ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

AgroParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET INDUSTRIES DU VIVANT ET DE L'ENVIRONNEMENT
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY FOR LIFE, FOOD AND ENVIRONMENTAL SCIENCES

Ecole Doctorale ABIES
Agriculture Agriculture Alimentation Food Biologie Biology Environnement Environment Santé Health

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

L'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement

(AgroParisTech)

Spécialité : Sciences de l'environnement

Présentée et soutenue publiquement par

Nebila Lichiheb

Le 8 octobre 2014

Volatilisation des pesticides depuis les plantes : approche expérimentale et modélisation

Jury :

M. Henri Wortham, Directeur de Recherche, CNRS - LCE	Rapporteur
M. Matthias Beekman, Directeur de Recherche, CNRS - LISA	Rapporteur
Mme. Laurence Galsomies, Ingénieur de Recherche, SEQA - ADEME	Examinatrice
M. Erik Van den Berg, Research scientist, Alterra – Wageningen	Examinateur
M. Thierry Doré, Professeur, AgroParisTech	Examinateur
M. Enrique Barriuso, Directeur de Recherche, INRA – UMR EGC	Directeur de thèse
Mme. Carole Bedos, Chargée de Recherche, INRA – UMR EGC	Co-encadrante
M. Erwan Personne, Maitre de conférences, AgroParisTech – UMR EGC	Co-encadrant

INRA SCIENCE & IMPACT

ADEME
Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

AgroParisTech – Institut National de la Recherche Agronomique
Unité Environnement et Grande Cultures
78850 Thiverval Grignon, France

***À** mon père*
***À** mon grand-père*
***J**e leur exprime en chaque mot de cette thèse*
mes sentiments les plus dévoués

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au centre INRA (Institut National de la Recherche Agronomique) de Grignon dans l'équipe « biosphère-atmosphère » de l'Unité Mixte de Recherche « Environnement et Grandes Cultures » sous la direction d'Enrique Barriuso, Carole Bedos et Erwan Personne. Deux sources complémentaires de financement ont permis de mener à bien cette thèse : l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie) et le Département «Environnement et Agronomie » de l'INRA. La partie expérimentale de la thèse a été financée par le projet ECHAP (projet fondé par le ministère de l'environnement).

Tout d'abord, je tiens à remercier « mes chefs », Enrique Barriuso, Carole Bedos et Erwan Personne qui ont dirigé cette thèse et assuré ma formation. Je leur suis très reconnaissante de la confiance qu'ils m'ont témoignée pendant ces trois ans de thèse ainsi que de leur grande disponibilité et leur soutien dans les moments difficiles. C'est vraiment un privilège d'être encadré par des scientifiques comme vous.
Très sincèrement, merci à vous !

Un grand merci à l'ensemble des personnes de l'équipe sol qui se sont rendues disponibles pour m'aider à la mise en place du dispositif avec lequel j'ai effectué une partie de mes expérimentations en conditions contrôlées. Je remercie en particulier Pierre Benoit pour son aide précieuse dans la conception du dispositif expérimental ainsi que pour ces idées ingénieuses. Je tiens à remercier Valérie Bergheaud qui a été d'une aide efficace dans la mise en place des expérimentations avec les molécules marquées au ^{14}C. Je remercie également Olivier Fanucci et Jihène Bouhlel pour leur contribution dans ce travail expérimental.

Je remercie Gunnar Fent et Christian Staffa, chercheurs dans l'institut d'agro-écologie de Neustadt en Allemagne, qui m'ont accueillie au sein de leur laboratoire et m'ont aidée dans le développement du dispositif expérimental permettant d'étudier les processus de volatilisation et de pénétration foliaire.

Je remercie Christian Gauvrit pour son aide précieuse dans le choix des solvants afin de mettre en place le protocole d'extraction des feuilles.

Je suis très reconnaissante à Claire Richard qui m'a accueillie au sein du laboratoire de photochimie au CNRS de Clermont-Ferrand et m'a permis d'effectuer les expérimentations sur le processus de photodégradation. Je tiens également à remercier Aurélien Trivella pour son aide à la réalisation de ces expérimentations, sans oublier Mohamed Sarakha qui m'a donné les bases de la photochimie.

Mes vifs remerciements vont à tous les membres du laboratoire Alterra à Wageningen aux Pays-Bas pour leur accueil. Je tiens à remercier Erik Van den Berg pour sa collaboration au travail de modélisation, pour sa disponibilité et sa gentillesse.

Merci beaucoup à Denis Flick pour le temps qu'il a consacré à répondre à mes questions. Ses compétences, en particulier dans la modélisation, m'ont été très précieuses.

