couvre une large gamme de volatilité avec des pressions de vapeur de $1,5 \cdot 10^{-3}$ à $2,0 \cdot 10^{-6}$ Pa (Tomelin, CDS, 2001).

Les performances de la méthode ont été évaluées. Les limites de détection sont de l'ordre du ng/tube. Ce qui permet de mesurer des concentrations atmosphériques en pesticides :

- de 50 à 500 ng.m⁻³, pour les départs lors de l'application (pour 20 L d'air prélevé),
- de 2 à 20 ng.m⁻³, pour les départs de post-application (pour 500 L d'air prélevé).

La répétabilité de la méthode, selon les composés, varie de 9 à 12%. L'analyse complète d'un prélèvement dure moins d'une heure et permet de déterminer simultanément la présence de 15 composés différents.

Un dispositif a également été proposé pour **évaluer l'efficacité de piégeage** de la résine. Trois tubes de Tenax® sont connectés en série, le premier est dopé avec une quantité connue de pesticides et placé dans un four de chromatographe, les deux tubes suivants servent pour le premier à vérifier l'efficacité de piégeage de la résine et le second à évaluer un éventuel percement (un débit de 3 L.mn⁻¹ et 300 L d'air prélevé est imposé). Un bilan de matière est réalisé à la fin de chaque expérience. L'efficacité de piégeage de la résine varie de 68 à 99% selon les composés. Et le percement, en conditions de température normale (25°C) est inférieur à 1%.

Enfin, la méthode a été appliquée sur le terrain dans le cas de deux expériences différentes, l'une de caractérisation de la dérive lors d'une application d'atrazine et d'alachlore sur du maïs et l'autre de détermination de gradients verticaux de concentrations de ces mêmes composés lors des départs de post-application. Ces essais ont permis de montrer l'efficacité de notre méthode pour la description des transferts de phytosanitaires vers l'atmosphère dans le cas de traitements réalisés en conditions agronomiques réelles.

☞ Cette méthode a fait l'objet d'une publication dans Analytical and Bioanalytical Chemistry (Briand et al., 2002a)

Le transfert de la technique vers le laboratoire de l'INRA a été rendu difficile suite à des difficultés matérielles de l'appareil de l'INRA (problème de point froid). Cependant, lors d'une expérimentation conduite à l'INRA en 2002 (dénommée PG2002, Parcelle Grignon 2002), deux modes de prélèvements ont été testés en parallèle, l'une basée sur une extraction par solvant et l'autre par désorption thermique. Cette expérimentation a été réalisée en septembre 2002 avec pour objectif de quantifier les pertes par volatilisation lors d'une application de trifluraline sur sol nu en conditions réelles (avec incorporation du produit au sol dans les 24 heures après l'application en accord avec les préconisations) mais aussi d'aborder un point de vue plus méthodologique en comparant deux méthodes de prélèvements : l'une basée sur un piégeage du composé sur une résine (XAD-2) suivi d'une désorption par solvant et la seconde basée sur un piégeage sur une résine (Tenax) suivi d'une désorption thermique présentée ci-dessus. Ainsi, deux mâts de prélèvements d'air ont été positionnés sur le champ : (1) le premier avec des tubes d'adsorbant TENAX (Tenax TA, Supelco) sur 4 niveaux de prélèvements (19, 39, 81 et 181 cm du sol) (2) le second avec des cartouches d'adsorbants XAD-2 (Supelpak2, Supelco) sur 3 niveaux de prélèvements (40, 80 et 160 cm). Chaque cartouche emplie de résine XAD-2 était équipée d'une pompe (SV1010, Bush France, avec un débit maximum de 10 m³ h⁻¹) ainsi que d'un débitmètre massique (Mass

Stream) et chaque tube rempli de Tenax d'une pompe ayant un débit nominal de l'ordre de 6 l/min (HX1, 12V) et d'un compteur à gaz (Gallus 2000, Schlumberger). Les deux modes de prélèvements ont été calés sur les mêmes périodes de prélèvements. Le suivi des concentrations a été fait en continu pendant 6 jours avec les tubes Tenax et 4 jours avec les cartouches XAD-2. Deux prélèvements supplémentaires ont été réalisés à l'aide des tubes Tenax le 12 septembre soit 13 jours après l'application. Les durées des prélèvements diurnes se sont échelonnées de 2h le premier jour à 3h30 le 6^{ième} jour et 4h le 13^{ième} jour. Pendant la nuit, les périodes de prélèvement ont duré en moyenne 10h.

L'analyse des cartouches XAD-2 en désorption par solvant s'est faite à l'INRA et celle des cartouches Tenax en désorption thermique au LERES, dont les résultats sont présentés ci-dessous (les résultats relatifs aux flux volatilisation de pesticides et aux résidus dans le sol sont présentés plus loin).

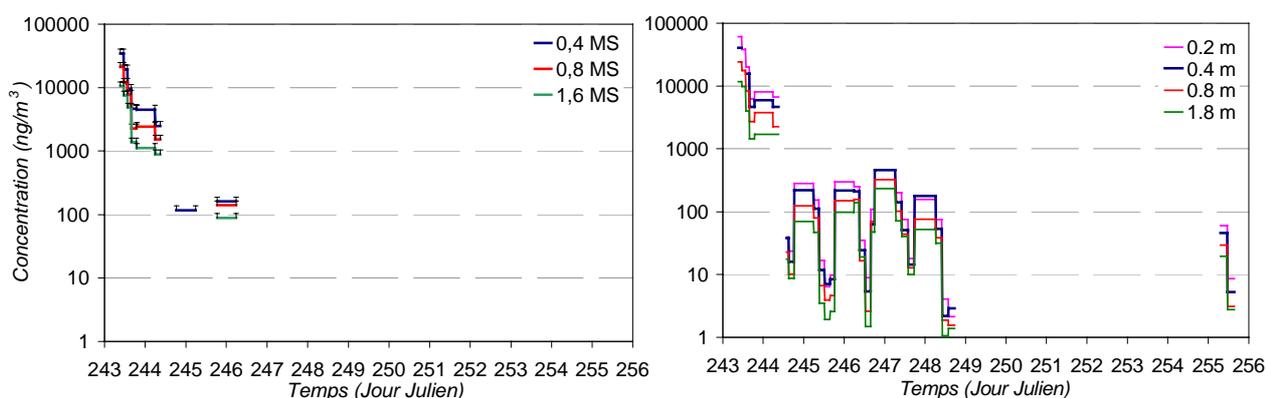


Figure 1 : Concentrations (ng/m^3) en trifluraline dans l'atmosphère (gauche) obtenues à partir de l'analyse des prélèvements sur cartouches XAD-2 des échantillons non concentrés analysés en spectromètre de masse en étalonnage externe (les barres d'erreur correspondent aux 17% de rétention de la trifluraline par la résine) pour les trois niveaux de prélèvements (droite) obtenues à partir de l'analyse des prélèvements sur tubes Tenax pour les quatre niveaux de prélèvement.

La Figure 1 présente les résultats obtenus pour les concentrations dans l'air avec les deux modes de prélèvement. Concernant les analyses issues des extractions par solvant des résines XAD-2, nous avons sélectionné les résultats obtenus à partir des analyses en spectromètre de masse des échantillons non concentrés en étalonnage externe. On observe des niveaux de concentrations en accord entre les deux modes de prélèvements, avec des écarts pouvant être variables (de 0.4 à 88%, rapportée à la concentration estimée en XAD-2) avec toujours une concentration supérieure pour le prélèvement TENAX par rapport au prélèvement XAD-2. Une analyse de points de gamme identiques par les deux laboratoires a montré la cohérence des analyses entre les deux laboratoires. Cependant, la différence observée peut en partie s'expliquer par le fait que les résultats ci-dessus ne prennent pas en compte l'efficacité d'extraction de la trifluraline depuis la résine XAD-2 et donc les concentrations indiquées pour les prélèvements avec cartouches de résine XAD-2 sont très certainement sous-estimées (de l'ordre de 17 %). En terme de flux, des niveaux de flux en accord entre les deux modes de prélèvements ont été observés, avec des écarts pouvant être variables (voir Figure 12).

Ainsi, la concentration en trifluraline dans l'air a pu être quantifiée jusqu'à 13 jours après l'application avec les analyses en désorption thermique, alors qu'elle n'a pu être quantifiée

qu'avant l'incorporation et pour les prélèvements de nuit avec les analyses en désorption par solvant (le détecteur en capture d'électrons, plus sensible que le spectromètre de masse, a permis de détecter la trifluraline dans tous les échantillons concentrés mais en quantité insuffisante pour être quantifiée de manière fiable dans les conditions analytiques choisies). Afin d'analyser la cohérence des analyses entre les deux modes d'extraction sur l'ensemble de la période expérimentale, nous avons estimé la quantité de trifluraline piégée dans les cartouches XAD-2 à partir des volumes d'air prélevés sur les cartouches avec XAD-2 et des concentrations estimées en désorption thermique. Après en avoir déduit la quantité injectée en chromatographie, nous avons comparé cette quantité aux limites de quantification et de détection des deux détecteurs (la limite de détection étant estimée à 20 pg et 5 pg pour respectivement le spectromètre de masse et le capture d'électron et la limite de quantification à 40 à 10 pg respectivement). La détection de la trifluraline dans tous les échantillons en ECD est cohérente avec la quantité *a priori* injectée (toujours supérieure à quelques picogrammes). Le fait qu'aucune trifluraline n'ait été détectée en SM dans certains échantillons est globalement en accord avec les limites de détection en SM. En terme de quantification, hormis les prélèvements avant l'incorporation, les prélèvements de nuit, et les prélèvements du matin (ainsi que le dernier prélèvement du jour 4 quand les concentrations augmentent de nouveau), les autres échantillons sont en limite de quantification en ECD avec les conditions analytiques choisies et en dessous la limite de quantification en SM.

Cet écart de sensibilité entre des analyses issues d'une extraction par désorption thermique et par solvant a aussi été observé par Cessna et al. (1995). Lors d'une expérimentation dédiée à la mesure de la volatilisation de la trifluraline appliquée et incorporée immédiatement au sol (avec une dose d'application de 0.69 kg/ha et une incorporation à 10 cm), ils ont comparé deux modes de prélèvement et d'extraction (a) prélèvement sur cartouches PUF suivi d'une extraction par solvant (par soxhlet avec 300 ml d'hexane) et (b) prélèvement sur résine Tenax suivi d'une désorption thermique. Les auteurs ont pu observer un écart de sensibilité significatif entre les deux méthodes, en faveur de la désorption thermique, les échantillons obtenus après extraction par solvant se trouvant en limite de quantification (avec comme détecteur un thermoionique et une masse minimum injectée de l'ordre de 220 picogrammes). Malgré, dans notre cas, un détecteur plus sensible pour la trifluraline, nos conditions de concentrations et de masse injectée en chromatographie par rapport à la masse piégée sur la résine XAD-2 font que nous nous situons en dessous de la limite de quantification.

⇒ **Ainsi, cette expérimentation nous a permis de conclure quant à l'efficacité de la désorption thermique. Cette méthode est d'autant plus pertinente lorsque l'on mesure des flux de volatilisation, mesure nécessitant une sensibilité et une précision importante des concentrations dans l'air.**

↪ *Cette comparaison a donné lieu à une présentation au Congrès du Groupe Français des Pesticides (Dijon, 2004) suivi d'une contribution écrite (Bedos et al., 2004).*

a.3) Les mesures en arboriculture

Une liste de molécules à suivre en priorité dans les exploitations arboricoles d'Ille et Vilaine a été établie à partir des données d'une enquête réalisée en 1999 dans la périphérie rennaise. La transposition de la méthode de thermodésorption, développée initialement pour les molécules utilisées sur les grandes cultures, aux produits appliqués en arboriculture n'a pu se faire directement. Il s'est avéré nécessaire d'adapter à la fois les conditions de prélèvement et d'analyse à ce type particulier d'étude.

En effet les substances actives appliquées sur les vergers –dont une part importante appartient à la famille des fongicides- ne sont pas extractibles par thermodésorption du fait de leur faible volatilité ou de leur thermosensibilité. C'est donc une technique d'extraction par solvants qui a du être développée. Par ailleurs, les doses d'application souvent plus faibles que pour les grandes cultures et les limites de détection pour une extraction par solvant nous ont également contraint à modifier notre technique de prélèvement. Trois dispositifs ont été testés :

- un préleveur automatique Perkin Elmer, utilisé à $\sim 1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, avec des cartouches identiques à celles de la méthode précédente mais contenant une résine de type XAD-2,
- un préleveur moyen volume ($40 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) avec un support de prélèvement constitué d'un filtre en fibre de verre et d'une résine de type XAD-2,
- un bulleur contenant du cyclohexane, l'air balaye le solvant à un débit de $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

La technique d'extraction aux ultra-sons par solvant a été développée pour onze composés différents. Les rendements d'extraction obtenus varient entre 51 et 104% avec des coefficients de variation de 11 à 22%. Les limites de détection permettent de mettre en évidence des concentrations atmosphériques de 25 à $250 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$.

Comme pour la méthode précédente, l'efficacité de piégeage de la résine a été testée. Une quantité connue de pesticides est volatilisée dans un ballon par action conjuguée d'un chauffage et d'un balayage à l'air vers le support de prélèvement. Les rendements obtenus varient selon les composés de 60 à 100%. Le percement est négligeable à température ambiante.

œ Cette méthode a fait l'objet d'une publication dans Science of the Total Environment (Briand et al., 2002c)

a.4) Les mesures en milieu urbain

Une liste de produit à suivre en priorité en milieu urbain a été établie pour la Bretagne à partir d'un classement de type SIRIS (système par intégration de score). Cinq critères ont été retenus pour estimer la probabilité de présence de la molécule dans l'atmosphère :

- les tonnages utilisés (à partir des surfaces traitées et des doses homologuées),
- la persistance de la molécule dans le sol (DT50),
- la mobilité du pesticide dans le sol estimée à partir du coefficient de partage carbone organique/eau,
- la volatilité du composé au travers de sa pression de vapeur et de sa constante de Henry.

Ces valeurs permettent de définir trois niveaux (non défavorable, moyennement défavorable et défavorable) pour chaque variable, de classer chaque substance en fonction de ces propriétés et enfin de lui attribuer un score à l'aide d'un tableau de pénalités préétablies. Ainsi nous avons retenu une cinquantaine de composés. Une méthode de prélèvement et d'analyse multi-résidus a été développée pour 43 de ces composés.

Deux types de prélèvements ont été mis en oeuvre :

- un dispositif à haut-débit, $20 \text{ à } 30 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, permettant de réaliser un suivi journalier,
- un dispositif à moyen-débit, $2,4 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, permettant de réaliser un suivi hebdomadaire,

Le dispositif a été développée de manière à prélever distinctement la phase particulaire (sur un filtre en fibre de quartz) et la phase gazeuse sur une mousse de polyuréthane. Des tests de percement ont été réalisés en utilisant deux cartouches en série afin de s'assurer de l'absence de fuite.

L'extraction des supports repose sur l'utilisation d'une nouvelle technologie Accelerated Solvent Extraction (ASE® développée par la société Dionex). Les composés sont extraits du support par un solvant sous pression et à chaud. Cette technique permet de réduire les quantités de solvants mises en œuvre et les temps d'extractions par rapport aux techniques conventionnelles de type Soxhlet (15/20 mL de solvant et <20 min contre 500/1000 mL et 24 à 48 h).

=> L'analyse est réalisée par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ou par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse. Les performances de la méthode permettent de quantifier 20 à 50 ng de pesticide (en fonction du composé) par support et d'assurer des seuils de quantification dans l'atmosphère inférieurs au 1/10^e de ng.m⁻³.

β) Système de laboratoire

Un système de laboratoire a été développé dès 2000 dans l'équipe de l'INRA, et testé avec pour objectifs de (1) tester le système de piégeage des pesticides en phase vapeur et de la chaîne analytique pour la mesure de la concentration et (2) d'étudier le potentiel de volatilisation d'un pesticide en conditions contrôlées. Une fois l'ensemble de la chaîne analytique mise au point, le système a été utilisé pour étudier l'effet de la température sur la volatilisation de la trifluraline (Lamazouade, 2001). Nous employons dans le cadre de ces expériences le produit formulé selon les préconisations données à l'agriculteur (en terme de dilution dans l'eau), appliqué sur une surface adsorbante chimiquement inerte (filtre). La volatilisation augmente de façon significative avec la température. En 2 heures à 39°C, 50% de la masse de pesticide appliqué se transfère vers l'atmosphère et à 55°C, température que nous pouvons mesurer à l'automne à la surface du sol, le pesticide se volatilise à environ 90% de sa valeur initiale déposée sur le filtre. Ce travail a trouvé une suite avec une tentative d'insertion du sol dans le système de laboratoire. Nous nous sommes attaché dans un premier temps à mettre au point la méthode d'application du pesticide en surface pour obtenir une application homogène et réaliste sur une petite surface (quelques cm²) (C. Oheix, 2002). Pour cela plusieurs méthodes ont été testées (pipette, fritté et vaporisateur) parmi lesquelles nous avons retenue le vaporisateur (avec de l'air comprimé). Il a alors été décidé d'appliquer la solution de pesticide sur une grande quantité de sol (600 grammes) qui est ensuite homogénéisé par une heure d'agitation. Si l'homogénéité de l'application a été significativement améliorée grâce à cette méthode, le bilan de masse calculé lors des expérimentations de volatilisation ne s'est pas avéré très satisfaisant et reste à valider avec plus de précision.

=> Ce système est opérationnel avec une surface inerte et permet, non seulement de mettre au point des systèmes de piégeage de composés et d'analyse mais aussi de tester l'effet d'un facteur sur la volatilisation, faisant ainsi l'objet de plusieurs travaux de stages. Son application à de nouvelles molécules, la mise au point de la désorption thermique et l'insertion du sol dans le système constituent les prochaines voies de développement de ce système.

II 1.2 Expérimentations de terrain

α) Dérive

a.1) En grandes cultures

Généralités & Objectifs

Dans la plupart des cas, les mesures de dérive rapportées dans la littérature se limitent à la détermination des quantités déposées sur les surfaces voisines de la zone d'application ou des quantités réellement déposées sur la cible (Van der berg *et al.*, 1999) (souvent les végétaux). Ces mesures sont réalisées à partir de différents supports et se font par impaction (collection passive). Les données indiquent des pertes lors de l'application de quelques % (Grover *et al.*, 1988; Glotfelty *et al.*, 1990) à 20-30% (De Heer *et al.*, 1985; Van der Werf, 1996) pour les produits appliqués en grandes cultures. La fraction de la pulvérisation qui n'atteint pas la cible dépend fortement de la technique d'application, de la formulation du pesticide et des conditions environnementales (vitesse du vent, température et humidité relative, stabilité atmosphérique). La plupart des auteurs soulignent l'influence de la taille des gouttes produites sur les dépôts et la dispersion du nuage pulvérisé. Spillmann (1984) proposait d'estimer l'efficacité du contact produit/cible à partir d'un coefficient d'impaction (P) directement proportionnel au produit de la taille des gouttes (au carré) et de leur densité massique. La dérive est d'autant plus faible que P est élevée.

Une partie de cette fraction qui n'atteint pas la cible est formée d'un mélange de fines gouttelettes (directement issues de la pulvérisation ou obtenues par évaporation des gouttelettes initiales) et de fines particules, mais aussi de pesticides présents sous forme gazeuse. Cette dernière fraction n'est pas prise en compte par les dispositifs de collecte passifs. Pour caractériser cette fraction, et suivre son évolution spatio-temporelle, il est nécessaire d'avoir recours à un dispositif de collecte actif (pompage).

Ce travail a eu pour objectif de caractériser la dérive lors d'une application d'atrazine et d'alachlore sur grandes cultures de maïs à partir des deux définitions que l'on donne habituellement de ce processus :

- i) déterminer la dose réellement appliquée sur la cible, à partir de mesures de dépôts sur le sol et les plantes,
- ii) mesurer et caractériser l'évolution spatio-temporelle du nuage de produit formé lors de l'application.

Matériels & Méthodes

- Site expérimental/ calendrier des essais/ Conditions micrométéorologiques lors des applications

Les essais ont été réalisés à la station expérimentale de l'Institut National de Recherche Agronomique (INRA) du Rheu, située à 8 km à l'ouest de Rennes, en Bretagne, sur une parcelle de 10 hectares emblavée en maïs. Une première campagne relative à la mesure des dépôts et à l'évolution spatio-temporelle du nuage de produit formé lors de l'application a été conduite le 10 mai 2001. Une expérience complémentaire a été réalisée le 16 avril 2002. Elle ne concerne que la détermination de la dose réellement appliquée.

Les conditions micrométéorologiques au niveau des parcelles pendant les applications sont regroupées dans le Tableau 1. En 2001, le traitement a été réalisé en début de journée

tandis que l'application suivie en 2002 a été réalisée en début d'après midi. La température et la vitesse du vent sont significativement plus élevées en 2002. L'humidité relative observée en 2002 est en revanche plus faible.

	2001	2002
Traitement (heure locale)	10h10 - 10h55	14h00-14h40
Température (°C)	20,1 - 22,7	27,9 – 28,3
Humidité relative (%)	62	41
Vitesse moyenne du vent (m.s ⁻¹)	1,4 - 2,6	2,5 – 3,0

Tableau 1 : Campagnes « dérive » 2001 et 2002, conditions micro météorologiques lors des applications

- Nature et propriétés physicochimiques des herbicides appliquées

La solution appliquée était composée des formulations commerciales :

- Atraphyt®, Sipcam Phyteurop, solution concentrée, matière active : atrazine
- Lasso Microtech®, Monsanto, concentré émulsionnable, matière active : alachlore

Les propriétés physico-chimiques des deux substances (solubilité, pression de vapeur et constante de Henry) sont présentées dans Tableau 2.

Pesticide	Famille chimique	Solubilité (à 25°C ; mg.L ⁻¹)	Pression de vapeur (25°C ; 10 ⁻⁵ .Pa)	Constante de Henry (10 ⁻⁵ Pa. m ³ .mol ⁻¹)
Alachlore	chloroacétanilide	240	200	220
Atrazine	triazine	30.0	400	28.8

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques des deux herbicides utilisés lors des expérimentations « Dérive » en 2001 et 2002

- Modalités du traitement

L'application du mélange des deux herbicides s'est faite en un seul passage au stade de développement "trois feuilles" du maïs (120/150 mm de hauteur). Les taux de traitement théorique sont de 1000 g.ha⁻¹ pour l'atrazine et de 2400 g.ha⁻¹ pour l'alachlore. Ils sont obtenus par l'application d'un volume de 150 L.ha⁻¹ à l'aide d'une rampe de pulvérisation large de 27 mètres (pulvérisateur auto-porté EVRARD), dont les buses sont situées à 60-80 cm du sol. Celles-ci sont à fente d'angle 110°. Elles travaillent sous une pression de 2 bars, ce qui génère des aérosols dont la majorité des gouttelettes a un diamètre supérieur à 100 µm. En 2002, la technique d'application était similaire à l'exception du débit du pulvérisateur qui était réglé pour appliquer 100 L.ha⁻¹. Ceci modifie peu la taille moyenne des gouttelettes formées.

- Mesure de la quantité réellement déposée sur la cible.

Les dépôts sur le sol ont été recueillis dans de boîtes de pétri (diamètre 80 mm) contenant un filtre en fibre de verre GF/A, imbibé d'acétate d'éthyle Pestipur (peu volatil et solubilisant l'atrazine et l'alachlore), et disposées sur la parcelle sous le passage du tracteur. Pour limiter des pertes éventuelles par co-distillation, l'acétate d'éthyle, utilisé en 2001, a été remplacé par de l'eau d'Evian lors de la campagne conduite en 2002. Avant l'expérience, les filtres sont nettoyés au Soxhlet pendant 24 heures avec un solvant d'extraction (hexane/éther éthylique (90/10)). Les boîtes sont découvertes juste avant le passage du pulvérisateur et

fermées immédiatement après. Elles sont stockées sur de la glace jusqu'à leur analyse. Des pieds de maïs sont prélevés aléatoirement après le passage du pulvérisateur sur l'ensemble de la surface de la parcelle pour mesurer les dépôts sur les feuilles. Des mesures identiques ont été réalisées avant le traitement pour tenir compte d'une éventuelle contamination par des traitements antérieurs, réalisés à proximité de la parcelle. Les pieds sont récoltés dans des bocaux en verre conservés dans la glace.

- Caractérisation spatio-temporelle du nuage de dérive

La dispersion du nuage d'herbicides en fonction du temps et de la distance à la parcelle a été examinée à l'aide de deux dispositifs:

- trois systèmes de prélèvements d'air (A, B, C) disposés sous les vents dominants (vents du nord-ouest) à une hauteur de 1,50 m, à des distances respectives de 24 m, 64 m et 134 m du bord de la parcelle traitée.
- de dispositifs de collecte des dépôts au sol placé à proximité immédiate des préleveurs d'air, similaires à ceux disposés sur la parcelle mais de plus grand diamètre (200 mm).

Le prélèvement d'air s'effectue par aspiration de l'air au travers de tube en inox garni de résine adsorbante. Une pompe Neuberger (NMP 50, Schlumberger) assure un débit constant d'environ 2 L.min⁻¹. Ce dispositif est complété par un compteur à gaz connecté à la sortie de la cartouche afin de déterminer exactement le volume d'air échantillonné.

- Analyse des extraits pour la détermination des quantités déposées

Les échantillons sont traités dans les 4 h qui suivent la fin de l'expérience. Le protocole d'extraction pour chacun des supports est précisé ci-après (Tableau 3). Les taux de recouvrement ont été évalués pour les boîtes de Pétri par comparaison avec des supports dopés et traités selon le même protocole. Ils sont dans tous les cas supérieurs à 84%. Les extraits obtenus sont injectés en GC-MS. Les prélèvements réalisés en 2002, ont également été analysés en chromatographie liquide couplée à une détection à barrette de diodes afin de rechercher les formes hydroxylées de l'atrazine (hydroxyatrazine (OH-atrazine), hydroxy-déethyl atrazine (OH-DEA) et hydroxy-déisopropyl atrazine (OH-DIA)).

Type de Prélèvement	Feuilles de maïs	Filtres (dépôts au sol de la parcelle traitée)	Filtres (dépôts au sol hors parcelle)
Protocole			
Echantillon analysé	5 échantillons avec 6 à 7 pieds de maïs par échantillon	4 filtres par analyse ou 2 filtres (roues de tracteur)	1 filtre
Rinçage	Rinçage des feuilles avec 25 ml de mélange solvant hexane/éther éthylique(90/10) Agitation pendant 2 minutes 2h à -18°C pour éliminer les traces d'eau et mis en vial	Extraction avec 25 ml de mélange solvant hexane/éther éthylique(90/10) Agitation de l'extrait sous ultrasons pendant 5 minutes 2h à -18°C pour éliminer les traces d'eau et mis en vial	
Filtration	non	Filtration du surnageant sur un tube jaugé	
Volume injecté	Injection de 2 µL	Injection de 2 µL	

Tableau 3 : *Protocole d'analyse des différents échantillons lors des expérimentations « Dérive » 2001 et 2002*

- Traitement des échantillons d'air

Les échantillons d'air sont analysés par thermodésorption (ATD 400, Perkin Elmer Corp., Norwalk CT, USA) couplée à la GC-MS selon la méthode développée dans le cadre de ce projet. La méthode permet à partir des volumes prélevés d'obtenir les performances suivantes:

- limite de quantification : 2 ng/tube (atrazine et alachlore) et 20 ng/tube (DEA et DIA)
- volume moyen de prélèvement (débit moyen x durée de prélèvement) : 20 L
- limites de quantification dans les conditions opératoires : 100 ng.m⁻³ (atrazine et alachlore) et 1 µg.m⁻³ (DEA et DIA).

Ces performances permettent de suivre les concentrations atmosphériques en atrazine et en alachlore lors de la dérive.

Résultats & Discussion

- Quantités réellement appliquées

La bouillie de traitement

Lors de l'expérience conduite en 2002, les concentrations en matières actives dans la bouillie ont été vérifiées. Les résultats sont légèrement supérieurs aux valeurs attendues, 11,7 g.L⁻¹ (au lieu de 10) pour l'atrazine et 26,6 g.L⁻¹ (au lieu de 24) pour l'alachlore, tout en restant dans l'intervalle de confiance de la mesure. Aucune des formes désalkylées ou hydroxylées de l'atrazine n'ont été mise en évidence dans la bouillie.

Les doses appliquées sur les végétaux

La quantité réellement appliquée sur les pieds de maïs (stade 3 feuilles) est déterminée à partir de la concentration moyenne sur un pied et de la densité de population de maïs par hectare (110 000 pieds.ha⁻¹). Les résultats ne concernent que la campagne réalisée en 2001, ils sont présentés dans le Tableau 4. La surface développée du maïs a été estimée à 0,74 m².m⁻² de maïs (les surfaces recto-verso des feuilles ont été prises en compte). Cette valeur, relativement élevée, nécessiterait une analyse complémentaire pour l'affiner. Cependant, nous pouvons conclure à des dépôts sur les plants de maïs faibles. Ils sont vraisemblablement sous évalués du fait de la volatilisation plus importante depuis les végétaux que depuis le sol (Jansma & Linders 1999; Bedos *et al.*, 2002).

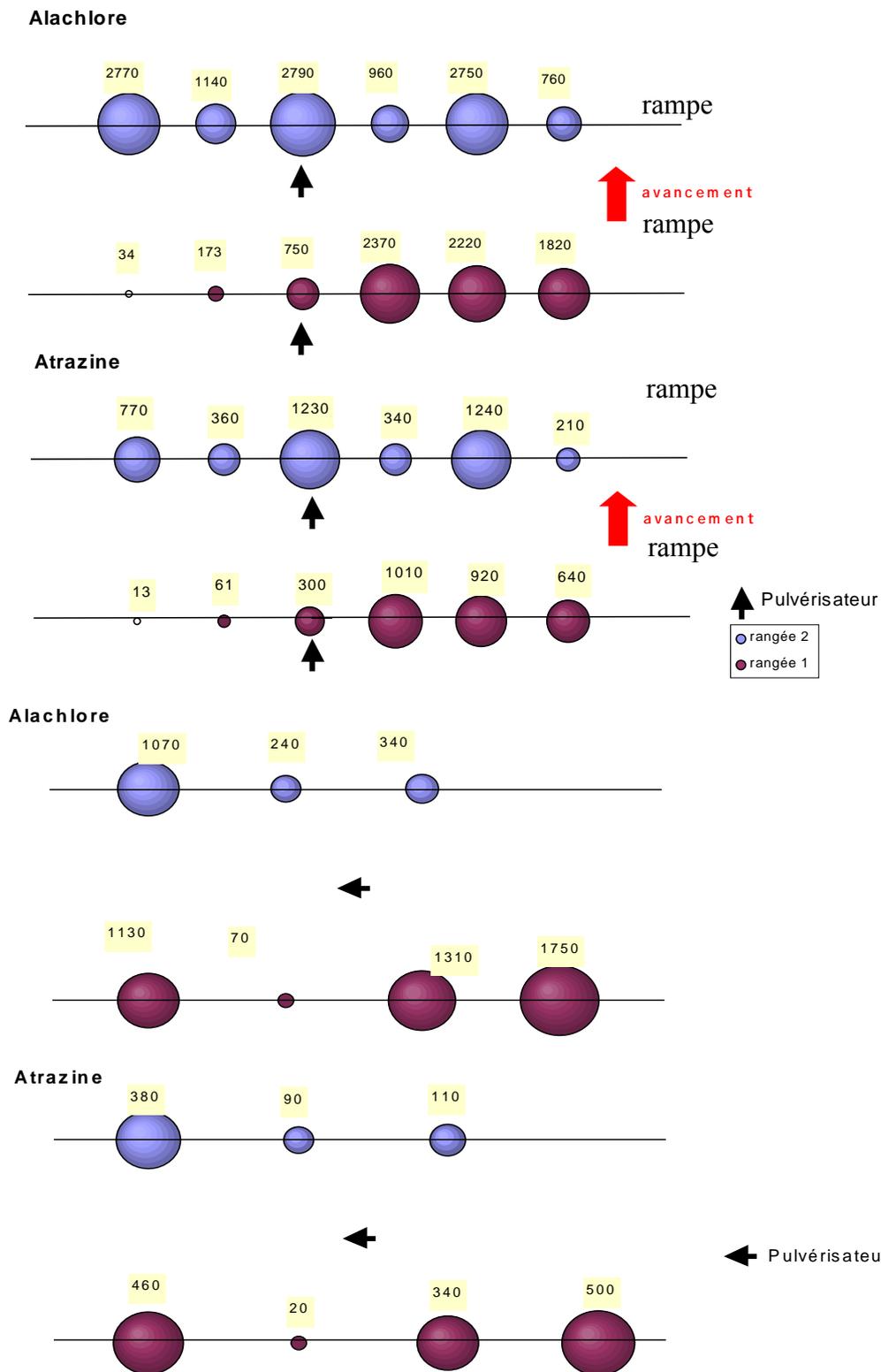
Les doses appliquées sur le sol

Les quantités appliquées sur le sol sont présentées dans le Tableau 4. Les deux campagnes montrent des résultats très différents. En 2001, on retrouve respectivement 550 g.ha⁻¹ et 440 g.ha⁻¹ d'atrazine et d'alachlore sur le sol ; et 540 g.ha⁻¹ et 1480 g.ha⁻¹ pour la campagne 2002. La variabilité observée est élevée en 2001 (n=7) et en 2002 (n=20). Si l'on s'intéresse à la qualité de la répartition de ces quantités sous la rampe de pulvérisation (opération conduite en 2002), on observe des dépôts très variables (Figure 2). Il semble que les départs depuis les boîtes ne soient pas les seuls facteurs qui permettent d'expliquer les écarts observés entre les dépôts au sol.

La répartition des dépôts sous la rampe est très hétérogène pour les deux composés (de 240 à 2790 g.Ha⁻¹ pour l'alachlore et de 13 à 1240 g.ha⁻¹ pour l'atrazine). Deux types de mesures ont été effectués. Une première série de mesures a été conduite sur toute la largeur de la rampe pour deux rangées distantes de 13.5 m. La seconde série de mesures a été effectuée sur 2 lignes placées de part et d'autre du pulvérisateur au milieu de chaque demi-rampe. Les boîtes sont espacées de 5 mètres. C'est à proximité du pulvérisateur que les quantités

déposées au sol sont les plus importantes (en 2001 et 2002). Elles sont proches des valeurs attendues. Les valeurs les plus hétérogènes sont observées à l'extrémité de la rampe.

Figure 2 : Campagne «Dérive» 2002, qualité de la répartition des dépôts sous la rampe (g/ha), en fonction du déplacement du pulvérisateur. (bleu : série 1 ; violet : série 2)



Ces observations témoignent de l'influence de la stabilité de la rampe sur la qualité de la pulvérisation. Les irrégularités du terrain entraînent fréquemment des oscillations de la rampe qui peuvent être importantes (+/- 60 cm). Elles modifient les recouvrements des jets produits par les buses et peuvent conduire à une dose appliquée supérieure ou inférieure à celle préconisée. Il faut aussi rappeler que la vitesse d'avancement du pulvérisateur détermine également les quantités réellement appliquées (Wolf, 2000). Ainsi, les accélérations ou décélérations rapides ne sont pas toujours efficacement compensées par le pulvérisateur et peuvent conduire elles-aussi à l'hétérogénéité des dépôts sur le sol que l'on observe.

Les pertes obtenues pour 2001, s'il l'on considère la différence entre la dose théorique et la dose réellement appliquée, sont de 45% pour l'atrazine et 80% pour l'alachlore ; en 2002, les valeurs atteignent 46% et 38% respectivement pour l'atrazine et l'alachlore. Ces valeurs sont très élevées et supérieures à la plupart de celles rencontrées dans la littérature, qui situent ces pertes lors de l'application de quelques % (Grover *et al.*, 1988; Glotfelty *et al.*, 1990) à 20-30% (De Heer *et al.*, 1985; Van der Werf, 1996). Certains auteurs ont toutefois observé des valeurs plus élevées de 50% et plus.

Nous avons observé lors d'une étude précédente (Briand *et al.*, 2000) des demies-vies courtes dans l'atmosphère pour ces deux herbicides (1,7 h pour l'alachlore et 7 h pour l'atrazine en conditions de simulation), ce qui nous a conduit à envisager une possible photo-dégradation des composés à la surface des supports. L'hydroxy-atrazine a été identifiée comme le produit de dégradation majeur de l'atrazine (95% et quelques traces de DIA). Le 2-chloro-N-(2,6 diéthyl-phényl)-acétamide est présenté comme le métabolite primaire de la photodégradation indirecte de l'alachlore. Les échantillons collectés en 2002 ont donc été analysés pour rechercher ces produits de dégradation. Des traces d'hydroxyatrazine ont été identifiées dans les prélèvements ainsi que de la DEA. Les teneurs sont faibles. Les concentrations en DEA, dans les échantillons sont relativement homogènes et correspondent à des dépôts de $56 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \pm 18\%$. Les traces d'hydroxy-atrazine ne sont pas quantifiables. Compte-tenu des limites de détection, cela correspond à des dépôts inférieurs à $1 \text{ g} \cdot \text{Ha}^{-1}$. La photo-dégradation est donc négligeable sur le laps de temps de l'expérimentation. Les traces de DEA observées pourraient avoir comme origine la dégradation de l'atrazine utilisée l'année précédente sur la parcelle puisque ce composé n'est pas détecté dans la bouillie de traitement. En effet, la DEA est décrite comme un métabolite qui se forme dans le sol et dont la persistance est supérieure à celle de l'atrazine (Baluch *et al.* ;, 1993 ; Lerch *et al.*, 1998). La mise en suspension de poussières de sol par le passage du pulvérisateur pourrait expliquer cette contamination.

Les conditions micrométéorologiques (température de l'air, humidité relative et vitesse du vent) sont plus favorables en 2001 qu'en 2002, les taux de dérive devraient donc être plus faibles pour cette dernière année. Or ce n'est pas le cas. L'utilisation d'un solvant (acétate d'éthyle) sur les filtres utilisés en 2001 pour recueillir les dépôts pourrait avoir favorisé la volatilisation des composés lors de la mesure des dépôts malgré la rapidité de récupération des plaques de dépôts après le passage du pulvérisateur. Les pertes plus importantes pour l'alachlore peuvent s'expliquer par sa plus forte volatilité (atrazine $V_p : 3.85 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$, 25°C ;alachlore $V_p : 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$)¹³. Le ratio des quantités déposées d'atrazine et d'alachlore sur les pieds de maïs est d'ailleurs en faveur de cette hypothèse. Il est en effet très faible et témoigne d'un fort départ d'alachlore. La volatilisation depuis les végétaux est plus élevée que depuis les autres supports. Lors de la campagne 2002, le ratio de la quantité déposée d'alachlore sur celle d'atrazine (2,7) est proche du ratio d'application (2,4). Ces chiffres montrent que la

volatilisation depuis les supports de mesures des dépôts sont faibles et tendent à valider la qualité des observations réalisées lors de cette campagne.

Evolution spatio-temporelle du nuage de dérive en sortie de champ.

- concentrations dans l'air

L'évolution en fonction du temps et de la distance à la parcelle des concentrations atmosphériques de l'atrazine et de l'alachlore est présentée sur les Figure 3 et Figure 4.

Les concentrations des deux composés ont été étudiées en fonction du temps, depuis le début du traitement jusqu'à 45 minutes après, afin de caractériser la progression du nuage de dérive. Le premier prélèvement correspond à un tour complet de la parcelle par le pulvérisateur. La durée des prélèvements suivants a ensuite été ajustée de façon à correspondre au temps mis par le pulvérisateur pour faire un aller et retour d'un bord à l'autre de la parcelle dans le sens dans sa longueur. Elle est d'environ 10 minutes.

Campagne 2001	Atrazine	Alachlore	Ratio alachlore /atrazine
Quantité déposée sur le maïs (g.Ha ⁻¹)	9.4 ± 13%	2,8 ± 32%	0,3
Quantité déposée sur le sol (g.Ha ⁻¹) - Sous la rampe (25/27 de la surface totale) (g.Ha ⁻¹)	570 ± 31%	390 ± 13%	0,7
- sous le pulvérisateur (2/27 de la surface totale) (g.Ha ⁻¹)	230	980	4,3
Quantité moyenne (g.Ha ⁻¹)	550	440	0,8
Dérive (% dose théorique)	45	82	
Campagne 2002	Atrazine	Alachlore	Ratio alachlore/atrazine
Quantité déposée sur le maïs (g.Ha ⁻¹)	nd	nd	nd
Quantité déposée sur le sol (g.Ha ⁻¹) - Sous la rampe (25/27 de la surface totale) (g.Ha ⁻¹)	520 ± 65%	1460 ± 55%	2,8
- sous le pulvérisateur (2/27 de la surface totale) (g.Ha ⁻¹)	760	1770	2,3
Quantité moyenne (g.Ha ⁻¹)	540	1480	2,7
Dérive (% dose théorique)	46	38	

Tableau 4 : Campagnes "Dérive" 2001 et 2002, quantités d'herbicides déposées sur le maïs et le sol. nd : non disponible

Les concentrations atmosphériques les plus fortes sont logiquement mesurées lors du premier prélèvement qui intègre le passage du pulvérisateur au bord de la parcelle où se trouvent les points de mesures.

A 24 m du bord, les valeurs sont respectivement de $8,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $4,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour l'alachlore et l'atrazine. A 64 m du bord et 140 m du bord, les concentrations mesurées pour cette même période sont respectivement 2 et 7 à 8 fois plus faibles. On observe ainsi un appauvrissement du nuage en matières actives lors de son déplacement sous l'effet du vent ; phénomène attribuable à la sédimentation des gouttelettes les plus grosses et à la dilution par diffusion des particules les plus fines et de la fraction de substance déjà volatilisée (c'est-à-dire présente dans l'atmosphère sous forme gazeuse).

Les mesures suivantes réalisées pendant le traitement, montrent globalement une diminution des concentrations observées en chaque point. Cette baisse est vraisemblablement due pour l'essentiel à l'accroissement de la distance entre la rampe de pulvérisation et les préleveurs. Entre deux prélèvements consécutifs, la source d'émission s'est éloignée de près de 60 m supplémentaires des points de mesures.

Enfin dans les 45 minutes qui suivent l'arrêt du traitement, on observe pour les deux molécules une stabilisation des concentrations à des valeurs analogues ($0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$), proche de celles mesurées en toute fin d'application.

- Dépôts sous le vent de la parcelle.

La répartition spatiale des dépôts permet de mettre en évidence le déplacement du nuage en fonction des vents dominants. Ils sont plus élevés sous la trajectoire directe du nuage.

Les dépôts d'atrazine et d'alachlore (Figure 5 et Figure 6) sont très faibles, de l'ordre d'une centaine de $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ (soit moins de $1 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$). Ces valeurs faibles peuvent s'expliquer par la sédimentation rapide des gouttelettes dans une zone de 20 m sous l'effet de la gravité (Asman, 1999) montrée par de nombreux auteurs. Ainsi une fraction de la pulvérisation n'est pas prise en compte. Les valeurs obtenues pour l'alachlore sont légèrement plus élevées que pour l'atrazine. Ces dépôts sont très certainement sous-évalués du fait des phénomènes de volatilisation (depuis les plaques de dépôts) et de photo-transformation décrits précédemment (cf. les quantités déposées sur la cible). Ils doivent même être accentués du fait de la durée du prélèvement.

Figure 3 : Campagne "Dérive" 2001, concentrations atmosphériques en atrazine à proximité de la zone d'application.

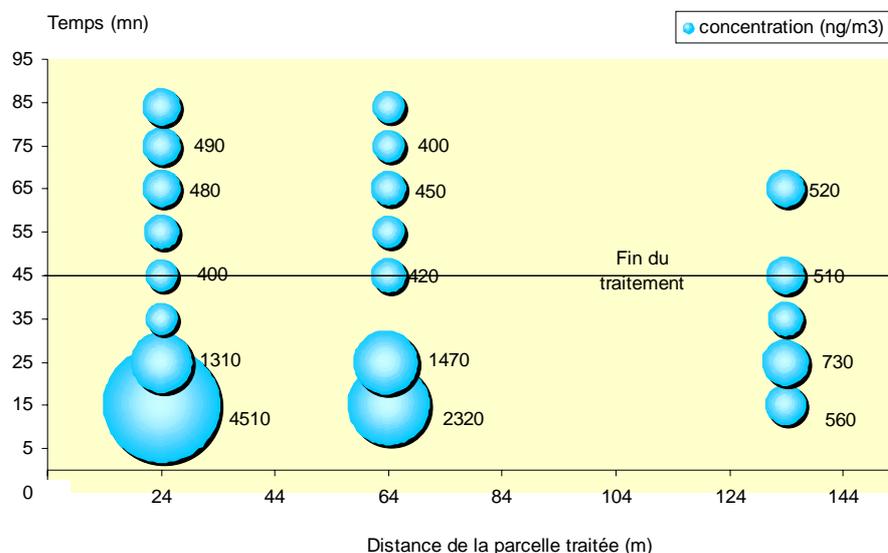
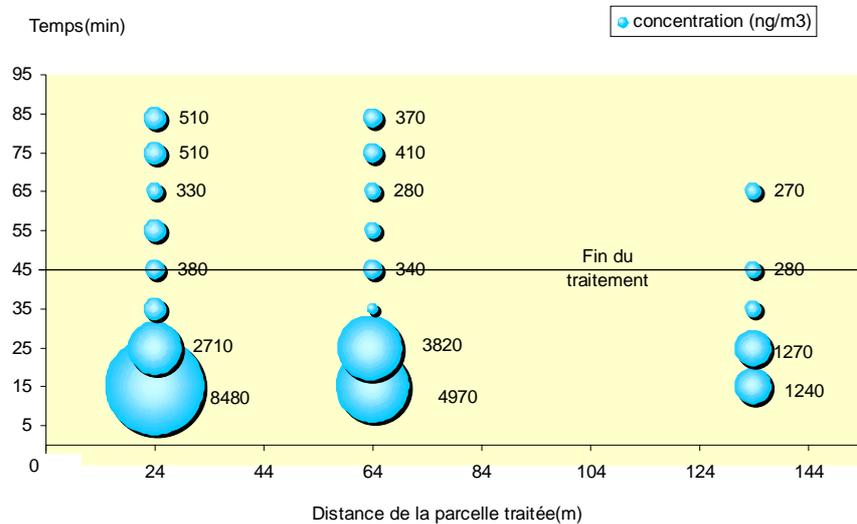


Figure 4 : Campagne « Dérive » 2001, concentrations atmosphériques en alachlore à proximité de la zone d'application.



Discussion générale

La première définition de la dérive utilisée dans ce travail, à savoir la quantité de pesticide(s) qui n'atteint pas la cible, n'offre qu'une information très partielle. Pour les deux campagnes de cette étude, les pertes par dérive sont évaluées à 45% pour l'atrazine et de 38 à 82% de la dose théorique pour l'alachlore. Entre les deux campagnes de mesures, les valeurs pour l'atrazine sont comparables. Celles pour l'alachlore sont très significativement différentes.

Pour la campagne de 2001, les pertes à l'application calculées à partir de l'écart observé entre la dose théorique et la dose mesurées au sol (et plante) apparaissent plus importantes pour l'alachlore que pour l'atrazine, le contraire est observé en 2002. L'utilisation d'un solvant organique (acétate d'éthyle) sur les filtres servant à collecter les dépôts en 2001 a probablement conduit à sous-estimer les quantités réellement déposées. Les valeurs obtenues en 2002 sont plus cohérentes (le solvant sur les filtres a été remplacé par de l'eau). Elles sont du même ordre de grandeur pour l'atrazine et pour l'alachlore. Ceci peut vraisemblablement s'expliquer par l'utilisation d'une forme encapsulée de l'alachlore, qui limite les pertes lors de l'application. Les valeurs de dérive élevées qui ont été observées pour les deux expérimentations peuvent s'expliquer par les conditions climatiques exceptionnelles lors de l'application, un vent moyen, une température élevée et une humidité relative faible. Il faut signaler la forte variabilité pour les dépôts sur la cible qui a été observée, elle est vraisemblablement liée à l'instabilité de la rampe et à la variabilité de la vitesse de progression du tracteur.

Il paraît important d'observer l'évolution du rapport des concentrations en alachlore/atrazine dans le nuage de dérive (Figure 7). Sur les deux premières séries de mesure cette valeur est proche de 2, valeur voisine du ratio des taux de traitement théorique (2,4) des

deux substances. Il évolue ensuite avec le temps pour atteindre 1 à 20 m de la parcelle, 0,8 à 64m et 0,5 à 140m à partir de la fin de l'application. Ceci traduit une évolution différenciée de la forme physique des deux substances dans le nuage. La forte volatilité de l'alachlore conduit au passage de l'état dissous dans la gouttelette à la phase vapeur plus rapide que pour l'atrazine. Cet enrichissement relatif de la gouttelette en atrazine est confirmé par les concentrations au sol résultant de leurs dépôts sous le vent de la parcelle (Figure 5 et Figure 6). Les ratios des concentrations surfaciques alachlore/atrazine sont souvent proche de 1, voire inférieurs pour les valeurs les plus faibles.

On observe une stabilisation au cours des 45 min qui suivent le traitement des concentrations à proximité de la parcelle alors que, par définition, la dérive devrait rapidement s'estomper après la fin de la pulvérisation. L'explication la plus vraisemblable est que la parcelle se comporte comme une source ponctuelle d'émission. Les concentrations observées résultent de la dérive mais aussi des départs par volatilisation depuis le sol ou les plantes déjà traitées. Ces deux phénomènes se complètent : c'est pourquoi, après la chute des concentrations, nous observons un phénomène de stabilisation.

Dans la première partie du traitement (25 premières minutes), il existe une dérive importante puis au fur et à mesure de l'éloignement du pulvérisateur, le nuage de dérive se dilue rapidement dans l'espace. Cependant, au fur et à mesure que le traitement avance, la surface d'émission augmente et la participation de la volatilisation aux concentrations également. Lors d'une expérience conduite l'année précédente dans les mêmes conditions, Briand *et al.* (2003) ont déterminé des flux de volatilisation pour l'atrazine et l'alachlore, respectivement de l'ordre de $0.5 \text{ ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et $5 \text{ ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ le jour de l'application d'où la nécessité de prendre en compte ce phénomène.

Pour la première fois, à partir du tube +35 min les concentrations d'atrazine dépassent celles d'alachlore. Les concentrations en atrazine semblent stables et voisines pour les 3 points (à 20, 64 ou 140 mètres de la parcelle). Dans le cas de l'alachlore, ces concentrations diminuent avec l'éloignement.

Figure 5 : Campagne “Dérive” 2001, dépôts d’atrazine à proximité de la zone d’application.

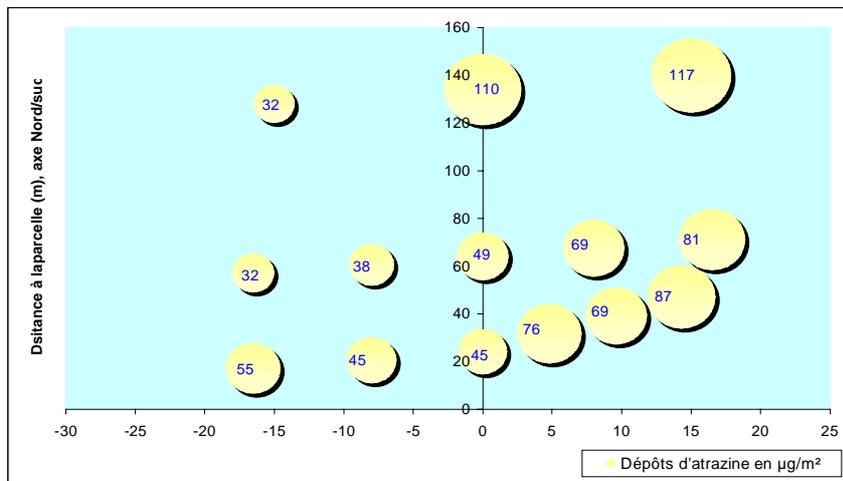


Figure 6 : Campagne “Dérive” 2001, dépôts d’alachlore à proximité de la zone d’application.

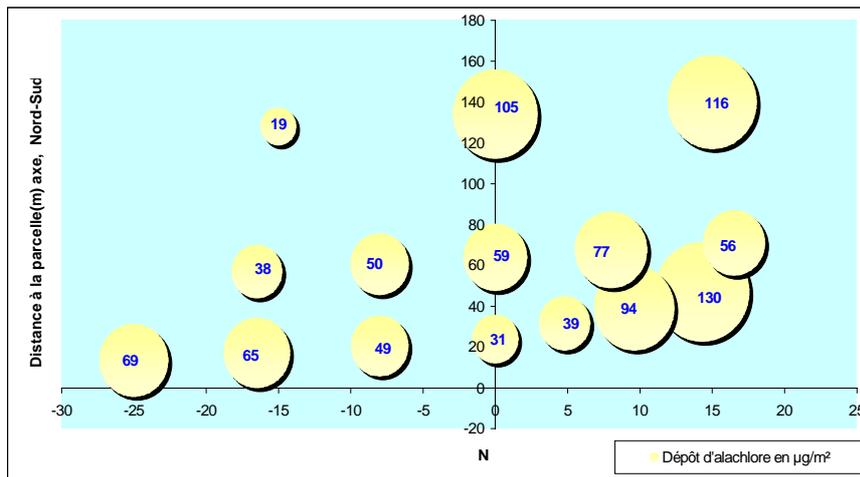
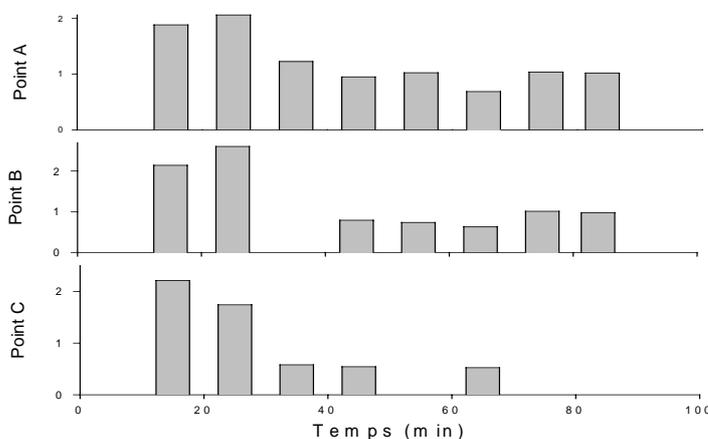


Figure 7 : Campagne “Dérive” 2001, évolution spatio-temporelle des ratios de concentrations [alachlore] / [atrazine]. Le point A est à 20 mètres de la parcelle, le point B à 64 m et le point C à 140 m respectivement.



Les deux méthodes proposées ici pour caractériser la dérive sous ses différentes acceptions permettent des observations complémentaires sur cette notion de dérive. La première, les quantités réellement déposées sur la cible permet de chiffrer l'importance du phénomène. Il faut toutefois être prudent pour l'interprétation de ces chiffres puisque les causes d'erreur sont nombreuses, volatilisation depuis les plaques de dépôts, photo-dégradation... mais le protocole reste néanmoins robuste.

Le suivi de l'évolution spatio-temporelle s'avère plus difficile à mettre en œuvre mais il permet de fournir de nombreuses informations sur le transport et le devenir des composés dans l'environnement. Cette approche doit également permettre de développer ou de caler les modèles de dispersion à courtes distances. Et elle peut fournir des éléments nécessaires pour caractériser l'exposition par la voie aérienne des populations vivant à proximité des zones d'application.

=> Ces expérimentations ont permis d'approcher la dérive sous deux aspects distincts et complémentaires. La détermination de la dose appliquée bien qu'elle nécessite encore d'être perfectionnée permet de quantifier le phénomène ; l'évolution spatio-temporelle du nuage a permis quant à elle d'apprécier le phénomène de dérive du point de vue de l'appréciation des niveaux de contamination en proximité de la zone d'application et d'identifier les phénomènes associés qui permettent de comprendre le phénomène (dépôts, dilutions, transformations) et devraient permettre de le modéliser ou de tester les modèles existants.

☞ Cette méthode a fait l'objet d'une proposition de publication dans Pesticide Management Science «Field experiments for the determination of pesticide spray-drift on arable crops » (2004).

a.2) En arboriculture :

Plusieurs campagnes de mesures ont été conduites entre 1999 et 2000 dans un verger de pommes et poires situés à quelques kilomètres de Rennes (Domagné, Ille et Vilaine). Elles ont permis de tester les différents systèmes de prélèvements.