Je souhaite remercier tous les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse. Je remercie tout particulièrement Thierry Doré qui a suivi avec beaucoup d'intérêt mes travaux de recherche depuis le Master 2 et qui a accepté de présider ce jury. Je suis très reconnaissante à Matthias Beekman et Henri Wortham pour le temps qu'ils ont consacré pour la lecture de mon manuscrit de thèse et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Olivier Briand qui a suivi cette étude pendant les trois années de doctorat dans le cadre du comité de pilotage. Je le remercie pour ses conseils judicieux. Je remercie également tous les membres du comité de pilotage pour nos discussions scientifiques qui ont été instructives.

Je me dois aussi de remercier Laurence Galsomies, ingénieur à l'ADEME, qui a suivi le déroulement de ce projet de thèse. Je la remercie d'avoir accepté d'évaluer ce travail en participant au jury de thèse ainsi que pour ces remarques constructives lors des comités de pilotage. Sans oublier Nathalie Poisson, ingénieur à l'ADEME, qui m'a permis de vulgariser mes travaux de recherche en participant aux journées Air de l'ADEME.

Je remercie Irina Vassileva et Corinne Fiers de l'Ecole Doctorale ABIES pour leur grande disponibilité, l'attention qu'elles portent aux étudiants et leur aide dans les démarches administratives.

Merci beaucoup à Sébastien Saint-Jean qui m'a donné l'opportunité d'effectuer ma première expérience dans l'enseignement supérieur. J'ai pu prendre plaisir à préparer les cours et les TD et j'ai beaucoup apprécié les échanges avec les étudiants.

J'adresse également mes remerciements à toute l'unité EGC et plus particulièrement l'équipe biosphère-atmosphère, aussi bien pour leur apport scientifique que pour l'excellente ambiance de travail au sein du laboratoire. Ces années de travail à Grignon me laisseront de très bons souvenirs.

Un grand merci à ma collègue de bureau Elise Potier avec qui j'ai partagé joies et peines pendant ces trois ans de thèse. Je la remercie pour son soutien et son encouragement ainsi que pour l'ambiance conviviale et studieuse dans notre bureau.

Je remercie également mes amies Asma, Aude, Cécilia, Christophe, Marwa, Meriem, Neserine, Nicolas, Nguyen, Romain, Sarra, Sofia, Samar, Sabrina, Wassim, Zeineb qui ont suivi de près le déroulement de ma thèse, ainsi que ceux qui l'ont suivie d'un peu plus loin. Ils ont tous été très indulgents de mes conversations un peu trop centrées sur la thèse et les pesticides.

Mes pensées vont finalement à ma famille, tout particulièrement à ma mère Lilia même si ces quelques mots ne pourront être à la hauteur de ce que je dois à ma mère. Je la remercie infiniment pour son irremplaçable soutien, sans elle cette thèse n'aurait pas pu voir le jour. Je remercie également mon frère Raffa pour ses encouragements. J'adresse ma profonde reconnaissance à mon mari Walid qui m'a soutenue dans toutes les épreuves malgré la distance qui nous a séparés pendant ces trois ans de thèse. Merci pour ta compréhension et ton inconditionnel soutien. Merci aussi à ma belle-mère d'être venue à ma soutenance.
Merci à vous !

Les détails font la perfection, et la perfection n’est pas un détail.

Léonard De Vinci

Résumé

L'activité agricole présente la principale source de contamination de l'atmosphère par les pesticides. Les niveaux de concentration des pesticides dans l'atmosphère méritent une attention particulière de la part de la recherche compte tenu de leurs impacts potentiels sur la population et les écosystèmes. Bien que la volatilisation depuis la plante soit reconnue plus intense et plus rapide que la volatilisation depuis le sol, cette voie de transfert est à ce jour la moins bien renseignée avec peu de modèles disponibles pour sa description. Le manque de connaissances est lié essentiellement à la complexité des interactions entre les processus ayant lieu à la surface de la feuille et qui sont en compétition avec la volatilisation, notamment la pénétration foliaire et la photodégradation.

Un système de chambre de volatilisation a été développé afin d'étudier d'une manière simultanée les processus de volatilisation et de pénétration foliaire. Les expérimentations réalisées avec 3 fongicides (époxyconazole, chlorothalonil et fenpropidine) appliqués sur feuilles de blé ont permis une description affinée du processus de pénétration foliaire grâce au protocole d'extraction des feuilles mis en place. Des coefficients de pénétration indispensables à la modélisation du devenir des pesticides à la surface des feuilles ont été calculés ainsi que des relations entre les propriétés physico-chimiques des pesticides et les processus qui contrôlent leur distribution sur et dans la feuille. L'étude expérimentale portant sur le processus de photodégradation a consisté en une irradiation de films de cire simulant les feuilles de blé traités avec des pesticides dans un simulateur solaire Suntest. Les résultats ont démontré que les pertes par photodégradation sont négligeables dans les conditions expérimentales et les pesticides choisis.