Les concentrations qui ont pu être mises en évidence sont souvent faibles (quelques dizaines de ng.m^{-3}) et les composés sont principalement détectés sous forme particulaire. C'est le système de prélèvement moyen débit de type Explorer® qui semble donc le plus adapté à ce type de mesures.

Ces observations sont vraisemblablement liées au type de pulvérisateur, très différent de ce qui est utilisé en grandes cultures. La taille des gouttelettes produites est beaucoup plus importante, jusqu'à plusieurs dixièmes de millimètres de diamètre et projetées sur les arbres à l'aide d'un ventilateur qui favorise la pénétration du spray dans la canopée des arbres.

Une campagne complémentaire conduite en 2001, après le passage du verger en système d'agriculture raisonnée, nous a permis d'observer une réduction des concentrations en pesticides dans l'atmosphère et notamment une réduction très significative des pesticides sous forme particulaire. La mise en place de bandes enherbées entre les différentes haies de fruitiers aurait permis de réduire la mise en suspension de poussières contaminées par les passages fréquents des engins agricoles.

Il faut toutefois noter qu'en conditions agronomiques réelles d'applications arboricoles, il est difficile de distinguer les dépôts liés à la dérive des dépôts de post-application. En effet, il faut en général, 2 à 3 jours pour traiter l'intégralité du domaine (60 ha). C'est la raison pour laquelle nous ne détaillons pas les résultats obtenus.

β) Volatilisation

Nous abordons ici les observations obtenues en terme de flux de volatilisation. Des mesures ont été réalisées en conditions semi-contrôlées (avec des tunnels de ventilation) pour la trifluraline et en condition au champ (à l'échelle de la parcelle) pour la trifluraline (expérimentation PG 2002) et pour l'atrazine et l'alachlore (Expérimentations PR2000 et PR 2001).

- Conditions semi-contrôlées (tunnels de ventilation)

La faisabilité de la mesure de flux de volatilisation à l'aide de tunnels de ventilation a été testée lors d'une première campagne de terrain en 1999. Une adaptation du système existant à la problématique des pesticides a été réalisée en remplaçant le dispositif de mesure de la teneur en ammoniac par les cartouches mentionnées précédemment. Une seconde expérience (TG2000) a été réalisée, avec les objectifs suivants (1) estimer la répétabilité de la mesure de flux de volatilisation avec le système de tunnel de ventilation et (2) estimer les pertes totales par volatilisation (sur 8 jours) tout en réalisant un suivi temporel du flux. La volatilisation a été suivie dans 3 tunnels avec traitement identique (1,2 kg/ha, condition de sol humide, pas d'incorporation) pendant 8 jours, avec des durées de prélèvement variables. Le débit de l'air dans un des tunnels, ainsi que les températures de l'air, de la surface du sol et à 5 cm de profondeur et l'humidité relative de l'air ont été mesurées pendant toute la durée de l'expérience, dans chaque tunnel. L'humidité volumique du sol a été mesurée dans un tunnel. Un effort particulier a porté sur l'estimation de la dose de pesticides réellement appliquée à l'aide de filtres déposés à la surface du sol placés de part et d'autre des tunnels pendant l'application. Nous avons également évalué l'incertitude de mesure relative à chaque étape du calcul du flux de volatilisation. Cette incertitude est estimée à 25 % pour le flux. Le suivi de la volatilisation a pu être fait pendant les huit jours. En général, les trois tunnels ont répondu dans le même sens et dans les mêmes proportions (voir les coefficients de variation dans le tableau ci-dessus) en ce qui concerne les flux de volatilisation et la quantité de pesticide résiduel en surface du sol en fin d'expérience. Ainsi, la répétabilité de l'estimation du flux de volatilisation avec le système de tunnel de ventilation est tout à fait satisfaisante. L'incertitude de 25 % lors de l'estimation du flux indiquée précédemment pourrait par ailleurs être significativement réduite par la mesure du débit d'air dans chaque tunnel. Cette mesure est prévue dans les prochaines expérimentations. Par ailleurs, les trois tunnels ont aussi répondu de la même manière à la perturbation importante de l'humidité du sol engendrée par une forte pluie survenu en fin d'expérience (jour 184). Cela nous permet d'être relativement satisfaits quant à la sensibilité du système face à la variation d'un des paramètres-clés gouvernant la volatilisation.

Une troisième expérimentation, conduite en 2001 (TG2001), a porté sur l'étude de l'effet de l'humidité de la surface du sol sur la volatilisation de la trifluraline. La volatilisation a été suivie dans 3 tunnels avec traitement identique. Pour obtenir des contenus en eau du sol initiaux différents dans les trois tunnels, nous avons arrosé le sol avant l'expérience à 7h40 TU avec 15L dans un tunnel 1 (Traitement 1) et 5 L dans le second tunnel (Traitement 2). Par ailleurs, nous avons suivi le même protocole expérimental qu'en 2000, avec pour détecteur pour l'analyse des échantillons un détecteur à capture d'électrons. Concernant la différenciation en humidité pondérale du sol entre les différents tunnels, nous avons constaté que cette différenciation était nette entre le Traitement 3 et les deux autres traitements surtout en surface et ce, tout au long de la période que cela soit en terme d'humidité volumique ou pondérale (d'autant plus marquée en surface). Par contre, entre T1 et T2, l'humidité

volumique est différenciée juste après l'application, puis cela s'estompe en fin d'expérimentation.

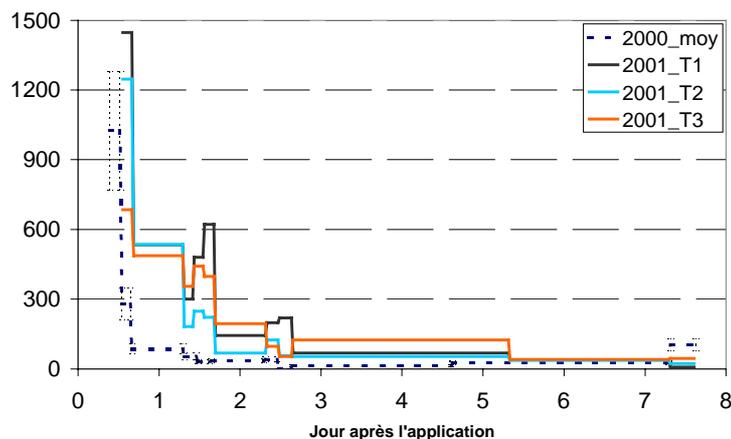


Figure 8 : Flux de volatilisation de la trifluraline observés (TG2001) dans 3 tunnels différenciés par le contenu en eau du sol initial et comparaison avec la moyenne des flux observés lors de l'expérimentation précédente (TG2000)

En terme de flux de volatilisation, on note un effet du contenu en eau du sol sur la dynamique du flux, la volatilisation étant moins intense depuis le sol sec que depuis les sols humides après l'application, puis plus intense ensuite (Figure 8). Ce comportement peut s'expliquer par un effet couplé de l'humidité du sol et de la température (la température du sol s'élève d'autant plus que le sol est sec), hypothèse à tester par la modélisation.

☞ Ces expériences ont donné lieu à la rédaction d'une publication (Bedos et al., 2002c) et à une présentation pour une conférence au Danemark en août 2001 (Bedos et al., 2001).

=> L'ensemble de ces expérimentations a montré tout l'intérêt du système de tunnel de ventilation pour l'étude du processus de volatilisation de composé chimique et notamment des pesticides. De répétabilité et précision satisfaisante, ils ont permis de mettre en lumière l'effet des conditions environnementales sur la dynamique du flux de volatilisation et aussi d'en souligner la complexité.

- En condition au champ (à l'échelle de la parcelle) :

Le Tableau 5 résume les mesures réalisées lors des 3 campagnes à l'échelle de la parcelle. Il est à noter qu'une campagne préliminaire (non insérée dans le Tableau 5) a été menée en 2001 sur la volatilisation de la trifluraline avec pour objectif de (a) évaluer l'ordre de grandeur des flux de volatilisation de la trifluraline à l'échelle de la parcelle à partir de la méthode aérodynamique des gradients (b) dimensionner temporellement la campagne de mesure de septembre 2002 (c) tester des méthodes d'estimation de la dose appliquée (positionnement des filtres au sol) (d) faire un suivi du résidu en pesticide en surface et en profondeur du sol pour dimensionner la campagne 2002. Aucune incorporation n'avait été réalisée. Si les concentrations ont pu être quantifiées jusqu'à dix jours après l'application, des conditions de vent particulièrement faibles le jour de l'application et le jour suivant ne nous

ont pas permis de calculer des flux dans de bonnes conditions. Par contre, 10 jours après l'application, nous avons pu, dans des conditions météorologiques plus favorables, estimer un flux de l'ordre de 5 ng/m²/s. Des prélèvements de sol réguliers jusqu'à 45 jours après l'application nous ont permis de suivre la décroissance de la concentration en trifluraline en surface du sol, très rapide dans les jours qui suivent l'application puis plus lente dans les semaines suivantes. Accompagnée de résultats concernant la dose d'application et une première estimation de la dérive, cette expérimentation préliminaire nous a fourni un certain nombre de réponses en terme de dimensionnement de l'expérience 2002.

	PR2000	PR2001	PG2002
Lieu	Rennes	Rennes	Grignon
Date	5-9 juin 2000	30 mai – 3 juin 2001+ prélèvements 8 juin	31 août – 5 septembre 2002 + prélèvements le 12 septembre
Date (Jour Julien)	157 à 161	150 à 154 + 159	243 à 248 + 255
Cultures	maïs stade 3 feuilles	maïs stade 3 feuilles	sol nu avant semis colza
parcelle	10 ha	10 ha	5 ha
travaux culturaux	Néant	néant	incorporation 24h après l'application
Molécules	atrazine, alachlore	atrazine, alachlore	trifluraline
Dose d'application (kg/ha)	1 (atrazine) et 2.4 (alachlore)	1 (atrazine) et 2.4 (alachlore)	1.2
Méthodes de prélèvements et analyse	Tubes Tenax Désorption thermique Analyse en CPG/SM	Tubes Tenax Désorption thermique Analyse en CPG/SM	Tubes Tenax, Désorption thermique, CPG/SM & résine XAD-2, désorption par solvant, CPG/SM
Nombre de niveaux de prélèvements d'air	4	4	4 tubes Tenax 3 cartouches XAD-2
Durée des prélèvements d'air	4 heures le jour et 2 / nuit	4 heures le jour, puis nuit	entre 2 et 4h
Nombre de niveaux de mesures T et V	2 (à 0.5 et 1.5 m)	4	4
Méthodes de mesures de flux	gradients	gradients	gradients
Mesures complémentaires conditions pédoclimatiques	Bilan d'énergie : Rgl, RgR, Rn, Ra Températures du sol en surface et à 2 cm humidité du sol en surface et 0-10 cm	Bilan d'énergie : Rn, G, H Humidité pondérale 0-2 cm et 2-10 cm Températures du sol en surface et de 5 cm à 50 cm	Bilan d'énergie : Rn, G, H, λE Humidité pondérale 0-2, 4-6, 9-11, 19-21, 50 cm Densité apparente Températures du sol en surface et de 5 cm à 50 cm
Mesures complémentaires chimiques	contamination extérieure	dose d'application (filtres) contamination extérieure	dose d'application (filtres) contamination extérieure résidus dans le sol

Tableau 5 : Récapitulatif des protocoles expérimentaux des expérimentations de volatilisation menées au champ

1- Méthodes de mesures du flux de volatilisation

Le flux de volatilisation a été calculé pour toutes les expérimentations grâce à la méthode micro-météorologique classique des gradients, selon la relation suivante :

$$F_c(t) = -K_c \frac{\partial \bar{C}(z,t)}{\partial z} \quad \text{avec} \quad K_c = \frac{\kappa u^* Z}{\phi_c(Z/L)}$$

$\bar{C}(z,t)$ est la concentration en pesticide dans l'air mesuré à l'altitude z et à l'instant t , κ est la constante de von Kármán (sans dimension, $\kappa=0.41$), u^* la vitesse de frottement, Z la hauteur au dessus de la hauteur de déplacement et L la longueur de Monin-Obukhov. $\phi_c(Z/L)$ est la correction introduite pour prendre en compte les conditions de stabilité atmosphérique. K_c est déterminé grâce aux profils verticaux de température de l'air et de vitesse de vent.

2- Résultats Atrazine et Alachlore (PR 2001 et PR2002):

a- Conditions pédoclimatiques en 2000 et 2001 :

On peut noter que les derniers jours de mesures de la volatilisation ont été précédés chaque année d'un **épisode pluvieux**, faible en 2000 (0.5 mm le 6 juin à 17h et 2 mm le 9 juin entre 5 et 12h) et significatif en 2001 (5mm le 6 juin ; 39 mm la nuit –du 7 au 8 juin- et 5 mm le 8 juin vers 12h) .

Lors des deux expérimentations, l'**humidité pondérale du sol** a été suivie. Les conditions en 2001 ont été globalement plus sèches qu'en 2000 (avant les épisodes pluvieux). L'humidité du sol en surface varie en 2000 entre 5 et 10 % jusqu'au 8 juin avant une réhumidification à partir du 08 pour atteindre environ 17 % le 9 juin (en liaison avec la pluie) alors qu'en 2001 elle évolue autour de 3 % jusqu'au 3 juin avant une réhumidification le dernier jour (8 juin) pour atteindre 19%. Entre –5 et 0 cm, elle est comprise en 2000 entre 18 et 23 % tout au long de l'expérience et entre –10 et -2 cm , elle varie en 2001 entre 11 et 21 %.

Concernant **la température en surface du sol**, en 2000 elle augmente du 5 juin au 8 juin compris en passant d'un maximum à 22 ° le 5 à un maximum à 43 °C le 8, avant de diminuer le 9 juin 2001. En 2001, le jour de l'application la température maximale en surface du sol dépasse les 45°C pour se situer les 4 jours suivant entre 36 et 40 °C. Elle diminue à 22°C le dernier jour de prélèvement (le 8 juin). La température de l'air à 1.6 m suit la même évolution.

b- Intensité et Evolution diurne :

De manière générale, les concentrations en atrazine et en alachlore sont légèrement inférieures en 2001 aux concentrations mesurées en 2000 (sauf le jour de l'application). La vitesse du vent est légèrement supérieure en 2001 par rapport aux conditions observées en 2000. Les concentrations en atrazine sont comprises entre 0.3 et 150 ng/m³ en 2000 et entre 10 et 243 ng/m³ en 2001. En alachlore, elles sont comprises en 2000 et 2001 entre 8 et 4600 ng/m³ et entre 10 et 1120 ng/m³ respectivement.

Pour les deux expérimentations, certains profils de concentrations présentent un des points dont le niveau de concentration ne permet pas d'obtenir un profil d'émission. L'interpolation peut dans certains cas donner des profils de dépôt, imposés par ce seul point, et ce, surtout en 2000 pour les deux composés et en 2001 pour l'atrazine, les profils pour l'alachlore en 2001 étant globalement meilleurs. Ainsi, pour éviter ce problème d'interpolation, nous avons imposé une concentration nulle à 20 mètres d'altitude après avoir réalisé un certain nombre de tests sur le niveau de concentrations nulle à imposer (5m, 10m, 25m, et 50m) en prêtant attention au nombre de profil estimés cohérents (à partir de l'écart type résiduel normalisé par les concentrations moyennes mesurées sur un profil donné- inférieur à 33%), à la valeur du flux cumulé et à l'observation d'un profil de concentration devenant négatif en altitude. Le niveau de 20m a été retenu, en liaison aussi avec le fetch estimé varier entre 100 et 200m selon la direction du vent. En 2000, une source d'incertitude est liée au fait que une seule pompe était utilisée pour les 4 tubes et qu'il n'y avait pas de suivi du débit en continu. Par ailleurs, le premier prélèvement présente une incertitude sur la durée du prélèvement.

Que cela soit lors de l'expérimentation en 2000 ou en 2001, **l'alachlore se volatilise plus que l'atrazine en valeur absolue** (Figure 9, attention, la dose d'application est théoriquement double pour l'alachlore mais en pratique voir § *Dérive*), avec un ordre de

grandeur semblable pour chacune des molécules entre 2000 et 2001 (même si les concentrations sont différentes) sauf ponctuellement, notamment le jour de l'application. En effet, le jour de l'application en 2001, un maximum de flux de volatilisation a été observé pour l'atrazine, non expliqué à l'heure actuelle (profil de concentration cohérent). En 2000, le flux de volatilisation de l'alachlore augmente le 9 juin avec un profil de concentration cohérent, suggérant ainsi un effet de la pluie survenue en matinée. En 2001, le flux de volatilisation a pu être calculé jusqu'à 10 jours après l'application, avec des niveaux de volatilisation ce jour-là de l'ordre de quelques $\text{ng/m}^2/\text{s}$ pour l'atrazine et $15 \text{ ng/m}^2/\text{s}$ pour l'alachlore. Il est difficile d'analyser un éventuel effet du fort épisode pluvieux qui a précédé ces prélèvements car nous n'avons pas de mesures de volatilisation les jours précédents. Nous pouvons observer une forte augmentation du flux en alachlore le 3 juin, cette augmentation est *a priori* liée à une concentration élevée en alachlore à 20 cm du sol (1093 ng/m^3) par rapport au niveau immédiatement au dessus (294 ng/m^3), produisant ainsi un profil de concentration très marqué.

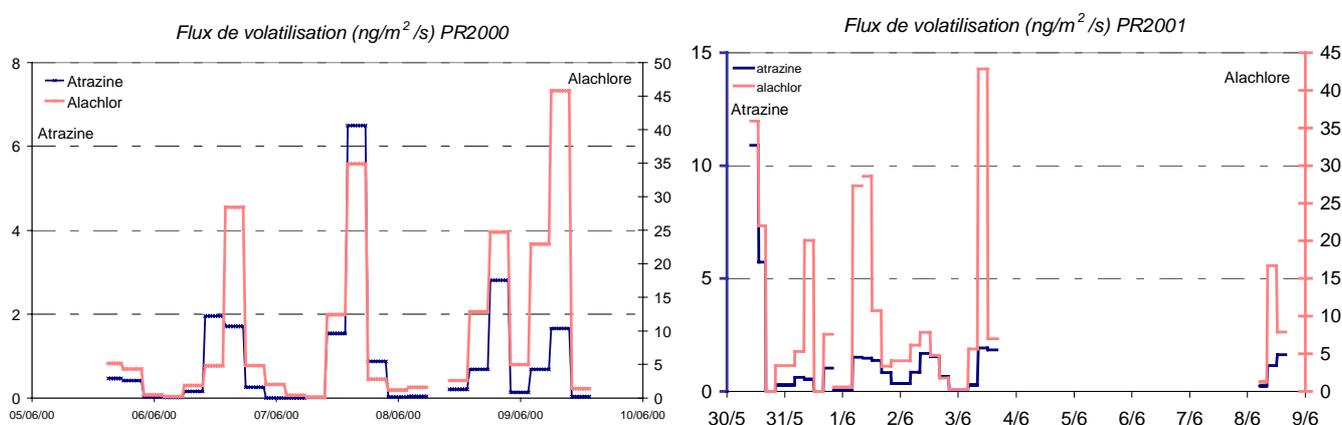


Figure 9 : Volatilisation de l'atrazine et de l'alachlore (Expérimentation PR2000 et PR2001) (Heure Locale en 2000 et TU en 2001)

Un cycle diurne se dessine avec un minimum de volatilisation la nuit et un maximum le jour pour les deux composés.

Heure d'occurrence du pic de volatilisation :

Il est délicat d'identifier précisément l'heure d'occurrence du pic de volatilisation étant donné que la période de prélèvement des pesticides est de 4 heures et que de plus, ces périodes ne sont pas centrées sur le midi solaire (4h-8h ; 8h-12h ; 12h-16h ; 16h-20h ; 20h-4h en heure TU). Par contre, le fait d'imposer un niveau de concentration nulle à un niveau donné (ici 20 m) ne modifie pas l'heure d'occurrence du pic (en tout cas pour l'alachlore). Le fait de forcer une concentration nulle en altitude peut modifier ponctuellement la valeur absolue du flux.

Il semblerait cependant que, pour les deux composés, le pic de volatilisation ait lieu en début d'après midi en 2000 et plutôt en fin de matinée en 2001 (sauf le 9 juin 2000 où le pic survient le matin entre 6 et 10h locales). Pour l'atrazine, cette observation est plus délicate au vu de la faible intensité des flux. Cette évolution peut être mise en liaison avec l'évolution de la température de surface du sol, notamment en 2000. En 2000, elle peut aussi être mise en liaison avec l'évaporation (non mesurée en 2001). Cependant en 2001, le pic de volatilisation survient avant midi, et même si parfois la température de surface continue à augmenter, la

volatilisation n'augmente plus, comportement particulièrement flagrant le jour 154 pour l'alachlore et atrazine). Il est difficile de mettre en liaison l'évolution du flux avec l'humidité de surface car nous ne possédons pas assez de données.

- ⇒ Pour expliquer le décalage observé entre les deux expérimentations pour l'heure d'occurrence du maximum de volatilisation, nous pouvons suggérer un effet de l'état d'humidité du sol : *en condition d'humidité de sol non limitante (dont le niveau est flou à l'heure actuelle), le pic de volatilisation peut suivre un cycle diurne classique, sinon, le pic de volatilisation est décalé dans le temps (plus tôt dans la journée). Ensuite, la décroissance de l'humidité du sol semble intervenir.*
- ⇒ **Pour conclure, il faudrait un suivi du contenu en eau du sol en continu (sondes TDR ...)** et la mesure du flux de chaleur latente systématique.

≈ Ces travaux ont donné lieu à une communication orale au Danemark (Briand et al., 2001) et à une publication dans *Fresenius Environmental Bulletin* (Briand et al., 2003)

c) Pertes cumulées :

Les figures suivantes présentent les flux de volatilisation cumulés pour les deux expérimentations, en fonction du jour après l'application. L'ordre de grandeur des pertes par volatilisation est respecté pour chaque molécule entre les deux expérimentations, avec des pertes plus importantes pour l'alachlore que pour l'atrazine, ce qui est en accord avec leurs propriétés physico-chimiques (pour des doses d'application similaires).

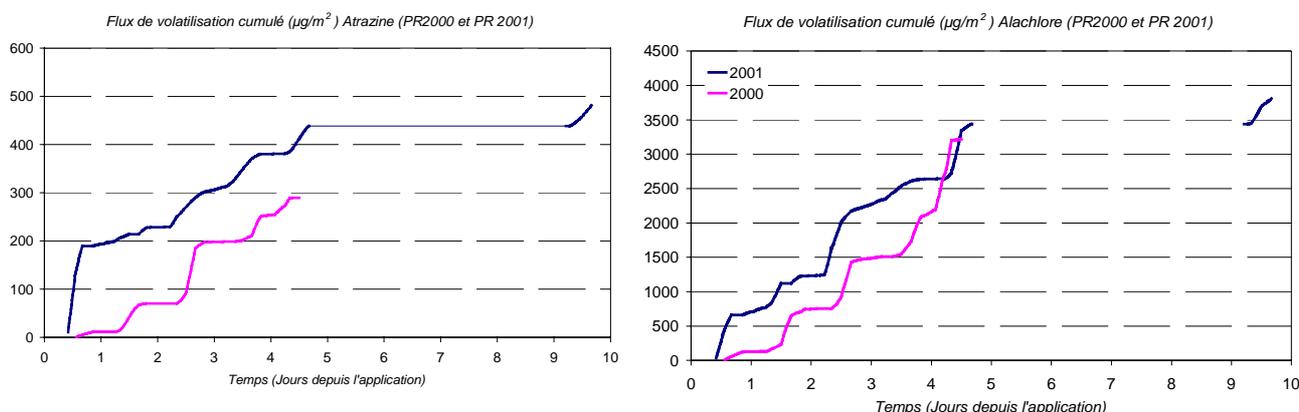


Figure 10 : Flux cumulés en atrazine (à gauche) et en alachlore (à droite) pour les deux expérimentations 2000 et 2001 (PR2000 et PR2001) (heure TU pour les deux expérimentations)

3- Résultats Trifluraline (PG 2002):

a) Conditions pédoclimatiques

Les cumuls journaliers (de 6h à 6h) de **pluie** montrent un épisode pluvieux intense avant l'expérimentation (les 26 et 27 août et de manière moindre le 28 août, avec respectivement 10,4 ; 11,2 et 0,2 mm de pluie cumulés sur la journée). Pendant l'expérimentation, il a plu faiblement les 3 et 4 septembre (jours 246 et 247) avec 2,4 et 0,2 mm de cumul de pluie respectivement. Entre les deux périodes de prélèvements pour les tubes STD, il a plu les 8, 9 et 11 septembre (jours 251, 252 et 254) avec 9,4 0,4 et 0,2 mm respectivement. Si, pendant la période expérimentale, nous nous intéressons aux données

horaires, nous pouvons noter qu'il a plu entre 18h et 21 h le 3 septembre (jour 246), ainsi qu'à 5h et 9h le 4 septembre (jour 247).

Les températures du sol ont été suivies pendant toute la durée de l'expérimentation (sauf pendant l'incorporation) à la surface, 5, 10, 20 et 50 cm de profondeur. La température à 50 cm a été en moyenne de 17 °C avec une très faible amplitude thermique diurne (autour de 1°C) et pas d'évolution significative entre le jour 243 et 251 et une légère baisse le jour 255 (J13). L'amplitude diurne s'amplifie lorsque l'on se rapproche de la surface, avec une amplitude maximum à la surface le 5 septembre (jour 248, J6) avec plus de 27 °C entre la nuit et le jour et une température maximale en surface mesurée à 36.9°C. La température minimale en surface reste proche de 10°C (+/-2.5 °C) sur les 7 jours de prélèvements.

L'humidité pondérale varie, pendant la période de prélèvement d'air, entre 0.04 (en surface) et 0.23 (à 10 cm), toutes profondeurs confondues. L'humidité à 20 et 50 cm a été relativement stable sur cette période à respectivement 0.21 et 0.15. Elle a fluctué autour de 0.2 à 10 cm. L'humidité à 1 cm a eu tendance à diminuer au cours du temps en passant de 0.19 le 30 août (jour 242) à 0.05 le 18 septembre (jour 261), avec une légère augmentation lors de la pluie du 3 septembre (jour 246). Tous les profils présentent la même allure : un maximum d'humidité entre 5 et 20 cm, entourée d'une humidité de surface variable mais généralement plus faible et une humidité stable à 50 cm mais plus faible aussi. De manière générale, la variabilité entre les 4 sous-parcelles est plus élevée en surface qu'en profondeur, ce qui est normal. Elle est en moyenne sur tous les échantillons de 10 %, allant de 2 à 36%.

NB : Discussion sur le mode de prélèvement en surface :

Afin de tenter de suivre l'évolution de l'humidité de surface, nous avons réalisé de types de prélèvements (a) à l'aide d'un anneau de 2 cm de hauteur (b) à l'aide d'une truelle (prélèvement approximatif de 1 cm). Ces derniers prélèvements ont été faits en 1 point et présentent donc une incertitude assez importante. Si nous comparons les résultats obtenus avec les deux types de prélèvements, nous pouvons trouver un relatif bon accord jusqu'au 3 septembre (jour 246), puis un point de désaccord ce jour là (jour 246) mais forte variabilité pour les prélèvements avec anneaux puis les mesures se rejoignent ensuite. L'évolution de l'humidité pondérale mesurée en un point avec un prélèvement à la truelle est cohérente avec la survenue des pluies.

⇒ l'humidité en surface montre un cycle diurne avec un pic le matin et une décroissance dans la journée.

b) Intensité et évolution diurne

Concernant l'évolution des concentrations dans l'air, la Figure 11 montre un profil de concentration selon la verticale toujours associé à un profil d'émission, quelque soit le mode de prélèvement, avec des concentrations décroissantes avec l'altitude. Une décroissance est observée le jour de l'application (facteur 10 entre le prélèvement du matin et du soir), suivie d'une forte chute après l'incorporation (de 6 µg/m³ environ à 20 cm le lendemain de l'application juste avant l'incorporation à 0.04 µg/m³ à 20 cm juste après l'incorporation - estimation à partir des prélèvements Tenax, non quantifiable en XAD-2). Les concentrations sont toujours quantifiables 13 jours après l'application (jour 255), avec un niveau similaire à celui observé les jours précédents et présentent après l'incorporation un cycle diurne (maximum le matin, et parfois, après une décroissance des concentrations dans la journée, une augmentation pour le dernier prélèvement du soir - légère le 2 septembre (jour 245) et

marquée le lendemain). Les prélèvements ne sont pas centrés en général sur le midi solaire et sont variables.

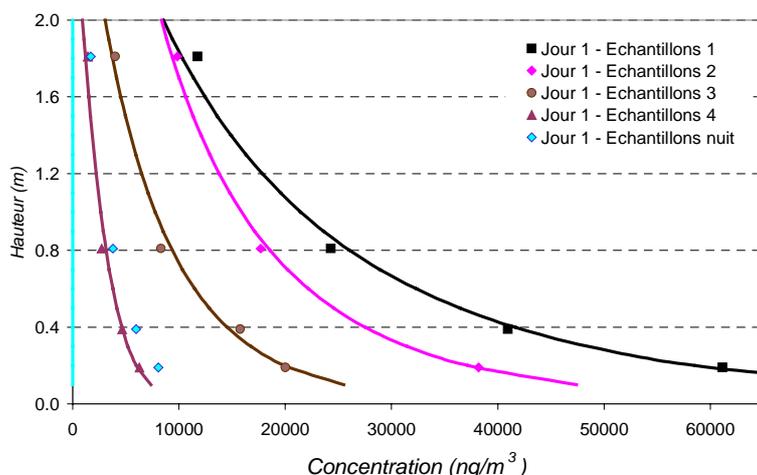


Figure 11 : Profils de concentrations de la trifluraline au dessus de la parcelle (PG 2002)

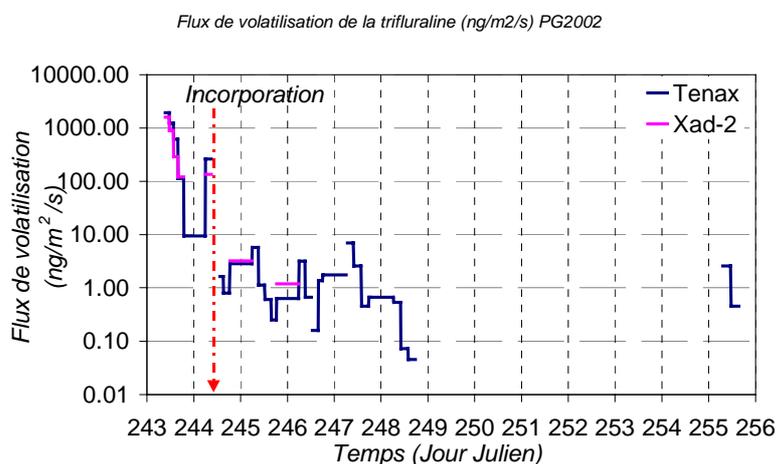


Figure 12 : Flux de volatilisation de la trifluraline PG2002.

Nous retrouvons sur les résultats de la Figure 12 des observations similaires à celles présentées à propos de l'évolution des concentrations, à savoir une décroissance des flux le jour de l'application, avec un maximum juste après l'application estimé à environ 1900 ng/m²/s et 1600 ng/m²/s avec les analyses en désorption thermique et par extraction par solvant respectivement, qui décroît pour le dernier prélèvement de la journée jusqu'à 113 ng/m²/s et 120 ng/m²/s avec les analyses en désorption thermique et par extraction par solvant respectivement. Une forte chute du flux est observée après l'incorporation, puisque l'on passe de 260 ng/m²/s avant à environ à 2 ng/m²/s après l'incorporation (estimation à partir des prélèvements Tenax, non quantifiable en XAD-2) ; un flux toujours quantifiable 13 jours après l'application (Jour 255), avec un niveau similaire à celui observé les jours précédents, à savoir quelques ng/m²/s .

Ainsi que présenté par la Figure 12, un **cycle diurne** du flux est observé après l'incorporation, avec un **maximum toujours le matin**, et pour le 4 septembre (Jour 247) après une décroissance du flux dans la journée, une augmentation pour le dernier prélèvement du soir (associée à une augmentation significative des concentrations pour ce prélèvement).

Une recherche de corrélation avec la température de surface du sol, le contenu en eau du sol en surface et le flux de chaleur latente permet d'avancer les observations suivantes :

- la volatilisation augmente avec la température de surface le matin, puis la température de surface continue à augmenter mais la volatilisation est freinée
- un comportement similaire est observé avec le flux de chaleur latente
- la volatilisation semble passer par un maximum quand l'humidité de surface est maximale dans la journée puis est freinée quand l'humidité décroît. Cette observation doit cependant être pondérée en liaison avec l'incertitude des mesures d'humidité de surface

Avant l'incorporation, l'évolution du flux est conditionnée par le pic initial qui suit l'application.

En condition au champ, Cessna et al., (1995) ont étudié la volatilisation de la trifluraline incorporée au sol à 10 cm en même temps que l'application (avec une dose d'application de 0,69 kg/ha,) avec la méthode REA (relaxed eddy-accumulation). Le flux maximal observé est rencontré, comme nous l'avons aussi observé en 2002, lors de la première heure avec un flux de 175 ng/m²/s, il est suivi d'une décroissance (un jour plus tard, il est de 10 ng/m²/s) avec des concentrations comprises entre 2,5 µg/m³ et 0,088 µg/m³ deux jours plus tard. Pattey et al., (1995) ont étudié la volatilisation de la trifluraline non incorporée (avec une dose d'application de 1.15 kg/ha). Ils ont aussi observé un maximum juste après l'application (à 640 ng/m²/s), suivi d'une décroissance marquée et un cycle diurne, dont le maximum est aussi observé le matin (mis en liaison avec le flux de chaleur latente). L'humidité volumique du sol a été mesurée entre 0 et 5 cm : elle a évolué entre 27.8 et 33.3%.

Pertes cumulées

En terme de flux cumulé, 0.36 kg/ha ont été perdus après 6 jours avec 98% de ces pertes ayant lieu avant l'incorporation, ce qui représente 30% de la dose théorique et 41 % de la dose mesurée (avec les filtres au sol). Un problème expérimental survenu la nuit 1 a entraîné la perte des données micro-météorologiques sur cette période de prélèvement. Le flux de volatilisation pour la nuit 1 a été estimé à l'aide de l'inversion du modèle de dispersion FIDES (Loubet et al., 2001), à un flux de l'ordre de 30 ng/m²/s (Bedos et al., 2003). L'introduction des pertes associées à ce prélèvement au bilan cité ci-dessus modifie peu le résultat (0.37 au lieu de 0.36 kg/ha). Par ailleurs, les pertes calculées avant l'incorporation sont de 0.26 kg/ha (ce qui correspond à 0.3 kg/ha en comptabilisant les 17% non extraits de la résine) avec le prélèvement XAD-2 et 0.35 kg/ha avec le prélèvement Tenax.

4- Calcul en modélisation inverse :

Les jeux de données acquis lors de ces expérimentations nous ont permis de tester un autre mode de calcul des flux d'émission. Cette méthode est basée sur l'inversion d'un modèle de dispersion atmosphérique, FIDES, modèle développé au sein du laboratoire (Loubet et al., 2001). Il est basé sur une solution des équations de la convection-diffusion dans l'atmosphère et permet de calculer une concentration dans l'atmosphère en aval d'une source ligne connue pour des couverts de structures variées. À l'origine, il a été conçu pour l'étude de dépôt sec d'ammoniac à proximité des sources et validé par comparaison avec des modèles Lagrangien. Ce modèle peut être également utilisé en mode inverse pour estimer une source à partir de concentration à une hauteur choisie sur la source émettrice et des mesures micrométéorologiques standards. L'hypothèse est qu'on considère une source homogène de

longueur (direction perpendiculaire au vent) infinie et d'une largeur définie (direction parallèle au vent).

La **Figure 13(a)** présente les résultats (Panic, 2003) des flux d'émission estimés par la simulation et celles des flux mesurés pour les données expérimentales de Grignon (PG2002) avant l'incorporation. Les résultats pour l'atrazine et l'alachlore (PR2001) sont présentés **Figure 14** à la hauteur de mesure de 0.4m

Concernant la trifluraline, le modèle reproduit bien le flux d'émission dans le temps avec toutefois une sous-estimation du flux lors du premier prélèvement après l'application. Ceci peut s'expliquer du fait d'une non uniformité de la source au démarrage. La **Figure 13(b)** montre que les résultats de simulation sont globalement légèrement biaisé car le modèle sous-estime le flux d'émission. Néanmoins, la régression linéaire reste satisfaisante, et le coefficient de détermination de la droite de régression (R^2) est correct. Concernant l'atrazine et l'alachlore, les résultats sont globalement satisfaisants. On note cependant une large sous estimation du flux d'alachlore le jour 155, liée au fait que la forte intensité du flux mesuré par la méthode de gradient était essentiellement liée à un niveau de concentration élevé à 20 cm, niveau non pris en compte ici. Il est important de noter par ailleurs que FIDES étant conditionné par les données expérimentales de turbulence préalablement calculées avec la méthode des gradients, par conséquent, une incertitude expérimentale de ces données peut se répercuter sur les résultats de FIDES.

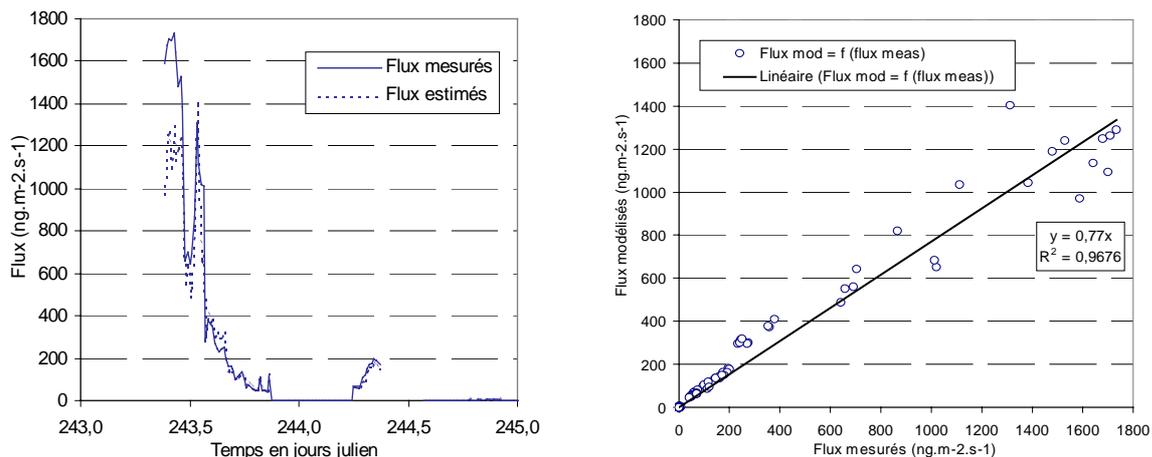


Figure 13 : (a) Comparaison entre les flux d'émission mesurés par la méthode des gradients et estimés par inversion de FIDES en fonction du temps à partir des mesures de concentrations à la hauteur de 0,4 m avec les données de la trifluraline (PG 2002). (b) Comparaison des flux modélisé et mesuré via une régression linéaire à partir des mesures de concentrations à la hauteur de 0,4 m (PG 2002).

⇒ Ces résultats constituent un premier test dans le cas des pesticides de la capacité de FIDES en mode inverse à calculer un flux de volatilisation. Ils montrent toute la pertinence de cette approche, où, moyennant la connaissance des conditions de turbulence locales et la concentration en pesticide à un niveau, le flux de volatilisation peut être calculé de manière tout à fait satisfaisante. La précision requise pour la concentration peut être moins élevée que pour la méthode des gradients (même si une bonne précision est importante), ce qui constitue un autre avantage de cette méthode.

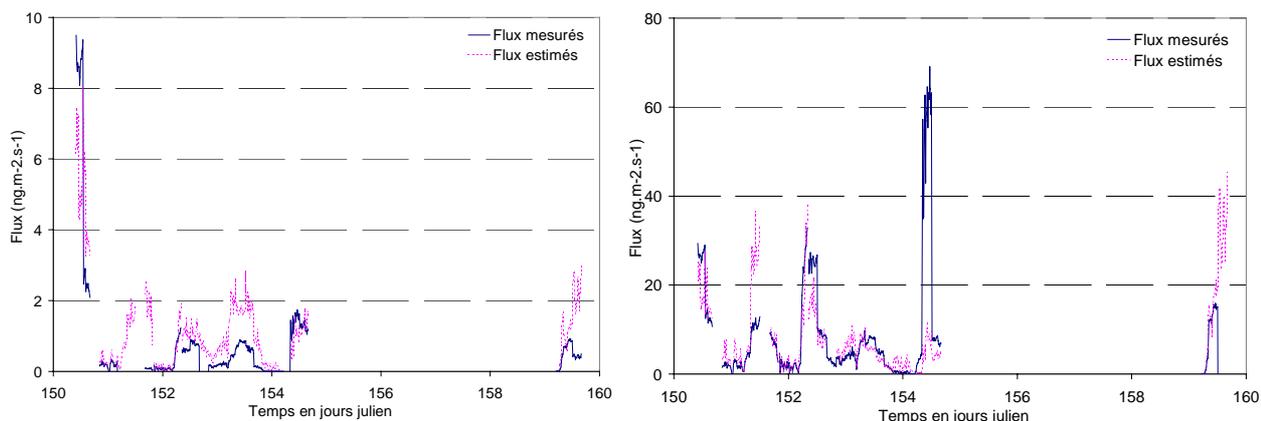


Figure 14 : Comparaison entre les flux d'émission mesurés par la méthode des gradients et estimés par inversion de FIDES en fonction du temps à partir des mesures de concentrations à la hauteur de 0,4 m avec (a) les données de l'atrazine (b) les données de l'alachlore (PR 2001)

5- Comparaison entre molécules :

Le Tableau 6 résume les résultats obtenus pour les trois molécules. Le composé présentant le plus fort potentiel de volatilisation est la trifluraline, conformément aux attentes (au vu de ses caractéristiques physico-chimiques). En terme de flux cumulé après 6 jours, 30% de la dose théorique et 41 % de la dose mesurée (avec les filtres au sol) ont été perdus par volatilisation, dont 98% de ces pertes ayant lieu avant l'incorporation. Les pertes pour l'alachlore sont de quelques % de la dose appliquée mesurée et encore plus faible pour l'atrazine (quelques 0.1 %), ce qui est en accord avec la littérature et la théorie.

	Atrazine		Alachlore		Trifluraline
	PR2000	PR2001	PR2000	PR2001	PG2002
Dose application théorique (kg/ha)	1	1	2.4	2.4	1.2
Dose application mesurée (g/ha)		550		440	880
pertes cumulées (g/ha)	2.9 (en 4 jours)	4,8 (en 5 jours + 1)	32 (en 4 jours)	38 (en 5 jours + 1)	358 (en 6 jours +1) (dont 350 avant l'incorporation)

Tableau 6 : Bilan des pertes par volatilisation mesurées pour les trois composés étudiés (PR2000, PR2001 et PG2002)

6- Contamination extérieure :

Pour chacune des trois expérimentations, des prélèvements d'air ont été réalisés en amont de la parcelle afin d'évaluer le niveau de contamination moyen de la masse d'air arrivant sur la parcelle. Elles peuvent notamment donner une indication d'un niveau de concentration à imposer à 20 m au lieu d'imposer un niveau de concentration nulle. Cependant, la variabilité de la direction du vent nécessiterait de changer la position du mât de prélèvement en temps réel, ce qui peut s'avérer compliqué.

Pour l'expérimentation à Grignon (PG2002), nous avons conduit une analyse de la pertinence du positionnement du mât de mesure de la contamination extérieure par rapport à la direction du vent. Pour la nuit du 3 au 4 septembre, le positionnement du mat n'a pas été pertinent : il est situé au Nord/ Nord-Est de la parcelle alors que le vent est passé en début de nuit à l'Ouest/ Sud ouest => **possible contamination par la parcelle**. De même, un changement ponctuel de la direction du vent la nuit suivante a pu contaminer le prélèvement extérieur. Cette analyse se confirme à la vue des concentrations observées hors parcelle qui sont, pour ces deux prélèvements, proches de celles observées sur la parcelle : pour la nuit du 3 au 4 septembre, la concentration sur la parcelle était de 233 ng/m³ à 1.8 m et hors parcelle de 285 ng/m³ ; pour la nuit suivante, la concentration sur la parcelle était de 52 ng/m³ à 1.8 m et hors parcelle de 59 ng/m³. Il n'est pas vraisemblable que de tels niveaux puissent correspondre à de la contamination de fond. Concernant le niveau de concentration observé pour les autres prélèvements, la trifluraline a été détectée dans tous les échantillons prélevés à des concentrations variables avec un maximum à 371 ng/m³ la première nuit (bien inférieure à la concentration mesurée à 1.8 m sur la parcelle qui était de 1715 ng/m³) et un minimum à 3ng/m³ le dernier jour (comparable à la concentration mesurée à 1.8 m sur la parcelle qui était aussi de 3 ng/m³ lors du prélèvement de l'après-midi. Il est important de noter que les concentrations observées hors de la parcelle de jour sont en général comprises entre les niveaux de concentrations observés de jour sur la parcelle le matin et l'après-midi.

Une analyse similaire peut être réalisée pour les expérimentations de Rennes (PR2000 et PR2001).

II 2 Mesures de concentration en milieu urbain et rural

Une campagne de prélèvement des phases atmosphériques gazeuse et particulaire a été conduite de la mi-mars à la mi-juin 2003, en milieu urbain à l'ENSP de Rennes. Le site de l'étude est placé sous les vents dominants et à proximité de zones où l'activité agricole est intensive (grandes cultures : céréales, maïs et arboriculture).



Figure 15 : *Dispositif de prélèvement d'air pour les mesures d'exposition*

Les données météorologiques, utilisées pour ce travail, ont été fournies par Météo France, pour la station de Rennes St Jacques située à quelques kilomètres. Les taux de particules atmosphériques en suspension (TSP) sont mesurées à quelques kilomètres du site d'étude (station de Laënnec) par Air Breizh (association pour la surveillance de la qualité de

l'air en Bretagne) Les phases gazeuse et particulaire ont été collectées simultanément et de façon hebdomadaire au moyen de deux préleveurs :

- Un PARTISOL (Ecomesure, France), délivrant des débits de l'ordre de 16,5 L/min.
- Un module d'échantillonnage d'air, fabriqué par la société Zambelli (Italie) et commercialisé en France par le groupe Leader (Le Havre, France), et constitué d'une pompe de type Explorer, permettant des débits plus élevés (40 à 70 L/min). Une cartouche comparable à celle du PARTISOL est reliée au module.

La température ainsi que le débit d'air moyens sont enregistrés pour chaque prélèvement.

Dans les deux cas, les systèmes sont munis d'une cartouche renfermant un filtre en fibre de quartz (diamètre 47mm, Millipore), destiné à retenir la phase particulaire, et d'un adsorbant solide, ici une mousse en polyuréthane (PUF, Ecomesure), afin de recueillir les composés sous forme gazeuse. Avant leur utilisation, les filtres sont calcinés à 550 °C pendant 4 h et les mousses sont nettoyées à l'ASE (Accelerated Solvent Extraction) avec du dichlorométhane (3 cycles successifs) selon le protocole utilisé pour l'extraction.

Six prélèvements ont pu être analysés entre le 9 avril et le 3 juin 2003. Vingt-sept composés ont pu être identifiés à des fréquences et des niveaux variables, les résultats sont présentés dans le tableau ci-contre. Les niveaux de concentration sont faibles et dans tous les cas inférieur à 1 ng.m⁻³.

L'atrazine et l'alachlore sont les deux composés les plus fréquemment rencontrés. A plusieurs reprises l'atrazine est accompagnée de ses formes désalkylées (déisopropyl- et dééthyl- atrazine). La période de l'étude coïncide avec les applications d'herbicides sur le maïs, ce qui explique la détection de ces deux composés et de la sulcotrione, qui sont aujourd'hui les trois matières actives les plus utilisées sur ce type de culture en Bretagne.

Différents fongicides du blé sont également mis en évidence à des concentrations et des fréquences significatives (epoxyconazole, cyproconazole, cyprodinyl) et qui correspondent au second traitement fongicide sur les céréales.

Nous pourrions retenir que la détection des pesticides en milieu urbain était fortement corrélée aux applications. Les concentrations mises en évidence sont très faibles, bien inférieures à celles que nous avons pu mesurer à proximité de notre parcelle d'étude en 2001 par exemple mais aussi que les concentrations mises en évidence lors des campagnes de mesures conduites par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air en France (Région Centre, Poitou-Charentes, Bretagne). Ces faibles concentrations peuvent s'expliquer par l'effet de dilution lié aux mouvements des masses d'air mais également à la dégradation chimique et photochimique des composés dans l'atmosphère.

Composés	P ₀ (mPa) à 25°C	Prélèvement du 9 au 16 avr.		Prélèvement du 18 au 23 avr.		Prélèvement du 7 au 13 mai		Prélèvement du 13 au 20 mai		Prélèvement du 20 au 27 mai		Prélèvement du
		C _{part} (ng/m ³)	C _{gaz} (ng/m ³)	C _{part} (ng/m ³)	C _{gaz} (ng/m ³)	C _{part} (ng/m ³)	C _{gaz} (ng/m ³)	C _{part} (ng/m ³)	C _{gaz} (ng/m ³)	C _{part} (ng/m ³)	C _{gaz} (ng/m ³)	C _{part} (ng/m ³)
Nicosulfuron	<8E-07	-	-	-	-	-	-	-	Traces	Traces	-	Traces
Azoxystrobine	1,10E-07	-	-	-	-	-	-	0,04	-	0,07	-	0,19
Diuron	1,10E-03	-	Traces	-	-	0,07	-	0,09	-	-	-	0,04
Simazine	2,94E-03	-	-	-	-	Traces	-	-	-	-	-	Traces
Oxadixyl	3,3E-03 (20°C)	-	-	-	-	-	-	0,05	Traces	-	-	-
Diflufenicanil	4,25E-03	-	-	Traces	-	-	-	-	-	Traces	-	-
Chlortoluron	5,00E-03	-	-	-	-	0,04	0,05	0,03	0,05	0,04	Traces	Traces
Sulcotrione	5,00E-03	-	-	-	-	-	Traces	0,07	-	0,11	-	0,08
Bromoxynil	6,3E-0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	Traces	0,04	0,03
Isoproturon	8,10E-03	0,15	-	0,43	-	-	-	-	-	-	-	-
Epoxiconazole	<1E-02 (20°C)	Traces	Traces	-	-	0,19	-	0,10	-	0,07	-	0,02
Hexaconazole	1,8E-02 (20°C)	-	Traces	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4 D	1,86E-02	-	-	-	-	Traces	-	-	-	Traces	-	-
2,4 MCPA	2,3E-02 (20°C)	-	-	-	-	Traces	-	-	-	-	-	-
Cyproconazole	3,46E-02 (20°C)	-	-	-	Traces	Traces	-	-	-	Traces	-	Traces
Atrazine	3,85E-02	-	Traces	0,20	-	0,14	0,11	0,10	0,51	0,30	0,11	0,38
DIA	-	-	Traces	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04
DEA	-	-	-	-	-	-	Traces	-	Traces	0,04	-	0,06
Chlorothalonil	7,60E-02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Oxadiazon	1,00E-01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bentazone	1,7E-01 (20°C)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Traces
Tétraconazole	1,80E-01	-	Traces	-	Traces	-	-	-	-	-	-	-
Mécoprop	3,1E-01 (20°C)	-	-	-	-	Traces	-	Traces	-	-	-	-
Cyprodinil	5,10E-01	-	-	0,36	-	-	-	-	-	-	-	-
Alachlore	2	0,25	-	0,41	Traces	0,10	0,35	0,09	0,45	0,11	0,37	-
Propachlor	10	-	Traces	-	Traces	-	-	-	-	-	-	-
Diméthénamide	36,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Traces	-

- Composés avec P₀ > 10⁻¹ mPa
- Composés avec P₀ < 10⁻³ mPa
- Composés avec des valeurs de P₀ intermédiaires

Tableau 7 : Concentrations en phase gazeuse et particulaire mesurées en milieu urbain au printemps 2003 (Rennes, 2003)

Une seconde campagne a été conduite entre le 20 avril et 20 juillet 2004 avec la collaboration de l'association de surveillance de la qualité de l'air en Bretagne (Air Breizh). Trois sites du milieu rural au milieu urbain ont été équipés d'un dispositif de prélèvement hebdomadaire et pour deux d'entre eux d'un système de prélèvement quotidien. Les trois sites éloignés de quelques kilomètres sous les vents NNO ont été choisis de manière à mettre en évidence les phénomènes de transport à l'échelle locale. Pour cela, nous avons retenu deux sites situés de part et d'autre du domaine de l'INRA du Rheu (environ 400 ha) sous les vents dominants, le premier permet d'évaluer les apports extérieurs, le second est situé directement sous l'influence des applications réalisées sur le domaine expérimental. Enfin le troisième est situé 7 km plus loin à l'Ecole Nationale de Santé Publique de Rennes (Voir Annexe II).

Afin de suivre le transport des pesticides à l'échelle locale, et afin de s'affranchir des effets de co-contaminations liées à des applications réalisées à l'extérieur du domaine de l'INRA, nous avons réalisé une application (17 juin 2004) de fongicides en dehors des périodes d'applications habituelles. Une parcelle de blé mature de 6,17 ha a été traitée avec du chlorothalonil (1125 g.ha-1) et de la fenpropidine (720 g.ha-1)

- Les prélèvements d'air hebdomadaire

La Figure 16 présente les valeurs de concentration dans l'air observées les semaines avant, pendant et après le traitement, ainsi que les vents dominants pour ces périodes. Seule la chlorothalonil a pu être détectée et quantifiée.

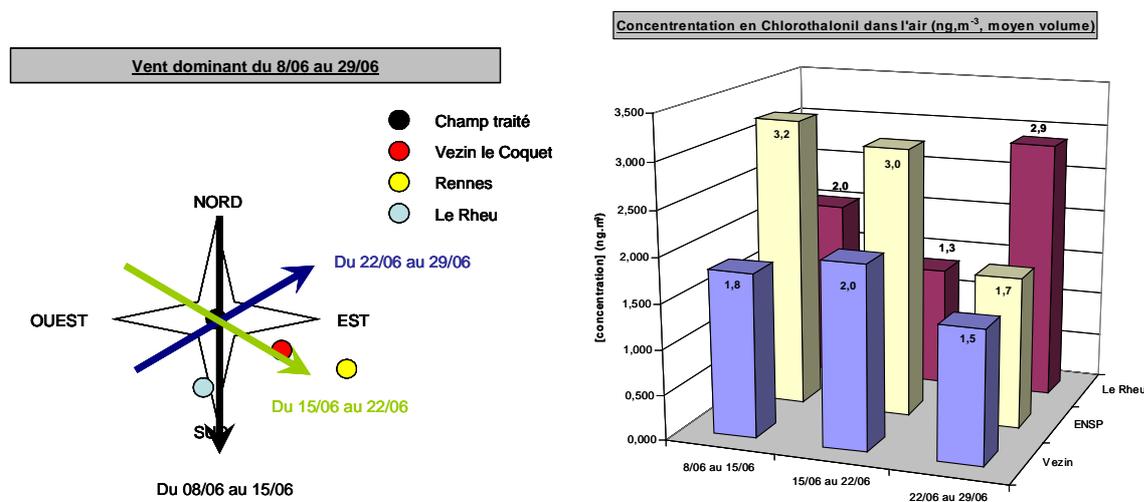


Figure 16 : Concentration en Chlorothalonil dans l'air, préleveur moyen volume (ng.m^{-3})

Nous constatons que les concentrations hebdomadaires sont faibles (quelques ng.m^{-3}) et stables pendant les trois semaines. Nous sommes donc bien hors des périodes d'application classiques. On remarque également que les concentrations observées à Vezin et au Rheu sont légèrement plus faibles qu'à Rennes.

- Les prélèvements d'air quotidien

La Figure 17 indique les concentrations observées la veille et pendant le traitement par l'intermédiaire du préleveur grand volume «Hi-Vol» validé lors d'une récente étude (Rousseau, 2003).