Le modèle d'échange Sol-Végétation-Atmosphère SURFATM a été adapté aux pesticides selon une approche inspirée du modèle PEARL avec dans un premier temps des coefficients empiriques des processus de pénétration et de photodégradation. L'originalité de ce modèle réside dans sa description mécaniste des conditions micro-météorologiques à l'intérieur du couvert végétal. Ensuite, une approche de distribution des résidus de pesticides dans différents compartiments de la surface foliaire a été définie en se basant sur les résultats expérimentaux, permettant ainsi de prédire la fraction disponible à la volatilisation. La combinaison de cette approche avec les relations déduites entre les propriétés physico-chimiques des pesticides et le processus de pénétration foliaire améliore la généricité du modèle. Par ailleurs, l'effet de la formulation observé expérimentalement a été intégré via des coefficients empiriques permettant ainsi de mieux simuler les flux de volatilisation des produits systémiques. La comparaison entre les sorties du modèles et les résultats expérimentaux recueillis à partir de deux jeux de données acquis sur deux sites différents donne des résultats satisfaisants. Une fois activée la volatilisation depuis le sol, le modèle SURFATM-Pesticides permettra de prédire les émissions vers l'atmosphère de pesticides par volatilisation depuis les parcelles traitées.

Mots clés : Pollution atmosphérique, pesticide, volatilisation, pénétration foliaire, photodégradation, modélisation.

Abstract

The agricultural activity presents the main source of the atmospheric contamination by pesticides. The occurrence of pesticides in the atmosphere concerns the research community due to their potential impacts on population and ecosystems. The volatilization from plants is higher and faster than the volatilization from soil. However, this transfer pathway is difficult to assess with few available models. The lack of knowledge on pesticide volatilization from plants is essentially linked to the complex interactions between processes occurring at the leaf surface and competing with volatilization, such as leaf penetration and photodegradation.

A laboratory volatilization chamber was developed in order to study simultaneously the processes of volatilization and leaf penetration of 3 fungicides (epoxyconazole, chlorothalonil and fenpropidine) applied on wheat leaves. These experimentations allowed a refined description of leaf penetration process using a well-defined sequential extraction procedure of leaves. Leaf penetration coefficients, which are necessary to modelling the pesticide fate in plants, were calculated. Moreover relationships between physicochemical properties of pesticides and processes regulating their distribution on and in plant leaves were identified. The experimental study on the photodegradation process consisted in irradiating wax films using simulated solar light. The results showed that for experimental conditions and pesticides chosen in our study, photodegradation seems to have played a minor role as dissipation process.

The soil-vegetation-atmosphere exchange model SURFATM was adapted for pesticides using an approach inspired from the parameterization developed in the PEARL model. The originality of this model resides in its mechanistic description of the micro-meteorological conditions inside the canopy. As a first step the SURFATM-Pesticides model describes leaf penetration and photodegradation processes using empirical coefficients. Then a distribution of pesticide residues in the different compartments of the leaf surface was identified based on the experimental results. This approach allowed the quantification of pesticide fraction on the leaf surface available for volatilization. The combination of this compartmental approach and the identified relationships between physicochemical properties of pesticides and the leaf penetration process improves the genericity of the model. Moreover, the effect of the pesticide formulation in the commercial preparations was integrated in the model via empirical coefficients allowing a better simulation of the volatilization fluxes in the case of systemic pesticides. Comparison of model results and experimental measurements collected from two datasets showed satisfactory results. Once the contribution of soil volatilization has been activated, the SURFATM-Pesticides model will allow us to predict the overall pesticide volatilization at the field scale.

Keywords: atmospheric pollution, pesticide, volatilization, leaf penetration, photodegradation, modelling.

Table des matières

Introduction générale 15
1. Contexte général 17
2. Objectifs et démarche du travail de thèse 23
Chapitre I : Synthèse bibliographique 27
1. Description générale du processus de volatilisation et des méthodes expérimentales associées 29
1.1. Mesures des concentrations atmosphériques 30
1.1.1. Piégeage 30
1.1.2. Extraction 31
1.1.3. Analyse 32
1.1.4. Evaluation de la qualité des mesures des concentrations dans l'air 34
1.2. Mesures des flux d'émissions par volatilisation 34
1.2.1. Mesures en conditions réelles au champ : Méthodes micro-météorologiques / modèle inverse…….. 34
1.2.2. Mesures en conditions semi-contrôlées : Tunnels de ventilation 35
1.2.3. Mesures en conditions contrôlées : Mesures en laboratoire 36
2. Disponibilité du pesticide à la surface des feuilles pour la volatilisation : processus impliqués 40
2.1. Le processus de pénétration foliaire 41
2.1.1. Facteurs affectant la pénétration foliaire 44
2.1.2. Etude expérimentale portant sur le processus de pénétration foliaire 46
2.2. Le processus de photodégradation 48
2.2.1. Facteurs affectant la photodégradation 49
2.2.2. Etude expérimentale portant sur le processus de photodégradation 50
3. Les modèles existants pour l'étude de la volatilisation des pesticides depuis les plantes 52
3.1. Le modèle PEM 52
3.2. Le modèle PEARL 54
3.3. Le modèle Plant X / Cemos-Plant 56
4. Etat de connaissances sur les pesticides ciblés dans la thèse 58
4.1. Chlorothalonil 60
4.2. Epoxiconazole 60
4.3. Fenpropidine 61

4.4. Parathion 61

Références 63

Chapitre II : Simulation des flux de volatilisation des pesticides depuis les plantes : adaptation du modèle SURFATM aux pesticides 72

1. Introduction 74

2. Adaptation of a resistive model to pesticide volatilization from plants at the field scale: Comparison with a dataset (Lichiheb et al. 2014). 75

2.1. Abstract 77

2.2. Introduction 78

2.3. Material and Methods 80

2.3.1. SURFATM-Pesticides description 80

a. Aerodynamic and boundary layer resistances 81

b. Modelling pesticide volatilization from the canopy 82

2.3.2. Dataset used for the volatilization study 83

2.3.3. Initialization of the model 84

2.3.4. SURFATM-Pesticides accuracy analysis 85

2.4. Results and discussion 85

2.4.1. Energy Balance and Surface Temperature 85

2.4.2. Pesticide Volatilization Flux 88

2.4.3. Sensitivity analysis 91

2.4.4. Pesticide Residues on Plant Leaves 94

2.5. Conclusion and perspectives 97

2.6. Acknowledgments 97

Références 98

Chapitre III : Etude expérimentale des processus de pénétration foliaire et de photodégradation des pesticides…… 102

1. Introduction 104

2. Etude expérimentale du processus de pénétration foliaire 105

2.1. Etude du devenir du chlorothalonil et de l'epoxiconazole sur les feuilles de blé: Measured leaf penetration and volatilization of chlorothalonil and epoxiconazole applied on wheat leaves (Lichiheb et al.). 105

2.1.1. Abstract 107

2.1.2. Introduction 108

2.1.3. Materials and methods ... 109
a. Laboratory system ... 109
b. Plant material ... 110
c. Pesticide application ... 110
d. Extraction of polyurethane foam plugs ... 112
e. Extraction of leaves ... 114
f. Analyses ... 115
2.1.4. Results and discussion ... 115
a. Overall mass balance recovery ... 115
b. Pesticide volatilization from plant leaves ... 116
c. Pesticide fate in plant leaves ... 117
d. Estimation of the effective fungicide penetration rate constant into foliar tissue ... 120
2.1.5. Conclusions ... 122
2.1.6. Acknowledgements ... 122
2.2. Etude du devenir de la fenpropidine sur les feuilles de blé ... 123
2.2.1. Materials and methods : pesticides used and experiments carried out ... 123
2.2.2. Results and discussion ... 124
a. Overall mass balance recovery and fenpropidin fate after application on wheat leaves 124
b. Estimation of the effective fungicide penetration rate constant into foliar tissue ... 125
c. Relationships between physicochemical properties of pesticides and leaf penetration process ... 126
2.2.3. Conclusion ... 129
3. Etude expérimentale du processus de photodégtadation des pesticides ... 131
3.1. Produits chimiques utilisés ... 131
3.2. Caractéristiques spectrales des molécules ciblées ... 131
3.3. La démarche proposée ... 132
3.4. Préparation des films de cire ... 134
3.5. Traitement des films de cire ... 134
3.5.1. Préparation des solutions ... 134
3.5.2. Application du fongicide ... 135
3.5.3. Irradiation des films traités ... 136
3.5.4. Rinçage des films de cire ... 137

3.5.5. Analyse des échantillons 137
3.6. Etude de la cinétique de photodégradation 138
3.7. Exploitation des résultats 138
3.7.1. Détermination de la concentration de référence 138
3.7.2. Etude de la cinétique de photodégradation 140
3.7.3. Détermination de la vitesse de photodégradation 144
3.8. Conclusion 145
Références 146
Chapitre IV : Description du processus de pénétration foliaire à partir des propriétés physico-chimiques des pesticides: amélioration du modèle SURFATM-Pesticides 150
1. Introduction 152
2. Implementation of the effects of physicochemical properties on the foliar penetration of pesticides and its potential for estimating pesticide volatilization from plants (Lichiheb et al.). 153
2.1. Abstract 155
2.2. Introduction 156
2.3. Material and methods 158
2.3.1. Model description 158
a. Mass balance and decomposition of leaf compartments 159
b. Flux parameterization 160
2.3.2. Datasets used for the volatilization study 164
2.3.3. Initialization of the model 165
2.3.4. Sensitivity analysis 167
2.4. Results 167
2.4.1. Pesticide volatilization flux 167
2.4.2. Sensitivity analysis 172
2.5. Discussion 174
2.5.1. Analysis of the parameterization reliability of leaf penetration coefficient (k_{pen}) 174
2.5.2. Effect of the formulation 177
2.5.3. Uncertainties of pesticide physicochemical properties 177
2.6. Conclusion and perspectives 178
Références 179
Chapitre V : Discussion générale 184