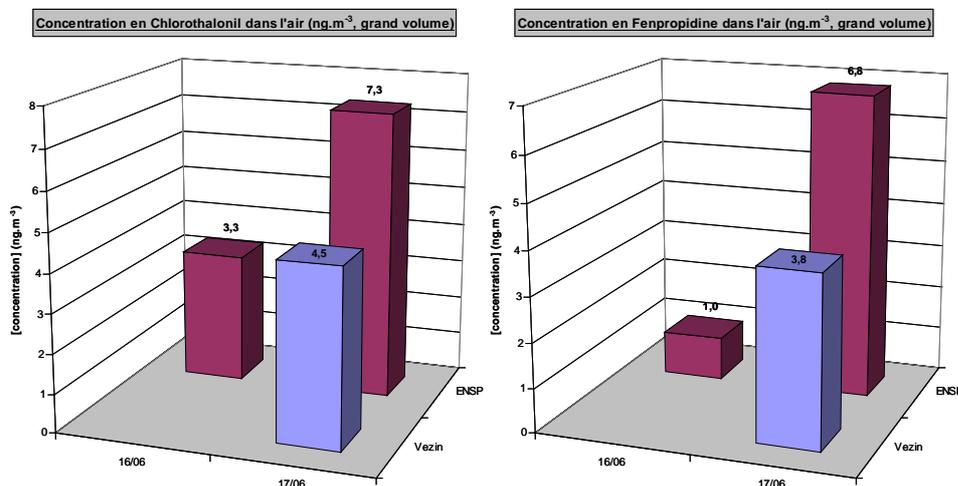


Figure 17 : Concentration en pesticides dans l'air, préleveur grand volume (ng.m⁻³)

Nous observons que les concentrations quotidiennes le jour du traitement sont 2 à 3 fois plus élevées que les concentrations hebdomadaires, et nous permettent de détecter la fenpropidine. Nous pouvons imputer ces observations à une «bouffée» de ces deux substances qui ont transporté le nuage de dérive directement depuis la parcelle jusqu'aux points de prélèvement. Par ailleurs, les concentrations de chlorothalonil et de fenpropidine sont proches mais légèrement en faveur de la fenpropidine, la plus volatile. Cette bouffée est vraisemblablement de courte durée car les concentrations quotidiennes sont trop faibles pour permettre une détection sur 7 jours. Les concentrations observées à Rennes, plus particulièrement pour les prélèvements quotidiens, sont supérieures à celle de Vezin.

En terme d'exposition humaine aux pesticides, il est important de noter qu'elle se caractérise par une multiplicité de voies. L'évaluation et la gestion des risques liés aux pesticides impliquent d'être en mesure de caractériser et de hiérarchiser les niveaux d'exposition des populations par ces différentes voies. La population générale subit une exposition essentiellement au travers de son alimentation et de son environnement. L'exposition par l'alimentation concerne certains aliments traités et l'eau à un moindre niveau, compte tenu des exigences de qualité de la réglementation. La voie aérienne est sans aucun doute la moins renseignée. Or, il faut souligner l'importance de l'air tant dans la dissémination que dans la contamination même des différents milieux par les produits phytosanitaires.

Quelques études françaises, conduites dans le cadre de ce programme notamment, ont permis de mieux renseigner les niveaux de contamination du compartiment aérien, tant par des mesures directes que par l'étude des niveaux de concentrations des pesticides dans les eaux de pluie. Ainsi, nous avons pu montrer que les concentrations observées à proximité des zones d'épandage pouvaient être élevées (jusqu'à plusieurs $\mu\text{g.m}^{-3}$) pendant l'application et

que l'intensité des départs dans les jours ou les semaines qui suivaient était corrélée à l'état du sol.

Les mesures réalisées en milieu urbain montrent que les pesticides sont présents à l'état de traces dans l'atmosphère des villes. Les concentrations observées sont faibles, souvent inférieures à 1 ng.m^{-3} . Elles présentent également une forte saisonnalité, c'est pendant les périodes d'applications que les concentrations sont les plus importantes. Mais c'est sans nul doute, les applicateurs, lors de la manipulation des produits qui sont les plus exposés. Les premières mesures réalisées sur un panel d'agriculteurs d'Ille et Vilaine, lors des traitements sur céréales et maïs ont permis de mettre en évidence des niveaux de contamination élevés lors des différentes phases du traitement : préparation, application et nettoyage du matériel. Les durées d'exposition et la contamination de l'air respiré ont été évaluées.

II 3 Modèle de volatilisation

II 3.1 Présentation générale

Le modèle a pour principal objectif de simuler des **flux de volatilisation de pesticides** depuis le sol après application. C'est un modèle 1D décrit le transfert à l'échelle de la parcelle entre deux compartiments distincts : le sol et l'atmosphère. Il peut prendre en compte les techniques culturales d'enfouissement des apports et d'irrigation.

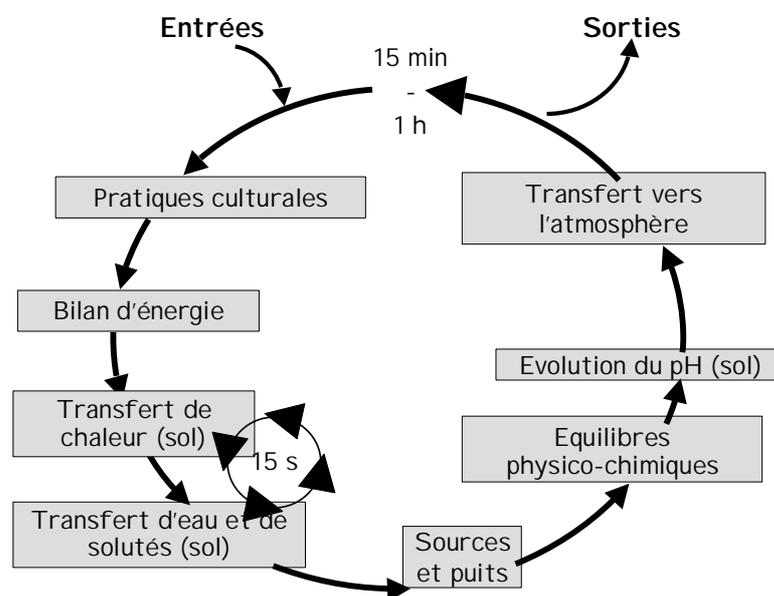


Figure 18 : Présentation schématique des modules de Volt'Air

Les processus suivants sont décrits de manière modulaire (voir) :

- transferts hydriques (équation de Darcy avec fonctions de pédotransferts Clapp et Hornberger (1978) sur 11 types de sol) et thermiques dans le sol (loi de Fourier)
- bilan d'énergie à la surface du sol (calcul de la température de surface du sol)

- transferts de solutés dans le sol (loi de Fick avec la paramétrisation de Millington-Quirk (Jury et al., 1983) pour la tortuosité)
- flux de volatilisation (schéma d'advection locale)
- équilibres physico-chimiques entre les différentes phases du sol (hypothèses d'équilibres instantanés et de solution diluée, résolution par itération pour l'azote et selon Jury et al. (1983) pour les pesticides)
- nitrification
- calcul du pH de la solution du sol

L'échelle spatiale est la **parcelle** et l'échelle temporelle est l'heure ou moins. Le modèle peut simuler la volatilisation sur plusieurs jours à plusieurs semaines avec un pas de temps infra horaire (voire de quelques secondes pour les processus de transferts dans le sol). Le compartiment sol est divisé en plusieurs couches définies par l'utilisateur. La première couche est la couche de surface depuis laquelle le composé se volatilise, d'épaisseur de l'ordre du cm modifiable. Les différentes équations du modèle sont résolues de manière explicite sur un schéma itératif. La première version de ce modèle avait été mise au point pour simuler la volatilisation d'ammoniac. Le détail des équations est accessible dans la publication de (Génermont et Cellier, 1997).

Le modèle présente les points forts suivants :

- (1) les données d'entrée sont constituées de variables facilement accessibles
- (2) il prend en compte la taille de la parcelle, et donc les différences de volatilisation entre des petites parcelles expérimentales (quelques m²) et des parcelles réelles (quelques ha).
- (3) l'application de plusieurs pesticides *simultanément* est possible

Il présente les points faibles suivants :

- (1) les données météorologiques doivent être connues à une échelle infra horaire à horaire par journée entière
- (2) il ne tient pas compte de la présence de plantes
- (3) les processus biologiques du sol sont considérés comme négligeables
- (4) le fetch est constant.

La structure globale est la suivante :

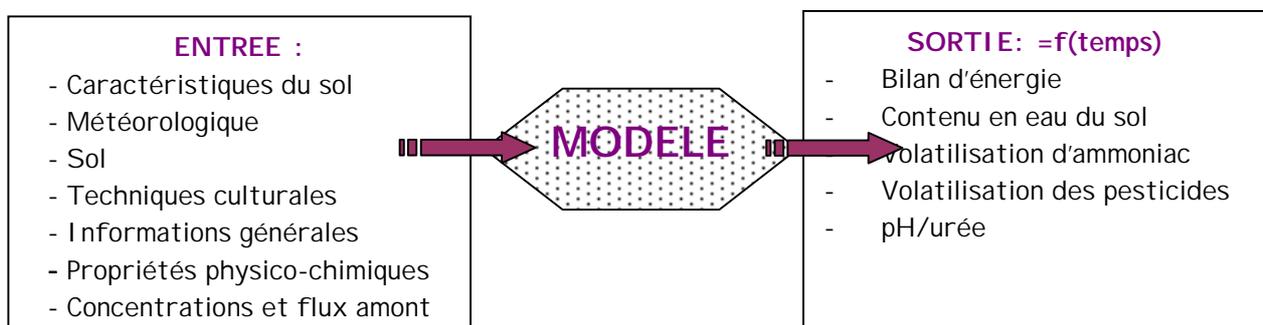


Figure 19 : Structure globale du modèle de volatilisation Volt'Air

II 3.2 Description du comportement des pesticides

La principale spécificité des pesticides réside dans la description des équilibres physico-chimiques, leur transfert dans le sol étant décrit de manière similaire au transfert des autres solutés.

Les équilibres sont décrits selon Jury et al. (1983) d'après la loi de conservation de la masse :

$$CT = \rho_b C_s + \theta C_L + \alpha C_g$$

où C_s , C_L , C_g , ρ_b , θ et α sont respectivement les concentrations en phase solide, liquide et gazeuse, la masse volumique apparente, les teneurs volumiques en eau et en air.

L'effet de la température est pris en compte en introduisant la variation de la constante de Henry avec la température selon la relation suivante (Asman, 2003):

$$K_h(T) = K_h(T_{ref}) * \frac{T_{ref}}{T} * e^{((\Delta H_v - \Delta H_d) * \frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}) * \frac{1}{R}}$$

K_h sans dimension et $R = 8.32 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

avec $\Delta H_v = 95\,000 \text{ J mol}^{-1}$ (moyenne de 15 pesticides – 58000 à 146000 J/mol)

et $\Delta H_d = 27\,000 \text{ J mol}^{-1}$ (moyenne de 11 pesticides – -17380 à 54350 J/mol).

La dégradation du pesticide dans le sol est décrite par une cinétique d'ordre 1 à partir de la connaissance de sa durée de demi-vie (DT50).

Par ailleurs, l'incorporation du pesticide au sol a été introduite.

Pour les transferts, les coefficients de diffusion dans l'eau et dans l'air sont pris identiques quelque soit le pesticide avec $4.97 \cdot 10^{-10}$ et $4.96 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ respectivement (Jury et al., 1983).

II 3.3 Description des scénarios de référence

Les jeux de données obtenus lors des expérimentations PR2001 (alachlore et atrazine) et PG2002 (trifluraline avec incorporation au sol 24 heures après l'application) ont fourni deux scénarios de références. Le tableau suivant résume les principales informations relatives à ces deux scénarios.

	PG2002	PR2001	
Période de simulation	Jour 243 à 250	jour 150 à 158	
Pas de temps	15 min	15 min	
Type de sol	4 (17.6 % argile, 75.7 % limon, 6% sable)	4 (15.5 % argile, 65 % limon, 19.5% sable)	
contenu en M.O	12.3 g/kg (0-10 cm)	16 g/kg	
Description du sol	5 couches (0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 m)	5 couches (0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 m)	
Conditions de sol	sol nu	couvert maïs stade 3 feuilles	
Incorporation	le Jour 244 (6 cm de profondeur)	non	
Mesures disponibles	flux de volatilisation, contenu en eau du sol, termes du bilan d'énergie, résidus en trifluraline dans le sol	flux de volatilisation, contenu en eau du sol, termes du bilan d'énergie (sauf évapotranspiration)	
Molécules	<i>Trifluraline</i>	<i>Atrazine</i>	<i>Alachlore</i>
dose d'application théorique (kg/ha)	1.2	1	2.4
dose d'application mesurée au sol (kg/ha)	0.88	0.55	0.44
Mw (g/mol)	336	216	270
Kh (sans dim)	1.2 e-03	1.2 e-07	1.3 e-06
Classe de Jury	I	III	III
Koc (m³/kg)	4.6	0.09	0.122
Kow	6.7 e4	562	1200
DT50 (jour)	15	43	22

Tableau 8 : Scénarios de référence issus des expérimentations PR2001 et PG2002 pour le modèle Volt'Air

α) Choix des caractéristiques physico-chimiques

Le tableau donné en Annexe III fournit la gamme de valeurs indiquées dans la littérature pour les principales caractéristiques physico-chimiques des molécules sélectionnées.

En entrée du modèle, sont requises les caractéristiques suivantes :

- la masse molaire (g/mol)
- la constante de Henry (sans dimension) à 25 °C
- les coefficients de partage K_{oc} (m³/kg) (utilisé) et K_{ow} (non utilisé dans la configuration actuelle)
- DT50 (jour)
- les coefficients de diffusion (m²/s)

Les coefficients de diffusion sont pris identiques quelque soit le pesticide et d'après les valeurs indiqués dans Jury et al. (1983).

Concernant la constante de Henry, le K_{oc} et la DT50, le tableau en Annexe III indique une gamme de variabilité non négligeable .

- *Constante de Henry* : de $6.19 \cdot 10^{-3}$ à $6.78 \cdot 10^{-3}$ à 25 °C (une valeur à $1.65 \cdot 10^{-3}$ sans indication de température) pour la trifluraline ; de $1.05 \cdot 10^{-7}$ à $2.5 \cdot 10^{-7}$ à 25 °C (une valeur à $1.19 \cdot 10^{-7}$ sans indication de température) pour l'atrazine ; de $8.48 \cdot 10^{-7}$ à $1.31 \cdot 10^{-6}$ à 25 °C (une valeur à $1.30 \cdot 10^{-6}$ sans indication de température) pour l'alachlore ;

Cette grandeur présente une large gamme de valeurs dans la littérature, cristallisant ainsi toute l'incertitude qui existe pour sa détermination. Elle nous est apparue comme la **grandeur privilégiée pour caler le modèle**. Les valeurs sélectionnées dans le Tableau 8 sont

celles obtenues après calage pour obtenir une bonne description du 1^{er} pic de volatilisation après l'application. Nous pouvons noter que ces valeurs sont globalement dans l'intervalle de valeurs indiqué dans la littérature.

- K_{oc} : une gamme de valeurs est aussi indiquée en Annexe III pour chaque molécule. Pour la trifluraline, nous avons choisi une valeur correspondant à des mesures réalisées sur des sols similaires (Mamy, 2004). Pour plus de précisions, voir § II3b

- $DT50$: De même pour les valeurs de $DT50$, nous avons choisi pour la trifluraline une valeur correspondant aux travaux de Mamy (2004) voir § II3b.

Pour chacun des deux scénarios, le modèle a été initialisé à partir des doses d'application mesurées et non théoriques.

β) Initialisation des conditions pédoclimatiques

Pour initialiser le modèle du point de vue des conditions pédoclimatiques, nous avons complété le jeu de données lorsqu'il était incomplet (jour 159 à Rennes). Pour le scénario de Rennes, nous avons calculé la densité apparente (non mesurée) à partir des prélèvements de 1L et de l'humidité pondérale entre 0-2 et 2-10 cm.

Nous pouvons noter que l'initialisation des conditions d'humidité de sol sont délicates quelque soit le scénario, car souvent, les prélèvements de sol ont été réalisés avant l'application. Or nous débutons les simulations avant, ce qui peut engendrer quelques incertitudes.

II 3.4 Résultats : scénarios de référence

α) variables pédoclimatiques

- Scénario Grignon 2002 (PG2002)

Avec un sol de type argile limoneuse tel qu'estimé à partir de l'analyse texturale du sol et avec une épaisseur de la couche de surface du sol de 1cm, la température de surface est bien reproduite (sauf le jour 245 et > 248 où elle est sous-estimée) et le rayonnement net est satisfaisant. Cependant, le flux de chaleur sensible est largement sous-estimé et le flux de chaleur latente est sous-estimé (sauf le jour 243). Le contenu en eau du sol en surface est sur-estimé et en profondeur sous-estimé.

En imposant une épaisseur de la première couche de sol à 0.3 cm, on observe une amélioration de l'ensemble des grandeurs (même pour la température de surface), le flux de chaleur sensible, et le flux de chaleur latente et le contenu en eau du sol en surface, mais nous observons encore quelques écarts.

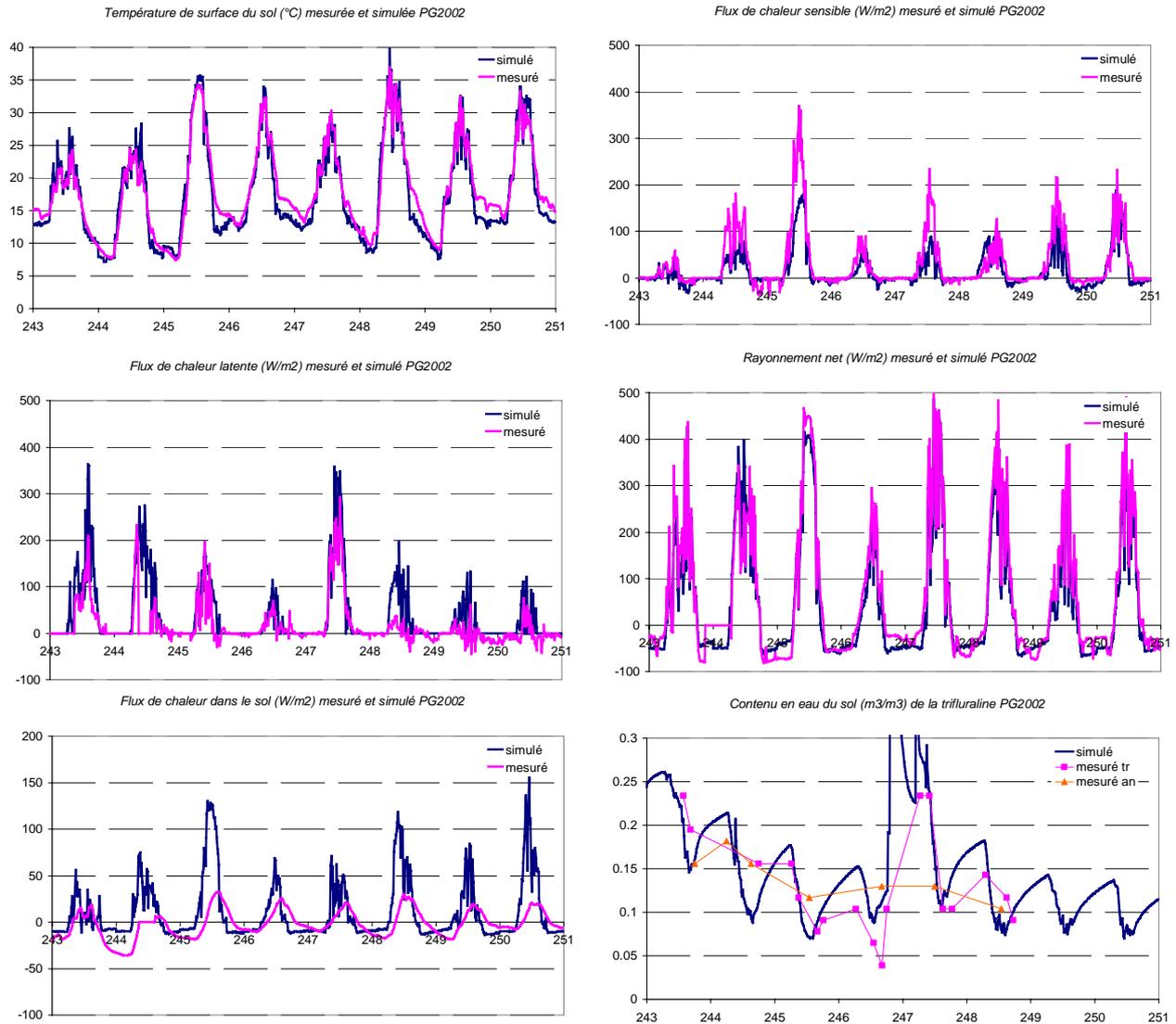


Figure 20 : Simulation et mesures des conditions pédo-climatiques (PG2002)

Deux travaux culturaux (passage d'un rouleau avant l'application, et incorporation avec le semis) ont été réalisés sur la parcelle. Ils peuvent éventuellement modifier les caractéristiques hydrauliques après l'incorporation. En effet, en introduisant les modifications suivantes par rapport aux valeurs initiales, les résultats des simulations sont plus en adéquation avec les observations (Figure 20):

- modification de la densité apparente dans la couche de surface en liaison avec (a) la présence d'une croûte de battance au moment de l'application (la densité apparente est alors évaluée à 1.6 – au lieu de 1.3- ce qui modifie la porosité du sol – 0.41 au lieu de 0.48) et (b) au moment de l'incorporation, opération qui aère le sol (densité apparente dans les couches d'incorporation de 1.1 au lieu de 1.3 ce qui modifie la porosité 0.59 au lieu de 0.48)
- modification de l'infiltrabilité dans la première couche de sol avant l'incorporation, en liaison avec la croûte de battance : 0.02 au lieu de 1
- modification de la conductivité hydraulique à saturation dans les couches incorporés

- Scénario Rennes 2001 (PR2001):

Les figures suivantes (Figure 21) présentent les résultats obtenus pour les conditions pédo-climatiques dans le cas du scénario de Rennes.

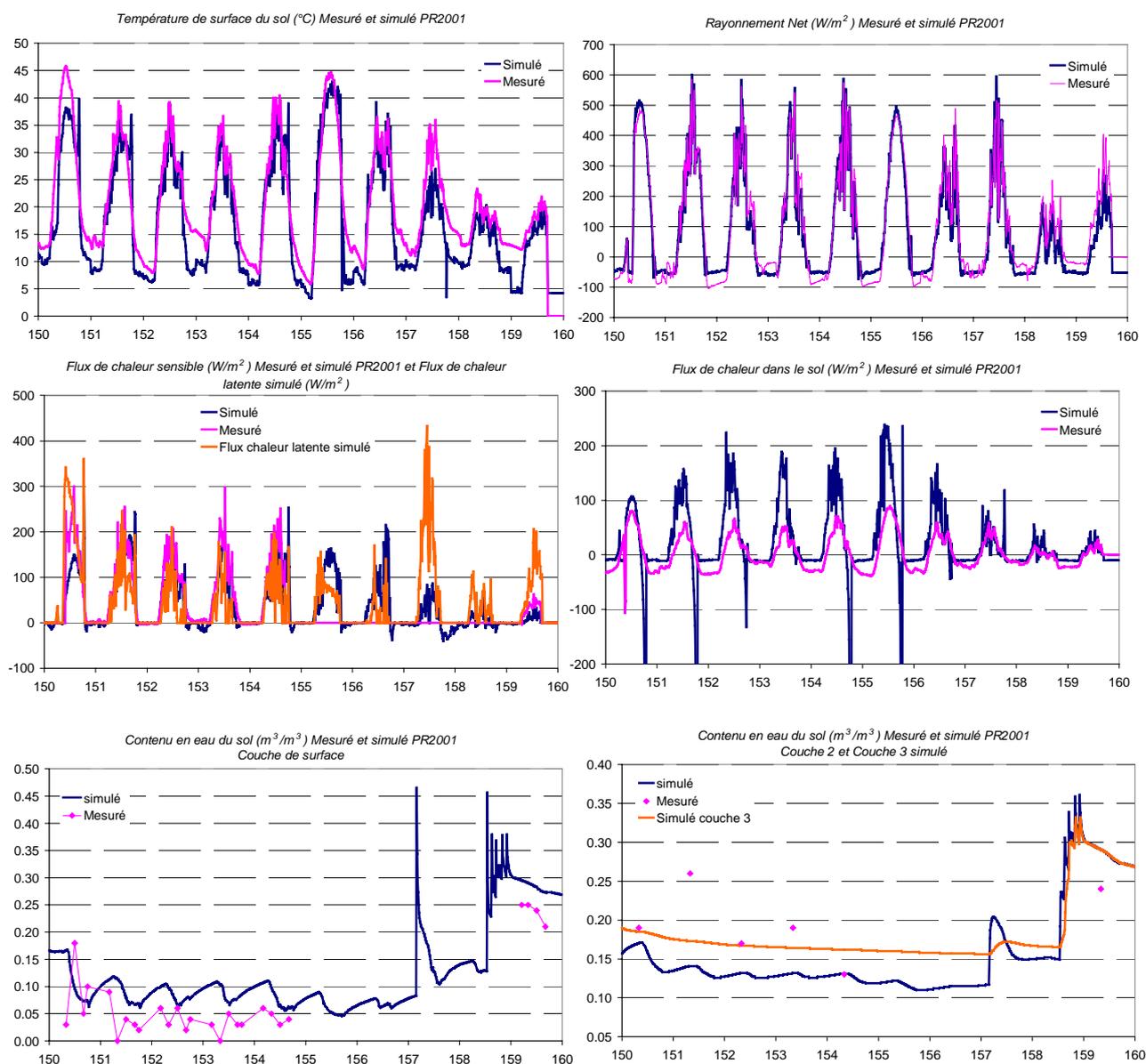


Figure 21 : Simulation et mesures des conditions pédo-climatiques (PR2001)

Nous pouvons constater que globalement, les variables pédo-climatiques sont correctement représentées par le modèle, si ce n'est le flux de chaleur dans le sol qui est surestimé, ainsi que le contenu en eau du sol en surface. Cependant, ces grandeurs présentent une incertitude expérimentale relativement significative.

β) Pesticides

Quelque soit le scénario considéré, nous avons vérifié que le **bilan de matière** en pesticides et pour le stock d'eau dans le sol était bien conservé.

Concernant **l'intensité et l'évolution du flux de volatilisation**, les résultats obtenus (Figure 22) pour le scénario de Rennes (PR2001) montrent que : le 1^{er} pic atrazine après l'application n'est pas reproduit par le modèle; les jours suivants, le flux est correctement simulé si ce ne sont les pics observés les jours 152 et 154 pour l'alachlore (cependant, nous avons émis des doutes sur l'augmentation de volatilisation mesuré le jour 154 essentiellement lié a un point, voir aussi § *Calcul en modélisation inverse*). Le flux est sous-estimé le dernier jour.

A Grignon, la Figure 23 montre que le pic initial de volatilisation est correctement décrit avec cependant une surestimation du flux l'après-midi du jour de l'application. La simulation de l'effet de l'incorporation est correcte avec une décroissance brutale de la volatilisation.

Les pertes totales pour l'atrazine et l'alachlore sont simulées de manière satisfaisantes, quoique légèrement sous-estimées. Il est à noter toutefois que ces simulations ont été réalisées avec les doses appliquées mesurées, qui s'avère peut-être sous-estimée (voir §II1). Le flux cumulé de trifluraline est quant à lui surestimé, essentiellement à cause de la surestimation du flux de volatilisation l'après-midi du jour de l'application.