1. Mécanismes impliqués dans la volatilisation des pesticides depuis un couvert végétal : couplages, formalismes et modélisation 187

2. Paramètres décrivant les mécanismes impliqués dans la volatilisation des pesticides : approche et accessibilité expérimentale 188

3. Généricité des approches de modélisation de la volatilisation des pesticides depuis le couvert végétal : difficultés, limites et verrous. 190

Conclusion et perspectives 194

Annexes 202

Liste des Figures

Figure 1: Principaux processus impliqués dans les transferts des pesticides responsables de leur dispersion dans l'environnement (Aubertot et al., 2005). 18
Figure 2: Facteurs influençant le flux de volatilisation des pesticides après leur application au champ (Bedos et al, 2005). 22
Figure 3: Chambre de volatilisation avec une source de rayonnement (Muller et al., 1997). 37
Figure 4: Chambre de volatilisation à petite dimension (Staffa, 2011). 38
Figure 5: Les processus de dissipation des pesticides dans l'environnement après leur application à la surface des feuilles. 40
Figure 6: Schéma simplifié de la structure d'un modèle de cuticule (Scalla, 1991). 42
Figure 7: Cire épicuticulaire de blé (a) vue de dessus de la cire épicuticulaire (barre = 2µm), (b) coté basal de la cire épicuticulaire (barre=1µm) (Koch et al., 2006) 42
Figure 8: Photographie du Suntest 51
Figure 9: Schéma des différents compartiments de distribution des pesticides à la surface foliaire utilisé par le modèle PEM (Scholtz et al., 2002a). $\mathbf{C_1}$ est la concentration du pesticide au-dessus du couvert, $\mathbf{C_2}$ est la concentration du pesticide dans l'eau à l'interface air/eau, $\mathbf{C_2^*}$ est la concentration du pesticide dans l'air en équilibre avec C_2, $\mathbf{C_3^*}$ est la concentration du pesticide dans l'eau, $\mathbf{C_4}$ est la concentration du pesticide à saturation à l'intérieur de la cuticule, $\mathbf{l_c}$ est l'épaisseur de la cuticule et $\mathbf{l_w}$ est l'épaisseur du film d'eau à la surface foliaire. 53
Figure 10: Resistive scheme for Pesticides and heat exchange models. Where z is the height above ground; R_a, R_{ac}, R_{bc}, and R_{bs} are respectively aerodynamic resistance above the canopy, aerodynamic resistance inside the canopy, canopy boundary layer resistance, and soil boundary layer resistance; F_{vol} is the pesticide volatilization flux from the canopy surface; χ_a, χ_c, χ_l, and χ_{soil} refer to pesticide concentration in the air, pesticide concentration in the canopy, pesticide concentration just above the leaves, and pesticide concentration in the soil; T_a, T_c, T_l, and T_{soil} refer to air temperature, canopy temperature, leaf temperature, and soil temperature; z_{ref}, z_0 and z_{os} refer to reference height, canopy roughness height and soil roughness height respectively. ... 80
Figure 11: Comparison of modeled and measured components of the energy balance and leaf temperature. (a) latent heat flux LE, (b) sensible heat flux H, (c) soil heat flux G, and (d) leaf temperature: T_{lm} is the measured leaf temperature, T_{ls} is the simulated leaf temperature, and T_a is the air temperature. 87
Figure 12: Comparison of measured and modeled flux volatilization as simulated without and with competing processes (AM is the aerodynamic profile method, and FIDES is the inverse modeling approach): (a) chlorothalonil, and (b) fenpropidin. 90
Figure 13: Sensitivity analysis on a) air temperature T_a and wind speed u(z), b) Leaf Area Index (LAI) and c) the sum of the rate coefficients of penetration and photodegradation $k_{pen} + k_{deg}$. The X-axis represents the range of uncertainty of each selected parameter. The Y-axis represents the ratio, expressed as a percentage, between the cumulated flux at the end of the simulation (g ha^{-1}) and its value for the reference simulation. 93