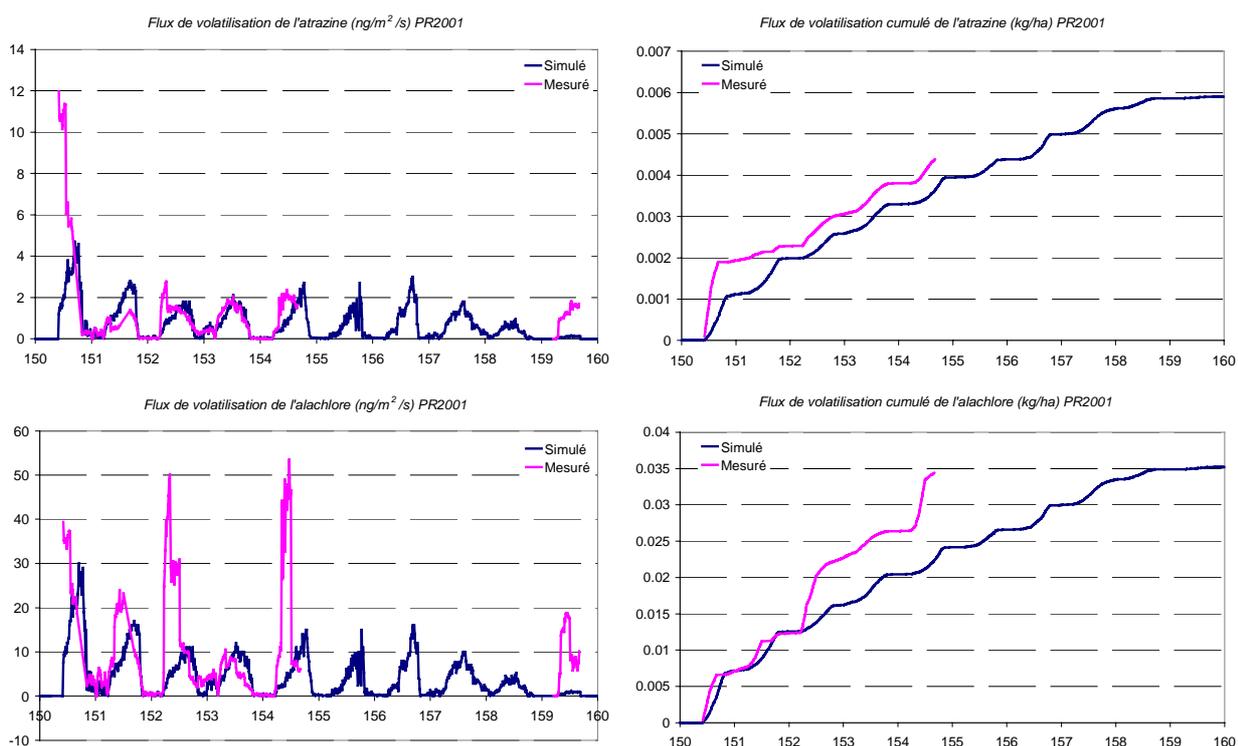


Figure 22 : Flux de volatilisation simulés et mesurés pour l'atrazine et l'alachlore (PR2001)

En terme de **cycle diurne**, le flux de volatilisation simulé de l'atrazine et de l'alachlore présente un cycle diurne avec un minimum la nuit et un maximum le jour avec cependant un décalage du maximum vers l'après-midi, suivant ainsi l'évolution de la constante de Henry avec la température. Dans le cas de l'application de la trifluraline, le pic initial suivant

l'application masque tout éventuel cycle avant l'incorporation. Après l'incorporation, un cycle diurne est simulé, avec un pic en milieu de journée.

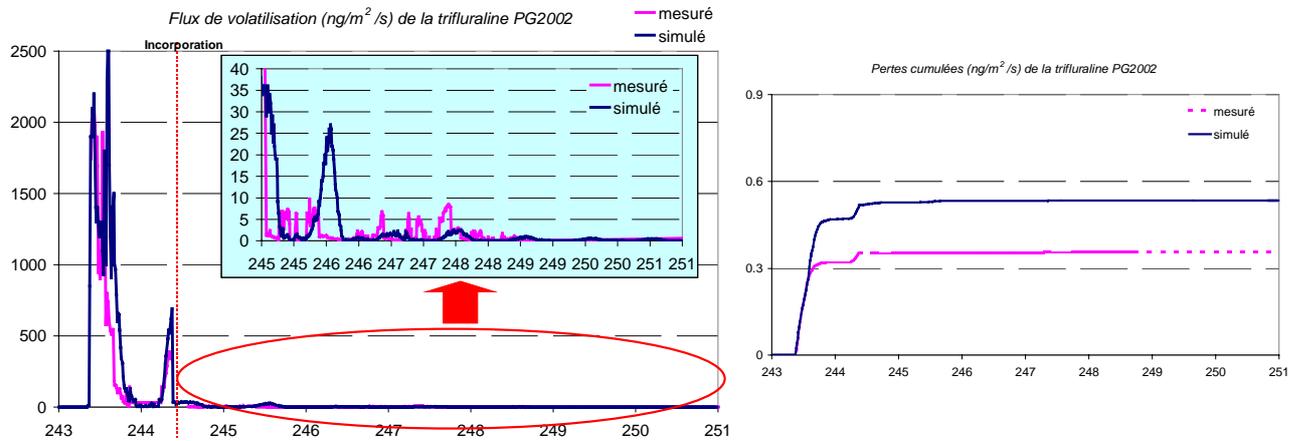


Figure 23 : Flux de volatilisation simulés et mesurés de la trifluraline (PG2002)

=> Nous observons globalement que le modèle reproduit de manière satisfaisante les conditions pédoclimatiques locales, l'ordre de grandeurs des flux de volatilisation pour trois molécules physico-chimiquement très différenciées dans deux conditions pédoclimatiques différentes. Il est capable de décrire le fort pic de volatilisation suivant l'application pour la trifluraline, un cycle diurne ainsi que l'effet de l'incorporation sur la volatilisation. A l'heure actuelle, ses limites portent sur sa difficulté à correctement représenter l'occurrence du pic de volatilisation dans la journée en liaison avec une dynamique du flux de volatilisation conditionnée essentiellement par la température du sol. Or, les scénarios ici utilisés ont présenté une caractéristique commune : des conditions relativement sèches, notamment en ce qui concerne la surface du sol. Nous atteignons ici un point critique dans tous les modèles actuels : comment représenter l'effet d'un assèchement du sol sur l'adsorption du pesticide, qui a souvent été observée comme favorisée par un assèchement du sol (ce qui réduit en contre partie sa disponibilité pour les transferts, et notamment pour la volatilisation). On atteint à ce stade les limites de validité d'application du calcul des équilibres chimiques explicités au paragraphe précédent. Cela constitue une hypothèse pouvant expliquer la surestimation de la volatilisation de la trifluraline l'après-midi de l'application. Des tests de simulation à partir du scénario fourni par l'expérimentation menées en 2001 sur les tunnels de ventilation montre toute la difficulté à différencier les flux dans chaque tunnel si l'on ne prend pas en compte l'effet de l'humidité du sol. Se pose aussi la question de savoir à quel moment débute l'adsorption (immédiatement après l'apport ou ultérieurement) ?

Les perspectives actuelles de développement du modèle porte donc sur l'insertion d'une paramétrisation de l'adsorption en fonction du contenu en eau. C'est un travail en cours. On peut noter toutefois qu'à l'heure actuelle, le modèle ne prend pas en compte la dégradation (photo-) en surface et qu'il considère la dégradation sur toutes les phases du sol sans distinction. Afin de lever des incertitudes d'interprétation, les jeux de données peuvent à l'avenir être améliorés en intégrant une analyse des produits dégradés et en coordonnant le suivi des conditions pédoclimatiques –contenu en du sol en continu, ...

Une des sorties du modèle porte sur les résidus en pesticides dans le sol. Une comparaison mesures/modèle peut être menée à Grignon, expérimentation durant laquelle un

suivi des résidus dans le sol a été fait (voir §II3a). Les premiers résultats montrent une bonne adéquation de l'évolution de la concentration en surface (0-2 cm) avant l'incorporation, avec peu de transfert en profondeur. Après l'incorporation, une étude plus fine est à poursuivre.

II 3.5 Résultats : tests complémentaires et tests de sensibilité

α) Intérêt de la simulation de la température de surface

Afin de mettre en lumière l'importance de la prise en compte de la température de surface du sol pour le calcul de la volatilisation, le modèle a été forcé par la température de l'air mesurée (grandeur parfois considérée dans des modèles sans bilan d'énergie). La Figure 24 indique sans ambiguïté que la prise en considération de la température de surface du sol permet de mieux reproduire les observations.

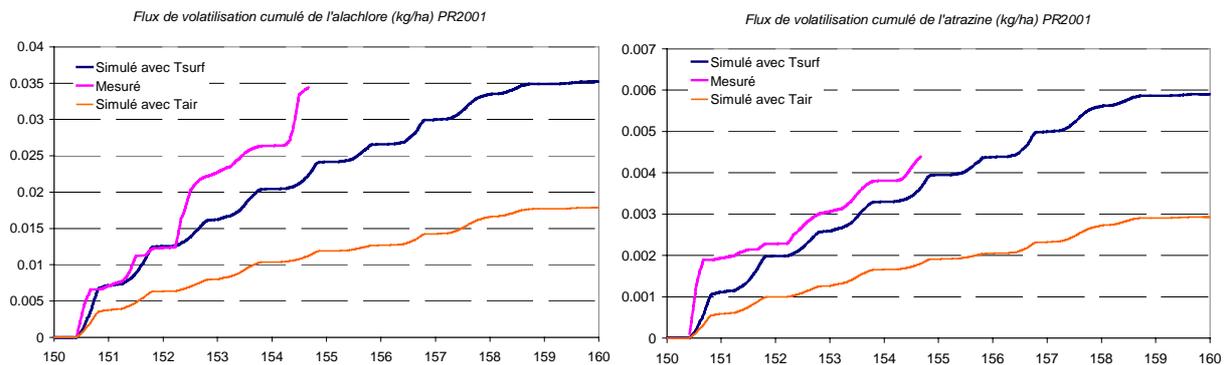


Figure 24 : Tests de l'effet de la température de surface sur la volatilisation de l'alachlore et de l'atrazine (PR2001)

β) Tests de sensibilité

Une analyse de sensibilité a porté essentiellement pour l'instant sur les caractéristiques physico-chimiques des molécules. Une des premières grandeurs à tester est la constante de Henry, reconnue comme gouvernant la volatilisation. Ainsi, nous avons sélectionné 7 valeurs comprise entre 1/10 et 10 fois la valeur nominale utilisée dans la simulation de référence, couvrant ainsi la gamme de variation observée et nous avons étudié l'impact sur le maximum de volatilisation ainsi que sur le flux cumulé et ce, pour chacune des trois molécules. Les résultats sont présentés Figure 25 pour la trifluraline et Figure 26 pour l'atrazine. Les résultats obtenus pour l'alachlore sont similaires à ceux obtenus pour l'atrazine et ne sont pas présentés ici.

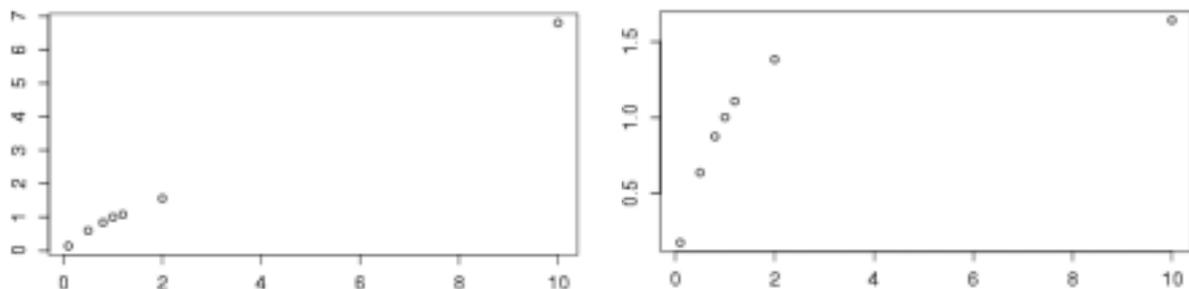


Figure 25 : Tests de sensibilité sur la constante de Henry K_h pour la trifluraline (scénario Grignon 2002) en fonction du facteur multiplicatif de la constante de Henry sélectionnée pour le scénario de référence (gauche) : flux maximum de volatilisation ($\text{ng}/\text{m}^2/\text{s}$) rapporté au

maximum de volatilisation obtenu pour la simulation de référence et (droite) pertes totales par volatilisation (kg/ha) rapportées aux pertes totales obtenues pour la simulation de référence.

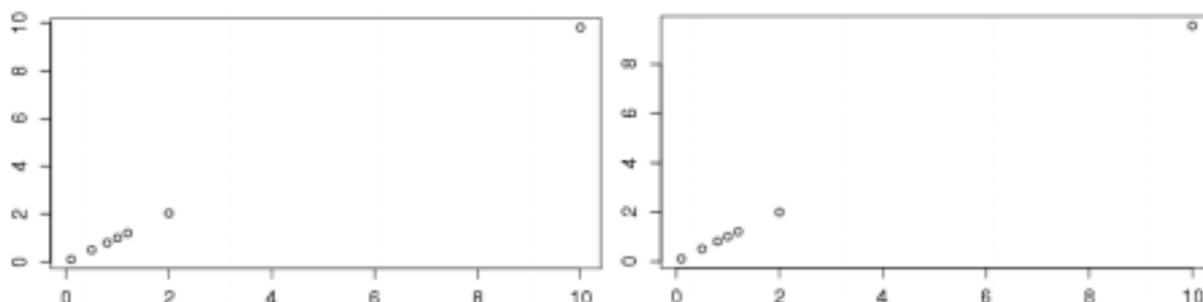


Figure 26 : Tests de sensibilité sur la constante de Henry K_h pour l'atrazine (scénario Rennes 2001) en fonction du facteur multiplicatif de la constante de Henry sélectionnée pour le scénario de référence (gauche) : flux maximum de volatilisation ($\text{ng}/\text{m}^2/\text{s}$) rapporté au maximum de volatilisation obtenu pour la simulation de référence et (droite) pertes totales par volatilisation (kg/ha) rapporté aux pertes totales obtenues pour la simulation de référence.

Ainsi, la réponse du modèle en terme de flux de volatilisation maximum ou cumulé varie selon le composé. Pour un composé peu volatil comme l'atrazine, qui présente un flux de volatilisation relativement stable dans le temps à l'échelle de la semaine, et le maximum et les pertes cumulés répondent linéairement avec l'évolution de la constante de Henry. On peut noter cependant qu'une augmentation d'un facteur 10 de K_h entraîne une augmentation du même ordre de grandeur du maximum du flux alors que les pertes totales subissent une augmentation moindre. On peut supposer à ce stade que les pertes totales intègrent l'ensemble du flux sur toute la période expérimentale, et qu'à cette échelle, la volatilisation n'est pas uniquement dépendante des caractéristiques physico-chimiques prises individuellement, mais aussi de l'ensemble des processus (transferts, ...). Pour un composé relativement volatil tel que la trifluraline, pour lequel le maximum de volatilisation a lieu essentiellement après l'application (comportement renforcé ici par l'incorporation), à partir d'une certaine valeur, tout le composé est perdu par volatilisation.

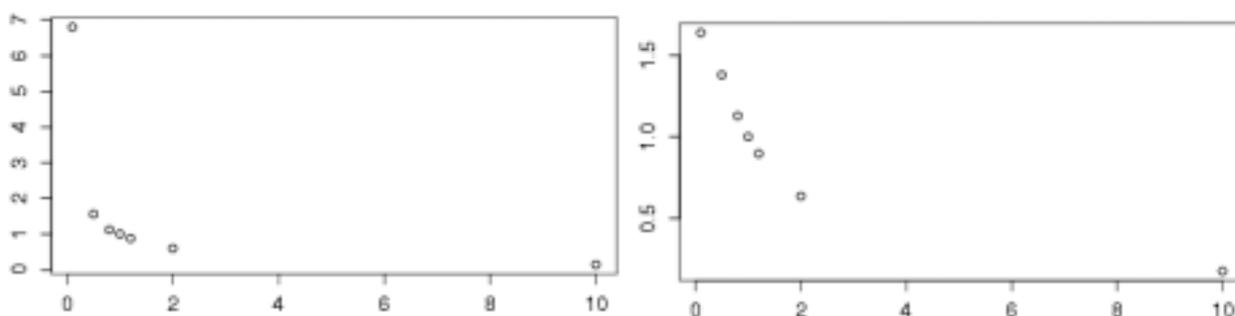


Figure 27 : Tests de sensibilité sur le coefficient de partage K_{oc} pour la trifluraline (scénario Grignon 2002) en fonction du facteur multiplicatif du coefficient de partage sélectionné pour le scénario de référence. (gauche) : flux maximum de volatilisation ($\text{ng}/\text{m}^2/\text{s}$) rapporté au maximum de volatilisation obtenu pour la simulation de référence et (droite) pertes totales par volatilisation (kg/ha) rapporté aux pertes totales obtenues pour la simulation de référence.

Un autre paramètre important pour la volatilisation est constitué par le coefficient d'adsorption du composé. Selon la méthode évoquée ci-dessus pour les tests sur la constante de Henry, nous avons obtenu les résultats présentés sur la

Figure 27 où l'on peut voir que le modèle simule un flux de volatilisation inversement proportionnel à K_{oc} (des résultats similaires ont été obtenus pour l'atrazine et l'alachlore). Etant donné que la constante de Henry K_h et le coefficient de partage K_{oc} interviennent au même titre dans le calcul des équilibres physico-chimique, leur sensibilité est du même ordre de grandeur.

Les tests réalisés sur les caractéristiques hydrauliques du sol ont indiqué une moindre sensibilité de la réponse du modèle à ces facteurs qu'aux caractéristiques physico-chimiques des composés.

II 4 Volatilisation et bilan environnemental

Depuis une dizaine d'années, l'outil « bilan environnemental » est appliqué aux problématiques agricoles, dans un but de diagnostic, et à terme, d'identification de pratiques plus respectueuses de l'environnement (Gosse, 1998). L'étape critique est constituée par l'estimation des flux de matière responsables des impacts environnementaux lors de la production au champ (Lambert, 1996). En effet, les processus à l'origine des pollutions, en particulier ceux qui conditionnent le devenir des pesticides, sont variables dans le temps comme dans l'espace, et fortement liés aux aléas climatiques. La prise en compte de la volatilisation dans le bilan environnemental des pratiques de désherbage chimique nous a amené à une démarche en deux étapes. Tout d'abord un suivi expérimental des flux de volatilisation en conditions de plein champ, en lien avec le devenir de la molécule appliquée dans le sol (*Partie §II3a*). Ces résultats ont ensuite servi d'appui à une modélisation de l'ensemble des flux mesurés, avec comme perspective d'utiliser le modèle ainsi testé pour extrapoler les résultats du champ à d'autres conditions pédo-climatiques.

En ce qui concerne la simulation du cycle des pesticides, il existe depuis une quinzaine d'années des modèles opérationnels, basés sur des formalismes standards, et généralement assez simples (Calvet, 1995). Le « pesticide root-zone model » (Mullins et al., 1992), développé par l'Environmental Protection Agency américaine, opère une synthèse typique des modèles actuellement utilisés à des fins d'évaluation des risques liés à l'utilisation des pesticides. La plupart des processus affectant le devenir des pesticides y sont représentés: la dégradation par la microflore du sol, les phénomènes de sorption, le transport vertical dans le sol, le transport horizontal par ruissellement et érosion superficielle, l'absorption par la culture, et la volatilisation. Il existe beaucoup d'autres modèles similaires, plus ou moins complexes ou exhaustifs, comme VARLEACH, PESTLA, PELMO, ou LEACHP, mais les tests comparatifs sur données expérimentales au champ ne permettent pas de les départager quant à la qualité de la description des données expérimentales et à leur capacité de prévision des comportements (Brown et al. 1996). Les modèles actuels butent sur les mêmes limitations au niveau de la dégradation, de la rétention, des transferts verticaux de l'eau et des pesticides en solution (sensibilité aux écoulements préférentiels), et au couplage entre transferts et transformations des pesticides (Calvet, 1995). La description de la volatilisation, quand elle est prise en compte comme dans PRZM3, est assez sommaire. Ce module n'a pas fait l'objet de tests au champ pour PRZM, à notre connaissance, et ce qui a justifié le travail de test de la *Partie §II3b*.

II 4.1 Expérimentation 2002

L'expérimentation (PG2002) a eu un double objectif :

1. quantifier les pertes par volatilisation lors d'une application de trifluraline sur sol nu en conditions réelles, avec incorporation du produit au sol (présenté au § II 1)
2. mettre en relation cette voie de dissipation avec les autres voies de devenir du pesticide dans l'environnement dans le cadre d'une étude de bilan environnemental de la trifluraline à l'échelle du cycle cultural.

Pour aborder ce second volet, nous allons présenter ci-après les observations concernant les résidus en pesticides dans le sol, le potentiel de dégradation et d'adsorption de la trifluraline.

Avant l'application (22 août), un prélèvement réalisé sur le profil 0-50 cm sur une placette a permis de détecter la trifluraline dans les échantillons analysés en MS à 0, 5 et 10 cm mais en dessous de la limite de quantification. A 20 cm, un niveau de concentration anormalement élevée a été trouvé ($0.24 \mu\text{g/g}$ de sol sec) probablement lié à un problème de contamination ou d'analyse. Par la suite, un certain nombre d'échantillons ont été analysés à la fois en MS et en ECD, montrant un bon accord.

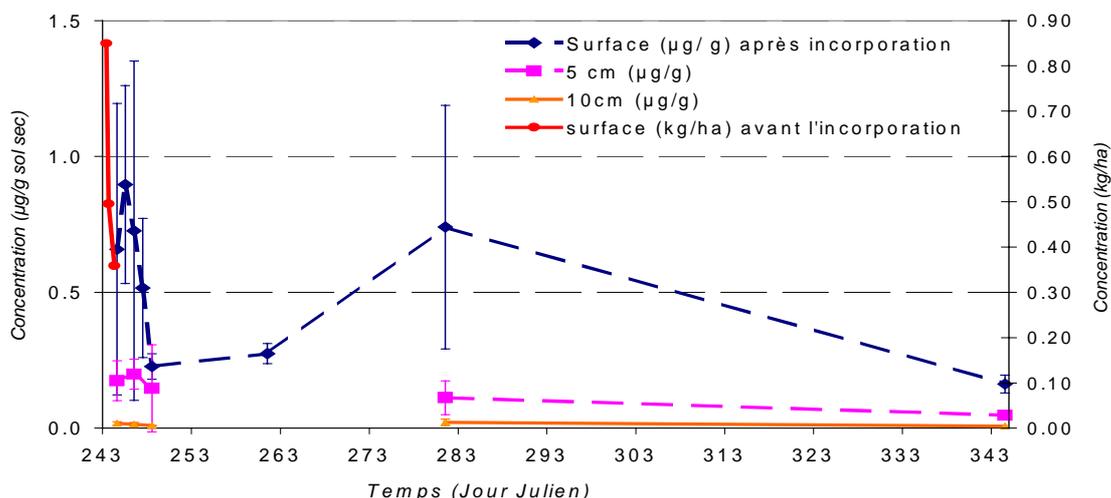


Figure 28 : Résidu en trifluraline dans le sol (PG2002). Avant l'incorporation, la concentration est donnée dans la couche de surface (0-2 cm) en kg/ha. Après l'incorporation, la concentration est donnée aux niveaux 0-2, 4-6 et 9-11 cm en $\mu\text{g/g}$ de sol sec.

Juste après l'application (Figure 28), les prélèvements de sol réalisés **en surface** indiquent une concentration de l'ordre de **0.85 kg/ha** (avec un coefficient de variation de 23 % entre les 4 placettes), à comparer à la dose d'application, estimée à partir des filtres à 0.88 kg/ha (avec un coefficient de variation de 20%), ce qui représente 97% de la dose d'application mesurée. **Nous observons donc un bon accord entre la dose d'application mesurée et les résultats des prélèvements de sol réalisés en surface.**

La concentration chute durant la journée et la première nuit, pour atteindre 0.36 kg/ha (avec un coefficient de variation de 42%) avant l'incorporation. Juste après l'incorporation, la concentration surfacique, dont la validité de son expression en terme de concentration surfacique est alors à discuter, chute à 0.12 kg/ha.

Après l'incorporation, la concentration **dans les 0-2 cm** diminue les jours suivant l'incorporation (malgré une légère augmentation le lendemain de l'incorporation, mais dans des proportions peu significatives par rapport à l'écart type), surtout entre le jour 5 et 6 (jour 247 à 248). De 0.67 µg/g de sol sec après l'incorporation, elle atteint 0.23 µg/g de sol sec 6 jours après l'application, valeur à laquelle elle se stabilise, malgré une augmentation significative 30 jours après l'application (inexpliquée à l'heure actuelle). Cette augmentation est significative pour 3 placettes sur 4. Pour le dernier prélèvement, le 10 décembre, (jour 344, 101 jours après l'application), la concentration en surface est toujours estimée à 0.16 µg/g de sol sec (avec un coefficient de variation de 20% sur 2 placettes).

En profondeur, avant l'incorporation, nous n'avons pas réalisé de prélèvement en profondeur (hormis le point zéro avant l'application). **En profondeur, après l'incorporation**,

- **à 5 cm** : la trifluraline est détectée dans quasiment tous les échantillons et quantifiée, avec une concentration de l'ordre de 0.18 µg/g de sol sec après l'incorporation (jusqu'à 0.05 µg/g 101 jours après l'application, sur 1 échantillon)
- **à 10 cm** : la trifluraline est détectée mais en limite de quantification (sauf le 8 octobre)
- **à 20 cm** : de la trifluraline a pu être détectées en MS ou en ECD, mais dans la plupart des cas de manière non quantifiable (hors gamme). Seuls deux échantillons ont pu être quantifié le 18 septembre (sur la placette IV) le 8 octobre (sur la placette II).
- **50 cm** : les analyses en MS n'ont permis de détecter de la trifluraline dans aucun échantillon. Si la trifluraline a pu être détectée en ECD, elle n'a pu être quantifiée.

On peut noter une **forte variabilité des concentrations selon les placettes**.

- ⇒ Ainsi, la trifluraline ne semble pas avoir fortement migré en profondeur sur la période expérimentale.
 - ⇒ Elle reste cependant quantifiable dans l'horizon de surface encore 101 jours après l'application.
- Ces observations sont en accord avec celles reportées par Grover et al. (1997).

Dissipation au champ (DT50)

Les mesures de résidus en pesticides dans le sol conduisent souvent à l'estimation d'un temps de demi-vie de dissipation (DT50) du composé au champ, grandeur souvent requise en entrée des modèles de description du comportement des pesticides dans l'environnement. Les observations ici acquises (Figure 29) montrent une évolution des concentrations en trifluraline en surface décomposables en deux temps :

- une forte décroissance avant l'incorporation
- une décroissance significativement plus lente ensuite (après une brusque chute au moment de l'incorporation en liaison avec l'effet de dilution dans une couche de sol plus épaisse).

Ce comportement a été relevé pour la trifluraline par Grover et al. (1997) qui indiquent que souvent la décroissance peut alors être décrite par l'addition deux exponentielles (que l'on retrouve), donnant alors lieu au calcul de deux DT50 d'ordre de grandeur différent.

La rapide décroissance initiale est associée à la dégradation mais aussi à la volatilisation, alors que la décroissance plus lente qui suit est plutôt liée à la dégradation.