Figure 14: Evolution of modeled volatilization (**V**), photodegradation (**D**), leaf penetration (**P**) and pesticide residues on leaves (**R**) and comparison of the simulated breakdown to measurements on DOY 129: (a) chlorothalonil, and (b) fenpropidin. 96
Figure 15: Scheme of the experimental set-up in laboratory. 110
Figure 16: Scheme of the distribution of pesticide residue on and in the leaf quantified at the different steps of the extraction procedure. 114
Figure 17: Kinetics of volatilization of chlorothalonil and epoxiconazole after application on wheat leaves. TAR is the total applied radioactivity (y-axis). The error bars represent the standard deviations based on three replicates. 117
Figure 18: Distribution kinetics of ^{14}C-labelled fungicides between the different extracted fractions from leaves including water, ethanol and hexane extracted fractions and bound residues fraction: (a) formulated chlorothalonil, (b) formulated epoxiconazole, and (c) pure epoxiconazole. TAR is the total applied radioactivity (y-axis). The error bars represent the standard deviations based on three replicates. 119
Figure 19: Penetration into plant tissue of chlorothalonil and epoxiconazole applied on wheat leaves as a function of time. ● formulated chlorothalonil, □ pure epoxiconazole ■ formulated epoxiconazole. The dashed lines represent the first-order kinetics. The error bars represent the standard deviations based on three replicates. 121
Figure 20: Distribution kinetics of ^{14}C-labelled fenpropidin between the volatilized fraction and the different extracted fractions from leaves including water, ethanol and hexane extracted fractions and bound residues fraction. Contamination of the steel perforated support is also taken into account: (a) formulated fenpropidin and (b) pure fenpropidin. TAR is the total applied radioactivity –y-axis). The error bars represent the standard deviations based on two replicates for formulated fenpropidin and three replicates for pure fenpropidin. 124
Figure 21: Penetration into plant tissue of pure fenpropidin applied on wheat leaves as a function of time. The dashed lines represent the first-order kinetics. The error bars represent the standard deviations based on three replicates. 126
Figure 22: Lipophilicity dependence of the pesticide adsorption on the cuticle surface. ▵ Pure fenpropidin, ❑ pure epoxiconazole. The blue, red, green and violet dashed lines represent the relationship between the ethanol extracted fractions of pure compounds and the decimal logarithm of k_{ow} 1h, 3h, 6h and 24h after the application, respectively. 128
Figure 23: Water solubility dependence of the rate constant of penetration (k_{pen}). ▵ Pure fenpropidin, ❑ pure epoxiconazole, ○ pure chlorothalonil. WS is water solubility of pesticides. 128
Figure 24: Distribution kinetics of ^{14}C-labelled formulated fenpropidin between the volatilized fraction and the different extracted fractions from leaves including water, ethanol and hexane extracted fractions and bound residues fraction. Contamination of the steel perforated support is also taken into account: (a) distribution kinetic at 22.5 °C and (b) distribution kinetic at 17°C. TAR is the total applied radioactivity –y-axis). 130
Figure 25: Temperature dependence of the hexane extracted fraction of the formulated fenpropidin. 130

Figure 26: Spectres d'absorption du chlorothalonil et de la fenpropidine purs et formulés en solution dans un mélange 30% eau / 70% méthanol, $C_{chlorothalonil} = C_{Banko} = C_{fenpropidine} = C_{Gardian} = 10^{-5}M$: (a) spectre d'absorption du chlorothalonil pur et formulé (Banko), et (b) spectre d'absorption de la fenpropidine pure et formulée (Gardian).....132
Figure 27: Les étapes de préparation et du traitement des échantillons étudiés. 133
Figure 28: Cristallisoir contenant un film de paraffine d'une épaisseur de 1mm. 134
Figure 29: Distribution spectrale de la lampe Xénon du Suntest qui est munie de filtres UV et IR. 136
Figure 30: Les cristallisoirs traités et introduits dans le Suntest. 137
Figure 31: Pourcentage de récupération des produits purs et des produits formulés après évaporation du solvant : (a) chlorothalonil (CT) pur et formulé (Banko) et, (b) fenpropidine pur et formulé (Gardian).....139
Figure 32: Evaluation du processus de photodégradation du chlorothalonil pur (CT) et formulé (Banko): (a) Pourcentage de photodégradation du chlorothalonil pur après 24 h et 72 h d'irradiation et, (b) pourcentage de photodégradation du chlorothalonil pur et formulé appliqués sous forme de gouttes (goutte) et sous forme d'un film de 1mL (film) après 24 h d'irradiation. 141
Figure 33: Suivi de la disparition de la fenpropidine pure et formulée (Gardian) en fonction du temps d'irradiation : (a) fenpropidine, et (b) Gardian. 143
Figure 34: Evolution du logarithme du rapport C_t/C_0 pour la fenpropidine pure et formulée (Gardian) en fonction du temps d'irradiation. 144
Figure 35: Compartmental model for dissipation processes of pesticides applied on the leaf surface. 158
Figure 36: Comparison of measured and modeled flux volatilization in France as simulated without and with effects of formulation: (a) chlorothalonil, and (b) fenpropidin. 169
Figure 37: Comparison of measured and modeled flux volatilization in the Netherlands as simulated without and with effects of formulation: (a) chlorothalonil, and (b) parathion. The error bars represent the standard deviations based on the two measurement methods (AG and BR methods 171
Figure 38: Sensitivity analysis on: (a) vapor pressure, (b) log (k_{ow}) and (c) water solubility. X-axis represents the ratio between the value of the selected parameter and its value for the reference scenario. Y-axis represents (on the left) the ratio between the maximum flux (ng $m^{-2}s^{-1}$) and its value for the reference scenario and (on the right) the ratio between the cumulated flux at the end of the simulation (g ha^{-1}) and its value for the reference scenario.....173
Figure 39: The dependence of the rate coefficient of penetration on water solubility: comparison between experimental data and existing values of k_{pen} in the literature. The solid red line corresponds to the linear relationship between k_{pen} and WS for pure compounds (equation (IV.15)). The horizontal dashed lines represent the five main classes of penetration rate of formulated compounds as proposed by Leistra (2005). (□) experimental value of k_{pen} for pure chlorothalonil, (■) experimental value of k_{pen} for formulated chlorothalonil, (▲) experimental value of k_{pen} for formulated epoxiconazole, (△) experimental value of k_{pen} for pure epoxiconazole, (○) experimental value of k_{pen} for pure fenpropidin, (●) experimental value of

k_{pen} for formulated fenpropidin, (■) average value of k_{pen} for formulated chlorothalonil from the literature, (◇) value of kpen for pure haloxyfop-methyl from the literature, (◆) value of k_{pen} for formulated haloxyfop-methyl from the literature, (✳) average value of k_{pen} for formulated parathion from the literature, (+) value of k_{pen} for formulated fenpropimorph from the literature and (×) value of k_{pen} for formulated tridiphane from the literature. X-axis and Y-axis are shown in logarithmic scale. 176

Liste des Tables

Table 1: Liste socle nationale pour les pesticides à mesurer en priorité dans l'air ambiant (ANSES/ORP, 2010).....18
Table 2: Récapitulatif des méthodes de mesure des flux de volatilisation depuis les plantes 39
Table 3: Caractéristiques physico-chimiques des pesticides étudiés 59
Table 4: Physico-chemical properties of the two selected pesticides (ANSES, 2013). 84
Table 5: Calculated efficiency factors on latent heat flux (LE), sensitive heat flux (H), soil heat flux (G) and leaf temperature (T_l). 85
Table 6: Physico-chemical properties of chlorothalonil and epoxiconazole given by ANSES (2013) except parameters with a star * which are given by Gouzy and Farret (2005)...112
Table 7: Extraction of formulated ^{14}C-chlorothalonil, formulated ^{14}C-epoxyconazole and pure ^{14}C- epoxyconazole from polyurethane foams (PUF) plugs. 113
Table 8: Mass balance of experiments with formulated ^{14}C-chlorothalonil, formulated ^{14}C-epoxyconazole and pure ^{14}C-epoxyconazole. 116
Table 9: Physicochemical properties of fenpropidin given by ANSES (2013) except parameters with a star * which are given by Gouzy and Farret (2005). 123
Table 10: Complementary experiments carried out for fenpropidin. 124
Table 11: Conditions chromatographiques utilisées pour l'analyse des échantillons. 137
Table 12: Vitesse de photodégradation des pesticides étudiés 144
Table 13: Input data for the reference scenarios in France and the Netherlands 165
Table 14: Parameter values used in the simulations taking into account the effects of formultion on volatilisation and leaf penetration processes 166

Liste des symboles

a = coefficient de pondération
$\mathbf{A_L}$ = surface des feuilles
$\mathbf{A_p}$ = masse par unité de surface du pesticide sur la plante
$\mathbf{A_{p,ref}}$ = quantité de produit permettant de saturer la surface
$\mathbf{A_S}$ = surface de la parcelle
C(t) = concentration de pesticide restante à la surface foliaire au temps t
$\mathbf{C_e}$ = concentration du soluté à l'extérieur de la cuticule
$\mathbf{C_L}$ = concentration du produit dans les feuilles
$\mathbf{C_0}$ = concentration moyenne initiale de pesticide à la surface foliaire
$\mathbf{C^*_2}$ = concentration du pesticide à l'interface air/eau
d = hauteur de déplacement
D = dose agricole recommandée
$\mathbf{D_a}$ = coefficient de diffusion du pesticide dans l'air
$\mathbf{D_a\ (T)}$ = coefficient de diffusion du pesticide dans l'air à la température T
$\mathbf{D_c}$ = coefficient de diffusion dans la cuticule
$\mathbf{d_p}$ = épaisseur de la couche limite
e = taux d'eau dans la plante
E = épaisseur de la cuticule
F = flux de diffusion dans la cuticule
$\mathbf{F_{deg}}$ = flux de Photodégradation des pesticides à la surface de la cuticule
$\mathbf{F_{deg.ads}}$ = flux de photodégradation des molécules adsorbées à la surface de la cuticule
$\mathbf{F_{deg.non\text{-}ads}}$ = flux de photodégradation des molécules non-adsorbées à la surface de la cuticule
$\mathbf{F_L}$ = flux d'échange entre les feuilles et l'atmosphère
$\boldsymbol{f_p}$ = fraction de la feuille couverte par le pesticide
$\mathbf{F_{pen}}$ = flux de pénétration des pesticides à l'intérieur du tissue foliaire
$\mathbf{F_{pen.ads}}$ = flux de pénétration des molécules adsorbées à la surface de la cuticule
$\mathbf{F_{pen.non\text{-}ads}}$ = flux de pénétration des molécules non-adsorbées à la surface de la cuticule
$\mathbf{F_{vol}}$ = flux de volatilisation des pesticides
$\mathbf{F_{vol,act}}$ = flux de volatilisation réel
$\mathbf{F_{vol,pot}}$ = flux de volatilisation potentiel
$\mathbf{F_w}$ = flux de lessivage à l'eau de pluie
$\mathbf{F_0}$ = flux de volatilisation local
$\boldsymbol{f_{for.vol}}$ = facteurs représentant l'effet de la formulation sur la volatilisation
$\boldsymbol{f_{for.pen}}$ = facteurs représentant l'effet de la formulation sur la pénétration foliaire
I = facteur de tortuosité
$\mathbf{I_{act}}$ = intensité du rayonnement solaire réelle
$\mathbf{I_{ref}}$ = intensité du rayonnement solaire de référence (= 500 Wm^{-2})