Le suivi de la volatilisation dans le cadre de cette expérimentation permet d'estimer la contribution de la volatilisation à la dissipation globale de la trifluraline, notamment dans la phase initiale. **Avant l'incorporation, les analyses de sol tendraient à indiquer une perte de trifluraline** de l'ordre de $0.85 - 0.36 = 0.49$ kg/ha (en faisant l'hypothèse que la trifluraline

n'a pas diffusée dans le sol). **Le cumul des pertes par volatilisation est estimé à 0.35 kg/ha** (Figure 30). Nous pouvons émettre les hypothèses suivantes pour expliquer la différence observée:

- ☞ sous-estimation de la volatilisation (pertes ayant lieu juste après l'application)
- ☞ sous-estimation de la concentration en trifluraline en surface de sol : l'efficacité d'extraction semble correcte au vu du bon accord entre les analyses réalisées juste après l'application et la dose d'application (ainsi qu'au vu des test d'efficacité d'extraction réalisés au laboratoire). Par contre, la trifluraline est susceptible de donner lieu à la formation de résidus non extractibles (Grass et al, 1994, Grover et al., 1997, voir §II3b Mamy, 2004).
- ☞ voies de dissipation : dégradation photochimique, biologique ou autre

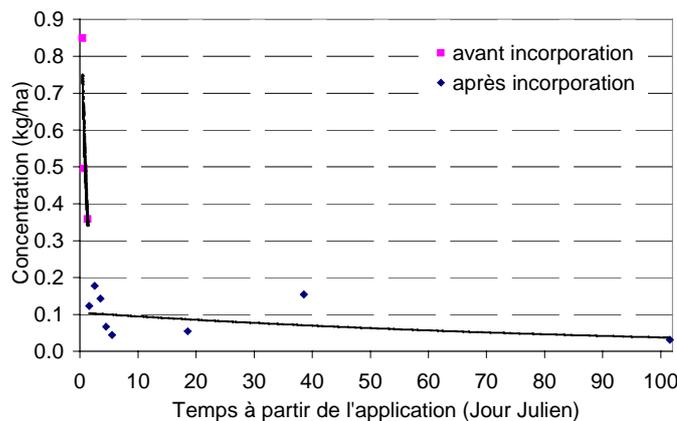


Figure 29 : Evolution de la concentration en trifluraline en surface (PG2002) (kg/ha)

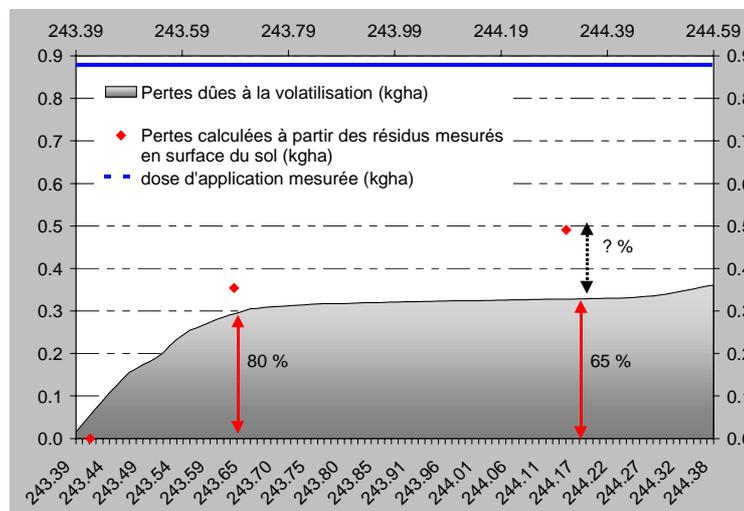


Figure 30 : Contribution de la volatilisation aux pertes estimées par défaut de bilan entre la dose appliquée mesurée et les résidus mesurés en surface du sol avant l'incorporation pour la trifluraline (PG2002).

Ainsi, cette expérimentation a montré :

- ⇒ bonne adéquation entre la dose d'application mesurée avec des filtres et la concentration en pesticides en surface juste après l'application
- ⇒ effet de dilution de l'incorporation
- ⇒ le faible transfert de la trifluraline dans le sol (comme mentionné par Grover et al., 1997)

- ⇒ une décroissance de la concentration en surface selon deux phases : une phase initiale très rapide suivi d'une seconde phase plus lente
- ⇒ une contribution majeure de la volatilisation pour la première phase => ce résultat indique qu'une $DT50_{\text{dissipation}}$ estimée au champ peut ne pas représenter une $DT50_{\text{dégradation}}$ dans le cas de composés présentant une volatilisation significative
- ⇒ des informations complémentaires devront être acquises lors de futures expérimentations sur la dégradation et la formation de résidus liés.

Pattey et al. (1995) ont aussi trouvé une différence entre les pertes estimées par mesures directes de volatilisation de la trifluraline et les pertes estimées par analyses de résidus dans le sol. Cependant, la contribution de la volatilisation à la dissipation globale semble moins importante que dans notre cas. Les auteurs émettent l'hypothèse que la photodégradation expliquerait l'écart observé entre les deux estimations de pertes.

↪ Une publication est en cours de rédaction

II 4.2 Modélisation

α) Présentation de PRZM

Nous avons ici utilisé la version 3.12 du modèle PRZM, diffusée en 1999 (Manuel d'utilisation PRZM 3.12). Le modèle simule l'ensemble des processus pilotant le devenir des pesticides : la dégradation par la microflore du sol, les phénomènes de sorption, le transport vertical descendant dans le sol, le transport horizontal par ruissellement et érosion superficielle, l'absorption par la culture, et la volatilisation. Il fonctionne sur un pas de temps journalier, et sur une dimension purement verticale du système sol-plante-atmosphère. Le profil de sol est scindé en horizons pédologiques, eux-mêmes compartimentés en un certain nombre de couches horizontales, donc l'épaisseur peut être très fine en surface (jusqu'à un millimètre seulement). Cette discrétisation est utilisée pour le calcul des phénomènes de transport d'eau et de solutés dans le sol.

L'approche utilisée dans PRZM pour simuler la volatilisation à partir du sol est assez simple, et similaire à celles employées par les autres modèles de devenir des pesticides (Vanclouster et al., 2003). Elle repose sur le concept d'une couche limite laminaire à travers laquelle le pesticide doit diffuser avant de passer dans l'atmosphère. Ce concept a été utilisé par Jury et al. (1983) dans le modèle BAM. Sa représentativité physique et donc ses limites sont discutés par Van den Berg et al. (1999).

Le flux de volatilisation à partir du sol est calculé avec la relation suivante :

$$J_{GD} = (C_{g1} - C_{gd})D_a/d$$

avec

J_{GD} = flux de volatilisation ($g/cm^2/j$)

D_a = diffusivité moléculaire dans l'air (cm^2/j)

d = épaisseur de la couche limite d'air (cm)

C_{g1} = concentration de la phase gazeuse à la surface (g/cm^3)

C_{gd} = concentration de la phase gazeuse au dessus de la couche limite (g/cm^3)

L'équation montre les différents paramètres susceptibles d'influencer le calcul de la volatilisation : d'une part l'épaisseur de la couche limite laminaire (d), et d'autre part les paramètres qui déterminent l'évolution de la concentration en pesticide en surface du sol : les constantes de distribution solide/liquide (K_d), liquide/vapeur (K_H). Enfin la profondeur de

pénétration du pesticide en surface du sol joue un rôle important dans la mesure où elle conditionne le niveau de concentration total en pesticide à la surface du sol. Dans le cas où le pesticide est enfoui mécaniquement, cette profondeur correspond à la profondeur d'incorporation. Si le pesticide est laissé en surface, cette profondeur est plus délicate à déterminer. Nous parlerons de profondeur « d'imprégnation » de la surface du sol par la solution épanchée.

Parmi les paramètres ci-dessus, l'épaisseur de la couche limite et la profondeur d'imprégnation sont relativement conceptuels dans la mesure où ils n'ont pas de réalité physique. L'épaisseur de la couche limite est fixée par défaut à 5 mm (Carsel et al., 1999), mais elle est susceptible de varier en fonction des conditions de turbulence. Ils seront donc susceptibles d'être calés par rapport aux données de volatilisation observée.

Paramètre	Valeur nominale	Valeur minimale	Valeur maximale	Sensibilité normalisée
Profondeur d'incorporation (cm)	5	1	9	1.01
Profondeur d'imprégnation (cm)	0.4	0.1	1	1
Coefficient de distribution Kd (l/kg)	48.9	29.3	68.4	0.184
Constante de Henry Kh (sans unité)	0.0059	0.0035	0.0083	0.188
Epaisseur de couche limite d (cm)	5	1	25	0.192

Tableau 9 : Résultats de l'analyse de sensibilité de PRZM aux paramètres qui pilotent la volatilisation. La sensibilité normalisée correspond à la moyenne de la dérivée locale des fonctions de réponse de la volatilisation aux paramètres, sur l'ensemble de leurs domaines de variation, normées par la valeur du flux et du paramètre aux points de calcul.

Une analyse de sensibilité menée sur le scénario Grignon (2002), décrit ci-dessous, a permis de classer l'ensemble des paramètres déterminant la volatilisation (Tableau 9). Elle a abouti au classement suivant (par ordre de sensibilité croissante):

Kd ~ K_H ~ couche-limite << profondeur d'imprégnation ~ profondeur d'incorporation

Ce classement a permis de guider le calage du modèle sur l'expérimentation de Grignon 2002. Nous avons ainsi calé en priorité la profondeur d'imprégnation pour reproduire les flux mesurés pendant la première journée d'expérimentation, avant l'incorporation de la trifluraline.

β) Test sur les données de l'expérience de Grignon (PG2002)

Les **données météorologiques** nécessaires à la simulation ont été mesurées sur la parcelle expérimentale, et complétées avec les données du parc de Grignon (à 1 km de l'essai). Les paramètres concernant les **propriétés de rétention et de dégradation de la trifluraline** ont été tirés d'études effectuées sur des types de sol contrastés dans trois régions de France (Mamy, 2004). Les caractéristiques physico-chimiques des sols sont comparées à celles du sol de Grignon dans le Tableau 10.

Horizons 0-10		Châlon	Dijon	Toulouse	Grignon 2002
Argile (g/kg)	Thèse ¹	93 (54%)	377 (46%)	235 (24%)	176 (18%)
	DEA ²	88 (53%)	376 (49%)	274 (27%)	
Limon (g/kg)	Thèse	72 (42%)	296 (36%)	323 (32%)	757 (76%)
	DEA	68 (41%)	262 (34%)	329 (33%)	
Sable (g/kg)	Thèse	7 (4%)	152 (18%)	439 (44%)	66 (7%)
	DEA	10 (6%)	126 (16%)	395 (40%)	
CaCO ₃ (g/kg)	Thèse	819	167	3	1
	DEA	824	221	2	
pH H ₂ O	Thèse	8.2	8.2	7.6	5.7
	DEA	8.4	8.3	6.3	
Carbone organique (g/kg)	Thèse	20.5	16.28	9.57	12.3
	DEA	18.6	13.5	10.0	

Tableau 10 : Caractéristiques des sols sur lesquels ont été mesurés les paramètres de rétention et de dégradation de la trifluraline (référence : ¹:Mamy, 2004 et ²:Mamy, 2001)

Concernant **la rétention**, la trifluraline s'adsorbe plus facilement qu'elle ne se désorbe, et ses isothermes d'adsorption sont linéaires, ce qui justifie l'utilisation d'un coefficient de partage fixe K_d pour décrire l'adsorption. Le facteur pédologique de régulation le plus influent est le contenu en matière organique (Mamy, 2004). De ce point de vue, c'est le sol de Toulouse qui est le plus proche est celui de Grignon, avec un contenu en matière organique de 9.6 g/kg contre 12.3 g/kg pour Grignon. Nous avons donc pris les valeurs de K_d correspondantes, avec une décroissance depuis la couche de surface (0-10 cm) vers la profondeur (Mamy, 2001). Dans le profil le K_d varie ainsi de 44 l/kg en surface du sol à 32 l/kg en profondeur, à comparer avec une fourchette de 39 à 64 l/kg sur les autres sols (Dijon et Châlons).

Pour **la dégradation**, les durées de demi-vies estimées au laboratoire varient dans une fourchette de un à deux entre les sols (de 14.2 à 25.2 jours à 28°C). Aucun facteur de régulation de ces demi-vies n'ayant pu être mis en évidence, nous avons choisi la valeur de 15 jours correspondant au sol de Toulouse, avec un Q_{10} estimé en laboratoire à 1.78. Ce dernier est aussi le sol le plus proche en termes de texture et de pH, deux caractéristiques qui influencent l'activité microbienne. La trifluraline se minéralise très peu (moins de 3% de la dose apportée après 140 jours à 28°C), proportion à pondérer en raison de sa propension à se volatiliser. Elle forme quelques métabolites non identifiés, et des résidus non-extractibles en proportion non négligeable (25% après 140 jours à 28°C) (Mamy, 2001). L'effet de la température sur la dégradation est modélisé avec une loi d'Arrhenius, avec un Q_{10} estimé en laboratoire à partir des données de minéralisation à 1.78.

Une des difficultés rencontrées lors de la simulation de l'expérimentation Grignon 2002 est liée au fait qu'une **incorporation** a été réalisée 24 heures après l'application. Or, PRZM gère des scénarii avec ou sans incorporation à l'application et non en post-application. Ainsi, le scénario que nous avons construit retrace le déroulement de l'expérience avec une application du pesticide en surface le premier jour et une incorporation en profondeur le jour suivant. Cela nous a conduit à 2 simulations successives, la seconde étant initialisée à l'aide des mesures expérimentales : la concentration en trifluraline dans le sol a ainsi été initialisée en

tenant compte des pertes mesurées avant l'incorporation. La première simulation est faite avec la dose réelle appliquée (0.88 kg/ha), et est conservé pour le premier jour de simulation. La deuxième simulation concerne les jours qui suivent l'incorporation, et correspond à une application à une dose de 0.56 kg/ha, avec incorporation à 5 cm de profondeur. La dose de 0.56 kg/ha correspond à la dose réelle moins les pertes mesurées par volatilisation le premier jour ($0.88 - 0.56 = 0.32$ kg/ha).

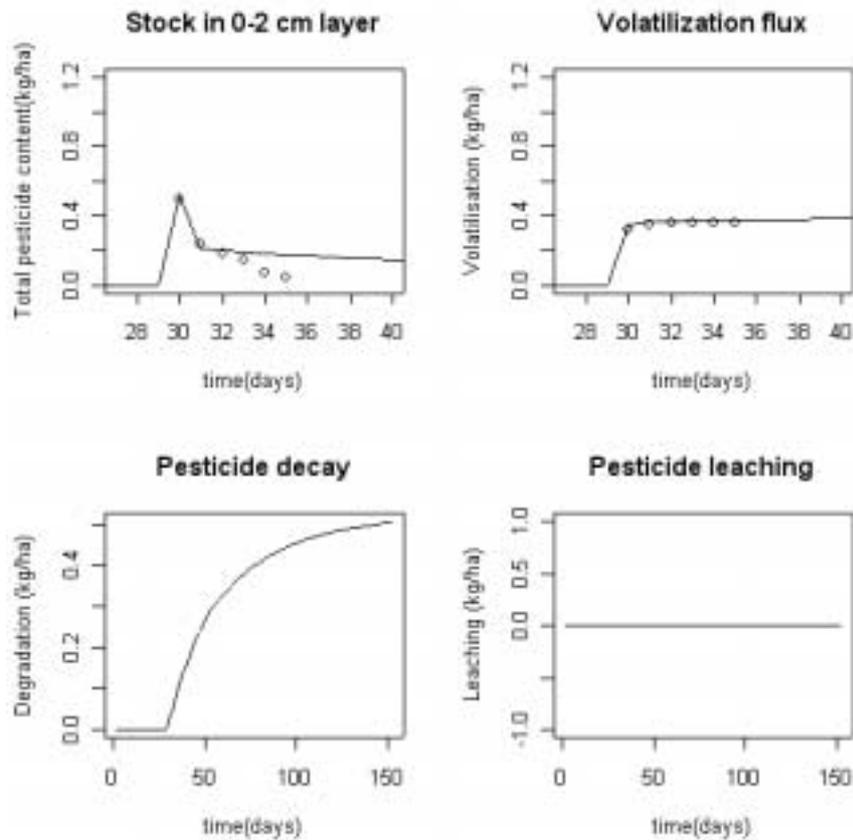


Figure 31 : Comparaison entre les flux de trifluraline et stocks en surface du sol observés (ronds) et simulés par PRZM (lignes), après calage de la profondeur d'imprégnation de la trifluraline. Les jours sont comptés à partir du 1^{er} Août 2002.

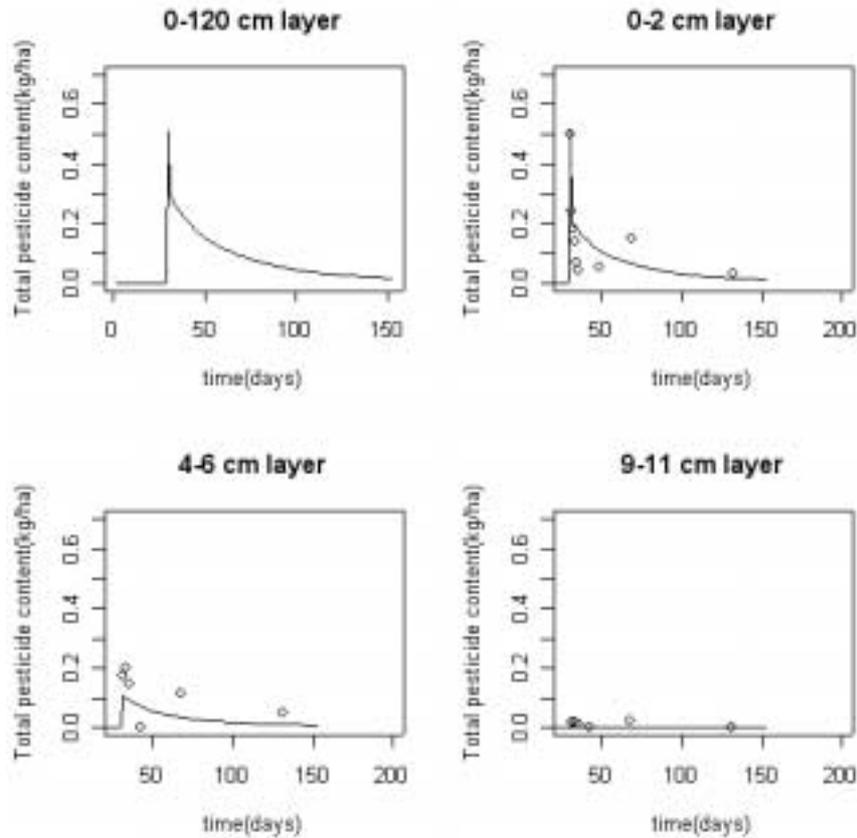


Figure 32 : Comparaison entre profils de teneur en trifluraline observés (ronds) et simulés (lignes), sur l'ensemble de la campagne expérimentale. Les jours sont comptés à partir du 1^{er} Août 2002.

La comparaison entre données simulées et observées a montré la nécessité de caler l'épaisseur d'imprégnation de la surface du sol par la solution de trifluraline. La Figure 31 montre qu'une valeur de 0,4 cm permet d'obtenir une bonne adéquation entre les mesures et les résultats de simulation, surtout en ce qui concerne le flux de volatilisation. Nous pouvons cependant noter que PRZM sur-estime la concentration en trifluraline en surface du sol (couche 0-2 cm) dans les jours qui suivent l'incorporation. Les mesures montrent en effet une décroissance de cette concentration, qui se stabilise à une valeur de 0,10 kg m.a./ha 2 semaines après application (Figure 28). La remontée mesurée au jour 283 (40 jours après application) est difficile à expliquer, et probablement liée à un artefact d'échantillonnage du sol à l'échelle de la parcelle (les barres d'erreur attestent en effet d'une forte variabilité spatiale). PRZM restitue enfin correctement le dernier point de mesure (101 jours après application), ce qui indique que la valeur utilisée pour la constante de dégradation de la trifluraline est correcte. En revanche, les écarts notés dans les jours qui suivent l'application montrent que la dégradation ne suit pas une loi cinétique d'ordre 1, dans la mesure où celle-ci sous-estime la vitesse de dégradation pour les fortes concentrations. Une variation de la constante de dégradation au cours du temps, qui est d'ailleurs possible avec PRZM, pourrait s'avérer plus réaliste.

La Figure 32 montre que PRZM sous-estime également les concentrations en trifluraline dans la couche 4-6 cm, tout au long de l'expérience. La vitesse de migration de la trifluraline est donc probablement sous-estimée par PRZM, mais cette interprétation est

incertaine dans la mesure où nous avons fait l'hypothèse que l'incorporation mécanique conduisait à une répartition uniforme de la trifluraline sur la couche 0-5 cm – hypothèse simplificatrice par rapport à la réalité. Enfin PRZM ne simule pas de transferts vers la couche 9-11 cm, alors que la trifluraline a été détectée dès les premiers jours, bien qu'à des niveaux relativement faibles. En principe, l'interprétation des comparaisons entre concentrations simulées et observées est toutefois compliquée par le fait qu'une partie de la trifluraline présente dans le sol se trouve sous forme de résidus non-extractibles. Les études en laboratoire ont ainsi montré que, dans le sol de Toulouse (qui se rapproche le plus de celui de Grignon), 10 à 30% de la trifluraline présente dans le sol après 140 jours d'incubation était non-extractible. De plus, la formation des ces résidus non-extractibles est relativement rapide, intervenant de façon significative dès les premiers jours qui suivent l'apport, et est favorisée par des températures élevées (Mamy, 2004). Ceci implique que si l'on voulait estimer la teneur totale en trifluraline dans le sol, qui correspond à la variable simulée par PRZM, il faudrait faire subir aux points observés une augmentation dans des proportions similaires (10 à 30%). Néanmoins, cette correction influe peu sur les tendances observées, puisqu'elle renforce la sous-estimation dans la couche 4-6 cm, et ne suffit pas à compenser la sur-estimation de PRZM de la teneur de surface dans les jours qui suivent l'application.

Le test sur le jeu de données de Grignon permet donc de mettre en lumière les limites de PRZM par rapport à la prévision du comportement de la trifluraline, et sa volatilisation. Concernant tout d'abord la simulation du devenir de cette molécule en surface du sol, le modèle sous-estime sa vitesse de dégradation dans les jours qui suivent l'application, pendant lesquels cette vitesse semble être plus rapide que celle déterminée en laboratoire. Cette diminution de la vitesse apparente de dégradation pourrait être due à la formation des résidus non-extractibles (RNE), qui limitent l'accessibilité de la trifluraline pour la micro-flore. Cette observation a conduit les auteurs de PRZM à proposer une dégradation en deux phases dans le temps, affectées chacune d'un coefficient de dégradation propre. Il serait intéressant d'utiliser cette option par la suite pour améliorer la simulation de la dégradation. De même, le phénomène de formation des RNE peut être approché en faisant augmenter le coefficient d'adsorption K_d avec le temps, option qui est prévue dans PRZM, mais que nous n'avons pu implémenter faute d'estimation pour ces variations de K_d . Il faut aussi noter que cette approche n'est pas suffisante étant donné que les RNE sont susceptibles d'être partiellement remis en solution à terme (Barriuso et al., 1996). Enfin, la sous-estimation par le modèle de la vitesse de migration de la trifluraline en profondeur peut être corrigée en augmentant la diffusion numérique (discrétisation du sol en couches plus épaisses) ou moléculaire (en activant une option de calcul). Néanmoins il se pourrait que ce transfert soit dû à d'éventuels écoulements préférentiels, qui ne sont pas pris en compte par PRZM. Une solution pourrait être de faire une simulation avec le modèle MACRO (Jarvis et al., 1997), qui simule ce transport.

En ce qui concerne la volatilisation, le concept de couche laminaire est une simplification qui n'est pas forcément très robuste. Dans le cas de l'expérience de Grignon 2002, nous avons vu qu'il a permis de restituer les flux observés, mais au prix d'un calage de la profondeur d'imprégnation, profondeur qui est le paramètre le plus sensible du modèle. L'utilisation de cette la valeur obtenue dans le cas de la trifluraline à Grignon (0,4 cm) pour simuler les données des expérimentations PR2001 pour l'atrazine et l'alachlore n'a pas permis d'obtenir une prévision correcte de l'ordre de grandeur des flux observés. Seule une modification importante de la constante de Henry des herbicides a permis d'améliorer la simulation, ce qui montre bien les limites de l'approche « couche laminaire », déjà soulignée pour des modèles similaires à PRZM (Vancloster et al., 2003). L'amélioration de ces modèles nécessite un

schéma de diffusion dans la couche limite au-dessus du sol plus physique, basé par exemple sur des résistances de l'air au dessus de la surface, qui permettent de s'affranchir du concept de couche-limite laminaire. Une telle évolution est en cours pour le modèle PEARL (Van Den Berg et al., 2003).

χ) Intégration dans un bilan environnemental

Le Tableau 11 récapitule les flux et stocks de trifluraline simulés par PRZM sur l'ensemble du cycle cultural. Ces flux constituent les termes du bilan environnemental de l'application de la trifluraline, au niveau de la parcelle source. Ils peuvent être rentrés dans un modèle d'exposition comme le modèle USES (Huijbregts et al., 2000), qui permet de caractériser l'impact effectif au niveau d'une cible finale (eg, écosystème aquatique ou population humaine). Cette démarche a été mise en œuvre pour comparer entre eux différents programmes de désherbage chimique (Mamy, 2004). A titre d'exemple, le Tableau 11 illustre l'effet d'un enfouissement immédiat de la trifluraline sur les termes du bilan, par rapport à un enfouissement 24h après l'application de l'herbicide comme cela a été fait dans l'expérience Grignon 2002. D'après le modèle, l'incorporation immédiate permet de réduire la volatilisation d'un facteur 6, sans conséquence sur les flux de lixiviation (nuls) ou la persistance de la molécule dans le sol. Cette simulation souligne l'intérêt environnemental d'un enfouissement de la trifluraline de façon concomitante à son application, pratique qui correspond aux recommandations et permet de maximiser également l'efficacité du traitement.

	Dose appliquée	Volatilisation	Lixiviation	Dégradation	Résidu dans le sol
Incorporation 24h après	880	393	0	505	18
Incorporation immédiate	880	65	0	792	23

Tableau 11 : Flux et stocks (g m.a./ha) simulés par PRZM sur le cycle cultural du colza.

δ) Perspectives

Les limites rencontrées avec PRZM pour la simulation de la volatilisation suggèrent une évolution du module de volatilisation vers des paramétrisations plus mécanistes telles que celle actuellement en développement dans le modèle PEARL (assez voisin de PRZM), ou le modèle d'advection Volt'Air/Pesticides. Cette évolution impose le passage à un pas de temps horaire, indispensable pour rendre compte des variations de stabilité atmosphérique et d'état de surface du sol (humidité, température, enfouissement). D'autre part, la justesse de la simulation de cet état physique du sol (notamment température et humidité) nécessite d'être vérifiée, étant donné que nos tests ont mis en évidence des erreurs de PRZM sur le bilan hydrique des premiers centimètres de sol (Boronat, 2004).

Une meilleure prise en compte de l'influence du couvert végétal sur le devenir des herbicides constitue une perspective importante pour PRZM. En effet, le couvert joue un double rôle dans le transfert des pesticides vers l'atmosphère : d'une part il peut intercepter une partie du produit épandu en cas d'application foliaire, d'autre part il influence les

conditions de diffusion depuis la surface du sol vers l'atmosphère. La culture intervient également dans le devenir des pesticides par sa capacité à absorber les molécules en solution, et à modifier l'état hydrique et thermique du sol.

L'utilisation d'un modèle de culture qui simule explicitement la croissance et le développement des couverts végétaux, conjointement à PRZM, permettrait donc de mieux caractériser la dynamique du couvert et son effet sur le devenir des pesticides. Le modèle de culture permettrait également de simuler d'autres impacts environnementaux, liés par exemple à la fertilisation (Gabrielle et al., 1999), et qui sont susceptibles d'être influencés par le programme de lutte chimique. La prise en compte des interactions entre les programmes de lutte chimiques et la croissance des cultures (éventuellement sous contraintes biotiques) est une perspective majeure pour les recherches sur les bilans environnementaux des pesticides. A terme elle devrait déboucher sur une optimisation des programmes de lutte par rapport à l'ensemble des impacts environnementaux liés aux intrants agricoles.

ANNEXE I : Système de désorption thermique

La résine est conditionnée dans un tube spécialement conçu pour ce type d'application. Les produits libérés sont entraînés par le gaz dans un piège froid, qui permet leur concentration. Le piège est ensuite rapidement chauffé et les composés transférés vers la colonne de chromatographie pour y être séparés (Figure 33).

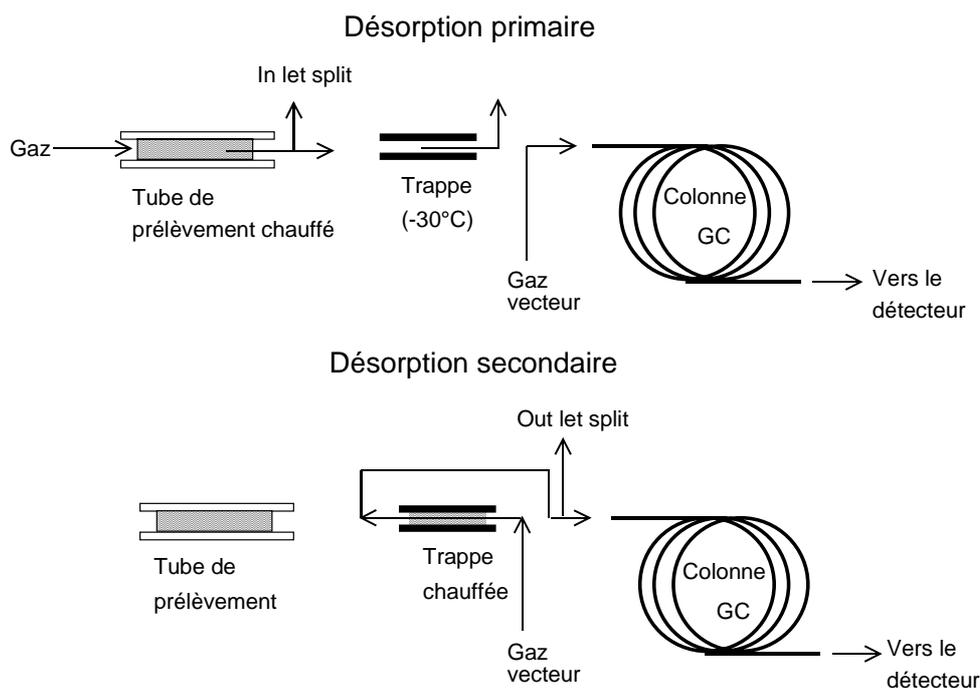


Figure 33 : Schéma de principe de l'extraction par thermodésorption (ATD 400, Perkin Elmer) couplée à la chromatographie en phase gazeuse.

ANNEXE II : Localisation des préleveurs

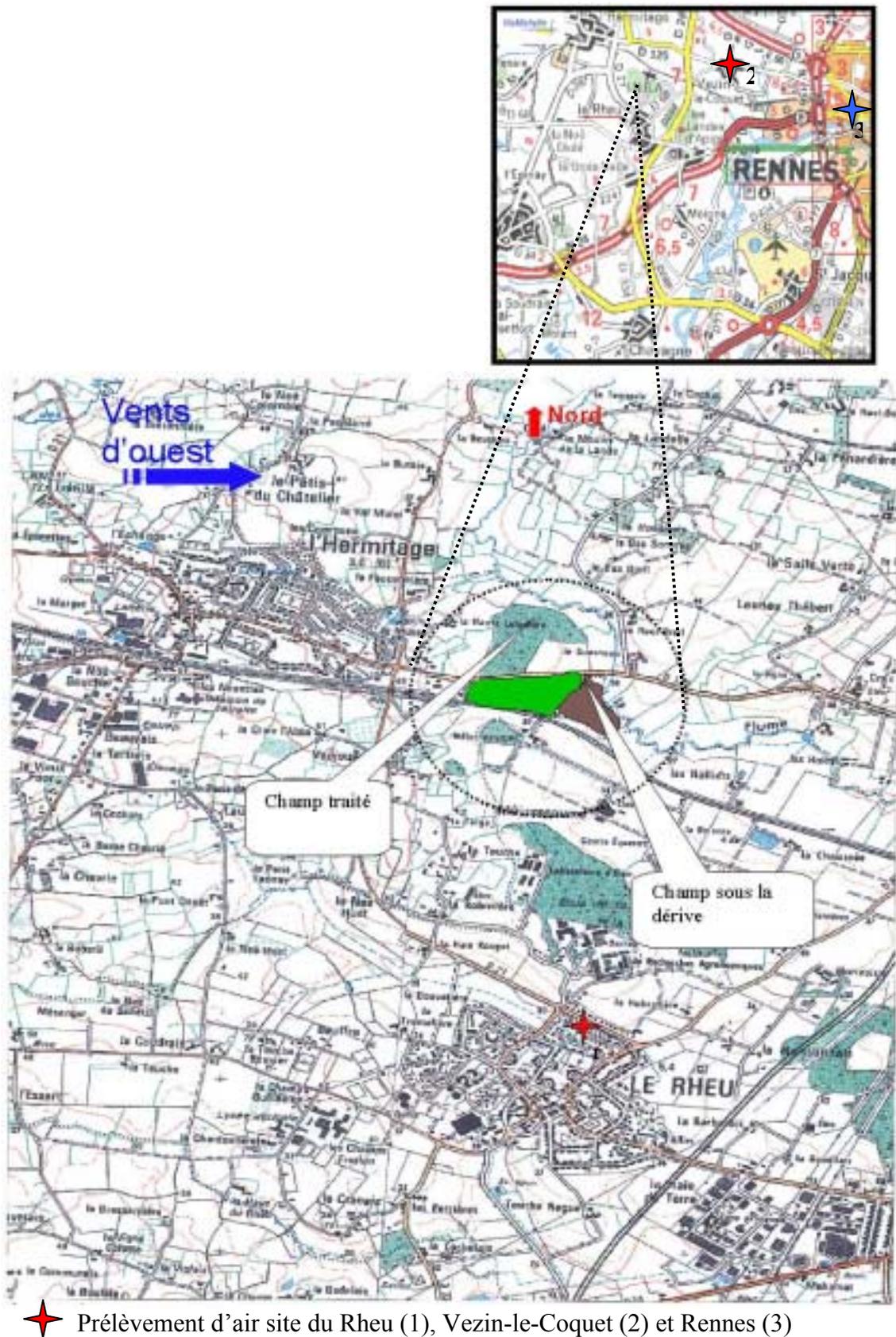


Figure 34 : Prélèvement d'air site du Rheu (1), Vezin-le-Coquet (2) et Rennes (3)

ANNEXE III : Gamme de valeurs indiquées dans la littérature pour les caractéristiques physico chimiques des 3 molécules

Caractéristiques	trifluraline	Atrazine	Alachlore
Pvap	15 mPa (20°C) * 14.7 mPa (25°C) * 13.7 mPa (25°C) ‡✓ 9.5 mPa (25°C)* 32.2 mPa (30°C) * 1.19 10 ⁻⁶ kg/m ³ °	0.04 mPa (20°C) ‡ 0.026 mPa (20°C)* 0.09 mPa (25°C) * 0.039 mPa (25°C)* 0.187 mPa (30°C)* 1.23 10 ⁻⁷ kg/m ³ °	2.9 mPa (25°C) ‡* ✓ 1.9 mPa (25°C) *
Sw	<1 mg/l (27°C) ‡ 0.3 (25°C) * =f(pH) * 0.940 10 ⁻³ kg/m ³ °	30 mg/l (20°C) ‡ 33 mg/ml (25°C) * & 1.07 kg/m ³ °	242 mg/l (25°C) ‡* 148 mg/l ✓
Kh	1.65 10 ⁻³ ° 6.19 10 ⁻³ (25°C) ‡ 6.60 10 ⁻³ (25°C) * 16.8 Pa*m ³ /mol ✓	1.18 10 ⁻⁷ ‡ (calcul) (20°C) 1.19 10 ⁻⁷ ° 2.5 10 ⁻⁷ * (25°C) 2.6 10 ⁻⁴ Pa m ³ /mol (calcul avec 25°C)	1.31 10 ⁻⁶ ‡ (calcul) 1.30 10 ⁻⁶ * 2.1 10 ⁻³ Pa*m ³ /mol ✓
Koc	8000 dm ³ /kg* ° 2500- 13700 ✓	100 dm ³ /kg*°	102-150 ✓
Kow	118000 (pH7, 25°C) ‡	219‡	2.8 ✓
Kd (l/kg)	44+/- 2**		
DT50 (jours)	15 ** 221 ; 60 °; * 57-126 ‡ 60-132✓ (plein champ)	50 ; 71 ;60 * 60-150 ‡	22 * 42-70 ‡ 4-24 ✓ (plein champs)
ΔH_v	121.4 (publi) * 116 (calcul) *	146 (calcul) *	

Tableau 12 : Valeurs des caractéristiques physico-chimiques données dans la littérature pour l'atrazine, l'alachlore et la trifluraline. *Smit et al. (1997); **Mamy,(2001, 2004, cas de Toulouse); ° Scholtz et al.(2002); ‡ Pesticide Manuel; * Taylor et Spencer, (1990); ✓ Agritox

Publications sur le sujet par les équipes

Publications dans des revues à comité de lecture

- Briand, O., M. Millet, F. Bertrand, P. Cellier, C. Bedos, and R. Seux, (2003), Atmospheric concentrations and volatilisation fluxes of two herbicides applied on maize: Fresenius Environmental Bulletin, v. 12, p. 675-679.
- Bedos C., P. Cellier, R. Calvet, E. Barriuso, (2002a) Occurrence of pesticides in the atmosphere in France, *Agronomie*, 22, p35-49.
- Bedos C., P. Cellier, R. Calvet, E. Barriuso, B. Gabrielle, (2002b) Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview, *Agronomie*, 22, p21-33.
- Bedos C., M. F. Rousseau-Djabri, D. Flura, S. Masson, E. Barriuso, and P. Cellier (2002c). Rate of pesticide volatilization from soil: an experimental approach with a wind tunnel system applied to trifluralin, *Atmospheric Environment*, v. 36, pp. 5917-5925.
- Briand O., Millet M., Bertrand F., Clément M., Seux R. (2002a) Assessing atmospheric transfer of pesticides to the atmosphere during and after application. Development of a multiresidue method using Adsorption on tenax®/Thermal Desorption-GC/MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 374: 848-857.
- Briand O., Bertrand F., Millet M., Seux R.. (2002b) Etude expérimentale des transferts sol-air de pesticides à l'échelle d'une parcelle. Utilité de déterminer des flux de volatilisation. Numéro spécial Ingénierie Eau, Agriculture et Territoires (éditions CEMAGREF), XXXI^{ème} congrès du Groupe Français des Pesticides. Transfert des produits phytosanitaires. Diagnostic de la pollution associée, solutions correctives. 15-17 mai 2001, Lyon France, pp 67-71.
- Briand O., Bertrand F., Seux R., Millet M. (2002c). Comparison of different sampling techniques for evaluation of pesticide spray drift in apple orchards. *The Science of the Total Environment*, 288 199-213.
- Clément M., S. Arzel, B. Le Bot, R. Seux, M. Millet. (2000) Adsorption/thermal desorption-GC/MS for the analysis of pesticides in the atmosphere. *Chemosphere*, 40, 49-56.

Publications dans des revues sans comité de lecture

- Briand O., Bertrand F., Seux R., Millet M. (2001). Incidence du mode de pulvérisation et de la forme physique des pesticides sur le choix d'une technique de prélèvement pour l'évaluation des transferts vers l'atmosphère. Actes de colloque, XXX^{ème} congrès du Groupe Français des Pesticides, 29-31 mai 2000, Reims, Presses Universitaires de Reims, 2001, pp 387-396.

Chapitre d'ouvrage

- Bedos C., and R. Calvet, (2002d). In Modélisation des transferts de pesticides dans l'environnement. Chap. III.5, Transferts vers l'atmosphère, Ecrin, Paris, p137-146.

Communications à des colloques

- Bedos, C., M. F. Rousseau-DJABRI, D. Flura, B. Durand, B. Gabrielle, E. Barriuso, and P. Cellier, 2004, Comparaison de méthodes de prélèvement d'air pour la mesure de la volatilisation de pesticides au champ : cas de la trifluraline.: XXXIV^{ème} Congrès du Groupe Français des Pesticides (GFP) Produits phytosanitaires : Concilier efficacité et gestion durable, 7 p.
- Grimbuhler, S., O. Briand, M. Clément, and R. Seux, 2004, Caractériser les contaminations aériennes pour mieux estimer l'exposition de l'humain aux pesticides.: XXXIV^{ème} Congrès du Groupe

- Français des Pesticides (GFP) Produits phytosanitaires : Concilier efficacité et gestion durable, 9 p.
- Rousseau, P., M. Clément, R. Seux, and O. Briand, 2004, Dix ans de mesure des niveaux de contamination de l'atmosphère par les pesticides en France.: XXXIV^{ème} Congrès du Groupe Français des Pesticides (GFP) Produits phytosanitaires : Concilier efficacité et gestion durable, 11 p.
- Bedos C., B. Gabrielle, M.F. Rousseau-Djabri, D. Flura, E. Barriuso, P. Cellier, (2003) Pesticide volatilization fluxes in relation to the behaviour of the compound in the soil : the atmospheric part (XII Symposium Pesticide Chemistry, June 4-6th 2003, Piacenza, Italy) + article
- Haouisee E., Briand O., Lebot B. and Seux R. (2003) A simple and fast procedure to collect and analyse pesticides in urban atmosphere. 27th Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques. 15 au 19 juin 2003, Nice, France.
- Le Cadre, E., S. Générumont, C. Bedos, and S. Recous, 2003, Modelling ammonia volatilisation from synthetic fertilizers.: 12th N workshop.
- Ravier I., Briand O., Seux R.. (2003) Pratiques agricoles et conséquences sanitaires. Etude du comportement des agriculteurs bretons lors de l'utilisation des pesticides. 33^e Congrès du Groupe Français des Pesticides, 3rd Symposium of Mediterranean Group of Pesticide Research. 20 au 24 mai, Aix en Provence, France.
- Scheyer A., Morville S., Briand O., Mirabel Ph., Millet M. (2003) A multiresidue method for the analysis of pesticides in the atmosphere using ion trap GC-MS/MS by direct injection or after derivatisation with PFBBr. SETAC Europe 13th Annual Meeting, Understanding the Complexity of Environmental Issues: A Way to Sustainability. 27 April - 1 May 2003, Hamburg, Germany.
- Bedos, C., M. F. Rousseau-Djabri, D. Flura, S. Masson, P. Cellier, and E. Barriuso (2002e) Volatilisation d'un herbicide appliqué sur sol nu : étude expérimentale: Analyse de traces, bioproducts et qualité de l'environnement, 2^{ème} Colloque du GMRE et 32^{ème} Congrès du GFP. + article
- Bedos C., D. Flura, M.F. Rousseau, S. Masson, P. Cellier, E. Barriuso, 2001. Pesticide volatilization flux : a semi-field system, The eight Symposium on the Chemistry and Fate of Modern Pesticides, Danemark, août 2001.
- Bertrand F., O. Briand, M. Millet, P. Cellier., C. Bedos, R. Seux, 2001. Atmospheric concentrations and volatilization fluxes of two herbicides applied on maize. 8th Symposium on Chemistry and Fate of Modern Pesticides. 21-24 August 2001, Copenhagen, Danemark.
- Briand O., Bertrand F., Seux R., Millet M., 2001. Incidence du mode de pulvérisation et de la forme physique des pesticides sur le choix d'une technique de prélèvement pour l'évaluation des transferts vers l'atmosphère. Actes de colloque, XXX^{ème} congrès du Groupe Français des Pesticides, 29-31 mai 2000, Reims, Presses Universitaires de Reims, 2001.
- Briand O., F. Bertrand, M. Millet, R. Seux., 2001. Etude expérimentale des transferts sol-air de pesticides à l'échelle d'une parcelle. Utilité de déterminer des flux de volatilisation. XXXI^{ème} congrès du Groupe Français des Pesticides. Transfert des produits phytosanitaires. Diagnostic de la pollution associée, solutions correctives. 15-17 mai 2001, Lyon, France.
- Briand O., F. Bertrand, M. Millet, R. Seux, 2001. Etude expérimentale des transferts sol-air de pesticides à l'échelle d'une parcelle. Utilité de déterminer des flux de volatilisation. Actes de Colloque du XXXI^{ème} congrès du Groupe Français des Pesticides. Transfert des produits phytosanitaires. Diagnostic de la pollution associée, solutions correctives. 15-17 mai 2001, Lyon France. Numéro spécial Ingénierie Eau, Agriculture et Territoires (éditions CEMAGREF).
- Millet, M., C. Bedos, O. Briand, P. Cellier, E. Barriuso, P. Mirabel, and R. Seux, 2001, Atmospheric contamination by pesticides : a review on French studies: SETAC. Madrid, (Espagne), *poster*.
- Briand O., Bertrand F., Seux R., Millet M., 2000. Incidence du mode de pulvérisation et de la forme physique des pesticides sur le choix d'une technique de prélèvement pour l'évaluation des transferts vers l'atmosphère. XXX^{ème} congrès du Groupe Français des Pesticides, 29-31 mai 2000, Reims, France.

Rapports :

- Boronat J., (2004). Mémoire de DEA, Université Paris 6, Test du module de volatilisation d'un modèle décrivant le comportement des pesticides dans l'environnement, 45 p.
- Valérie Lasquellec (2004). Ingénieur 2e année, Ecole des Métiers de l'Environnement de Rennes , Quelles réponses aux nouvelles contraintes analytiques dans le champ de l'analyse des résidus de produits phytosanitaires dans l'environnement ?
- Loïc Nogues (2004). Ingénieur 2e année, Ecole des Métiers de l'Environnement de Rennes. Etude des phénomènes de dérive et de transport à courtes distances lors d'une application de pesticides en grandes cultures.
- Pierre Rousseau (2004). DEA Chimie et Microbiologie de l'Eau, Universités de Nancy, Pau et Poitiers, 3e année Ecole des Métiers de l'Environnement. Influence des facteurs environnementaux et anthropiques sur les émissions de pesticides vers l'atmosphère.
- Panic, I. (2003). DESS Modélisation et Simulation en Sciences de la Matière, Université Marne la Vallée, Tests de modèle numérique de dispersion et de dépôts secs de polluants atmosphériques : application aux pesticides et définition de scénarios représentatifs, 37 p.
- Besse F., (2003). Ingénieur 3e année, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse. Méthodologie d'évaluation des émissions de pesticides vers l'atmosphère en Bretagne. Février 2003.
- Gru Y., (2003). Maîtrise de Chimie, Université de Rennes 1. Elaboration d'un indicateur de « transférabilité » des pesticides vers l'atmosphère, approche expérimentale. Avril 2003
- Rousseau P., (2003). Ingénieur 2e année, Ecole des Métiers de l'Environnement de Rennes. Mise au point d'un préleveur grand volume pour l'analyse des concentrations atmosphériques en pesticides en milieu urbain. 2003
- Tourtellier E., (2003). DESS Biotoxicologie environnementale et industrielle, Université de Lille. Etude de l'influence de la taille des aérosols sur leur pénétration dans l'arbre respiratoire humain. Avril 2003
- Emanuelle Haouisee, (2002). DEA Chimie et Microbiologie de l'Eau, Universités de Nancy, Pau et Poitiers. Evaluation des niveaux de contamination de l'atmosphère par les produits phytosanitaires au travers de l'étude des concentrations observées dans les eaux de pluies. Septembre 2002.
- Oheix C., (2002). IUT Chimie, Orsay. Etude de la volatilisation de pesticides depuis le sol : approche expérimentale en laboratoire. (29 p).
- Volteau C , (2002). Maîtrise de Sciences et techniques en Santé Publique, Université de Bordeaux. Etude des corrélations statistiques entre les flux de produits phytosanitaires et quelques facteurs environnementaux déterminés sur une parcelle de maïs. Mai – septembre 2002.
- Lamazouade, S., (2001). Institut Supérieur Européen des Métiers de l'environnement, Ecole de Etablères Fonteney Le Comte (85). Etude en laboratoire de la volatilisation d'un pesticide. Etude de l'effet de la température et de la nature de la surface support.
- Bouchez, S., (2000). IUP Génie de l'Environnement (1^{ère} année), Jussieu Paris. Etude de la faisabilité et de la mise au point d'une nouvelle technique d'extraction après piégeage d'un pesticide volatilisé dans l'atmosphère
- Briand O., (1999). DEA Chimie et microbiologie de l'eau, Université de Poitiers. Développement d'une métrologie des phytosanitaires dans l'atmosphère. Comparaison et validation d'une méthode d'échantillonnage pour l'évaluation de la dérive lors de l'application. .
- Bertrand F., (1999). DEA Chimie et microbiologie de l'eau, Université de Poitiers. Contamination de l'atmosphère par les produits phytosanitaires issus de la dérive lors de l'application et de la volatilisation de post-application.

Thèse :

- Briand O. (2003a). Influence des pratiques agricoles et des facteurs environnementaux sur les niveaux de contamination de l'atmosphère par les pesticides. Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 297pp.

Références bibliographiques

AGRITOX : <http://www.inra.fr/agritox/>

- Asman, W. A. H., 1999, Modelling atmospheric transport and deposition of pesticides up to 2 km from a source, Roskilde, National Environmental Research Institute.
- Asman, W., A. Jorgensen, and P. K. Jensen, 2003, Dry deposition and spray drift of pesticides to nearby water bodies, Danish Environmental Protection Agency, p. 171.
- Baluch H.U., Somasundaram L., Kanwar R.S & Coats J.R. J. Environ. Sci. Health B 28 (1993) 127-49.
- Barriuso, E., R. Calvet, R. Schiavon, and G. Soulas, 1996, Les pesticides et les polluants organiques des sols. Transformation et dissipation.: Forum: "le sol, un patrimoine menacé?", p. 279-295.
- Brown, C. D., U. Baer, P. Günther, M. Trevisan, and A. Walker, 1996, Ring test with the models LEACHP, PRZM-2 and VARLEACH: variability between model users in prediction of pesticide leaching using a standard data set: Pesticide Sci., v. 47, p. 249-258.
- Calvet, R., 1995, Modelling pesticide leaching in soils; main aspects and main difficulties: Eur. J. Agron., v. 4, p. 473:484.
- Carsel, R. F., J. C. Imhoff, P. R. Hummel, J. M. Cheplick, and J. A.S. Donigian, 1999, PRZM-3, A Model for Predicting Pesticide and Nitrogen Fate in the Crop Root and Unsaturated Soil Zones: Users Manual for Release 3.12, Athens, Georgia, U.S. Environmental Protection Agency.
- Cessna, A. J., L. A. Kerr, E. Pattey, T. Zhu, and R. L. Desjardins, 1995, Field comparison of polyurethane foam plugs and mini-tubes containing Tenax-TA resin as trapping media for the aerodynamic gradient measurement of trifluralin vapour fluxes: Journal of Chromatography A, v. 710, p. 251-257.
- Clapp, R. B., and G. M. Hornberger, 1978, Empirical equations for some soil hydraulic properties.: Water Resour. Res., v. 14, p. 601-604.
- De Heer H., Schut C.J., Porskamp H.A.J. & Lumkes L.M. Gewasbescherming (in deutch) 16 (1985) 185-97.
- Gabrielle, B., R. Roche, and G. Gosse, 1999, CERES-RAPE, a model for the production and environmental impact of rapeseed: 10th International Rapeseed Congress.
- Génermont, S., and P. Cellier, 1997, A mechanistic model for estimating ammonia volatilization from slurry applied to bare soil: Agricultural and Forest Meteorology, v. 88, p. 145-167.
- Glotfelty, D. E., M. S. Majewski, and J. N. Seiber, 1990, Distribution of several organophosphorus insecticides and their oxygen analogues in a foggy atmosphere: Environmental Science and Technology, v. 24, p. 353-357.
- Gosse, G., 1998, L'analyse du cycle de vie: une méthode d'évaluation des impacts environnementaux d'une filière de production: Espaces pour demain, v. 56, p. 21.
- Grass, B.; Wenclawiak, B. W.; Rüdell, H. "Influence of air velocity, air temperature, and air humidity on the volatilization of trifluralin from soil". Chemosphere 1994, 28, pp 491-499.
- Grover, R., Wolt, J. D., Cessna, A., Schiefer, H. B. (1997) Environmental fate of trifluralin. Rev. Environ. Contam. Toxicol. 153,1-64.
- Grover, R., J. D. Wolt, A. J. Cessna, and H. B. Schiefer, 1997, Environmental fate of trifluralin: Review Environmental Contamination Toxicology, v. 153, p. 1-64.
- Huijbregts, M. A. J., U. Thissen, J. B. Guinée, T. Jager, D. Kalf, D. Van de Meent, A. M. J. Ragas, W. S. A., and L. Reijnders, 2000, Priority assessment of toxic substances in life cycle assessment. Part I : Calculation of toxicity potentials for 181 substances with the nested multi-media fate, exposure and effects model USES-LCA: Chemosphere, v. 41, p. 541-573.
- Jarvis, N. J., J. M. Hollis, P. H. Nicholls, T. Mayr, and S. P. Evans, 1997, MACRO_DB: a decision-support tool to assess the fate and mobility of pesticides in soils: Environmental Modelling & Software, v. 12, p. 251-265.
- Jansma, J.W. & Linders, J.B.H.J. (1995) Volatilization of pesticides from soil and plants after spraying. Report N°679102030, National institute of public health, The Netherlands. 48 pp
- Jury, W. A., W. F. Spencer, and W. J. Farmer, (1983), Behavior assesment model for trace organics in soil : I. Model description: Journal of Environmental Quality, v. 12, p. 558-564.

- Lambert, L., 1996, Application de l'analyse du cycle de vie en agriculture, cas des grandes cultures: Mémoire de D.E.A. thesis, Univ. Paris XII.
- Loubet, B., C. Milford, A. A. Sutton, and P. Cellier, (2001), Investigation of the interaction between sources and sinks of atmospheric ammonia in an upland landscape using a simplified dispersion-exchange model: *Journal of geophysical research*, v. 106, p. 24,183-24,195.
- Mamy, L., 2001, Devenir des résidus de pesticides dans le sol dans les systèmes de culture employant des OGM résistants à ces molécules: Mémoire de DEA thesis, Université Paris 6, Paris, 45 p.
- Mamy, L., 2004, Comparaison des impacts environnementaux des herbicides à large spectre et des herbicides sélectifs: caractérisation de leur devenir dans le sol et modélisation: Thèse de doctorat thesis, INA P-G, Paris, 285 p.
- Mullins, J. A., R. F. Carsel, J. E. Scarbrough, and A. M. Ivery, 1992, PRZM-2, a model for predicting pesticide fate in the crop root zone and unsaturated soil zones: users manual for release 2.0., Athens, GA, US Environmental Protection Agency.
- Pattey, E., A. J. Cessna, R. L. Desjardins, L. A. Kerr, P. Rochette, G. St-Amour, T. Zhu, and K. Headrick, 1995, Herbicides volatilization measured by the relaxed eddy-accumulation technique using two trapping media: *Agricultural and Forest Meteorology*, v. 76, p. 201-220.
- The pesticide Manual, 1991. British Library Cataloguing, 1141 p.
- Scholtz, M. T., E. Voldner, A. C. McMillan, and B. J. Van Heyst, (2002), A pesticide emission model (PEM) Part I: model development: *Atmospheric Environment*, v. 36, p. 5005-5013.
- Smit, A. A. M. F. R., F. Van den Berg, and M. Leistra, 1997, Estimation method for the volatilization of pesticides from fallow soil, Wageningen The Netherlands, Agricultural Research Departement, DLO.
- Spillmann, J. J. (1984) Spray impaction, retention and adhesion. An introduction to basic characteristics. *Pestic.Sci.* 15, 97-106.
- Taylor, A. W., and W. F. Spencer, 1990, Volatilization and Vapor Transport Processes, Pesticides in the Soil Environment, Madison, WI, USA, Soil Science Society of America Book Series, p. 213-269.
- van den Berg, F., R. Kubiak, W. G. Benjey, M. S. Majewski, S. R. Yates, G. L. Reeves, J. H. Smelt, and A. M. A. van der Linden, 1999, Emission of pesticides into the air: *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 115, p. 195-218.
- Van Den Berg, F., A. Wolters, N. Jarvis, M. Klein, J. J. T. I. Boesten, M. Leistra, V. Linnemann, J. H. Smelt, and H. Vereecken, 2003, Improvement of concepts for pesticide volatilisation from bare soil in PEARL, PELMO, and MACRO models: XII Symposium Pesticide Chemistry, p. 973-984.
- Van der Werf, H. M. G. (1996) Assessing the impact of pesticides in the environment. *Agriculture. Ecosystems and Environment*, 60, 81-96.
- Vanclooster, M., J. D. P. Garcet, J. J. T. I. Boesten, F. V. d. Berg, M. Leistra, J. Smelt, N. Jarvis, S. Roulier, P. Burauel, H. Vereecken, A. Wolters, V. Linneman, E. Fernandez, M. Trevisan, E. Capri, L. Padovani, M. Klein, A. Tiktak, A. V. d. Linden, D. D. Nie, G. Bidoglio, F. Baouroui, A. Jones, and A. Armstrong, 2003, Effective approaches for assessing the predicted environmental concentrations of pesticides : a proposal supporting the harmonised registration of pesticides in Europe, p. 158.
- Wolf T. Spray drift. Causes and solutions. Saskatchewan Agriculture and Food, Canada, 2000.