K = coefficient de partage entre la couche cuticulaire et le réservoir adjacent
k = constant de Von Karman (=0.4)
$\mathbf{k_{deg}}$ = coefficient de photodégradation
$\mathbf{k_{deg\ (ref)}}$ = coefficient de photodégradation à l'intensité du rayonnement solaire de référence
$\mathbf{K_h}$ = constante de Henry
$\mathbf{K_{La}}$ = coefficient de partition entre les feuilles et l'atmosphère
$\mathbf{K_{Lw}}$ = coefficient de partition entre les feuilles et l'eau
$\mathbf{k_{pen}}$ = coefficient de pénétration foliaire
$\mathbf{k_{pen.for}}$ = coefficient de pénétration foliaire pour les pesticides formulés
$\mathbf{K'_T}$ = coefficient de transfert du pesticide
L = Longueur de Monin-Obukhov
LAI = indice de surface foliaire
LW = longueur caractéristique des feuilles
M = masse molaire
$\mathbf{M_d}$ = masse sèche surfacique
$\mathbf{M_L}$ = masse de la feuille
$\mathbf{M_s}$ = masse de produit à apporter par feuille
M(t) = fraction de pesticide ayant pénétrée à l'intérieur du tissu foliaire au temps t
$\mathbf{M_W}$ = masse fraîche surfacique
$\mathbf{M_0}$ = fraction totale de pesticide à la surface foliaire
P = coefficient de perméabilité
Pr = nombre de Prandtl (=0.72)
$\mathbf{P_{sat}(T)}$ = pression de vapeur saturante du pesticide à la températre T
$\mathbf{P_{sat}(ref)}$ = pression de vapeur saturante du pesticide à la température de référence T_{ref}
$\mathbf{P_{sat.for(ref)}}$ = pression de vapeur saturante du pesticide formulé à la température de référence T_{ref}
$\mathbf{Q_{leaf}}$ = quantité de pesticide à l'intérieur du tissue foliaire
$\mathbf{Q_{surf}}$ = quantité de pesticide à la surface de la cuticule
$\mathbf{Q_{surf.ads}}$ = quantité de pesticide adsorbée à la surface de la cuticule
$\mathbf{Q_{surf.non\text{-}ads}}$ = quantité de pesticide non-adsorbée à la surface de la cuticule
Q(t) = quantité de pesticide à la surface foliaire évoluant dans le temps
R = constante des gaz parfaits (= 8.314 J mol^{-1} K^{-1})
$\mathbf{R_a}$ = résistance aérodynamique
$\mathbf{R_{ac}}$ = résistance aérodynamique à l'intérieur du couvert
$\mathbf{R_{bc}}$ = résistance de la couche limite du couvert
$\mathbf{R_{bcp}}$ = résistance de la couche limite du couvert liée aux pesticides
$\mathbf{R_{bs}}$ = résistance de couche limite du sol
$\mathbf{R_{tot}}$ = résistance totale d'échange
Sc = nombre de Schmit
S = surface de la feuille
t = temps
T = température

$\mathbf{T_a}$ = température de l'air
$\mathbf{T_c}$ = température du couvert
$\mathbf{T_l}$ = température des feuilles
$\mathbf{T_{ref}}$ = tempéruture de référence (=298 K (25°C))
$\mathbf{T_{soil}}$ = température du sol
u* = vitesse de frottement
$\mathbf{u(h_c)}$ = vitesse du vent à la hauteur du couvert
u(z) = vitesse du vent à la hauteur z
ν = viscosité cinématique de l'air
χ_a = concentration du pesticide dans l'air à la hauteur de référence z_{ref}
χ_c = concentration gazeuse du pesticide dans le couvert
χ_l = concentration du pesticide dans les feuilles
χ_{leff} = concentration gazeuse du pesticide en équilibre avec la fraction disponible sur la feuille
χ_{soil} = concentration du pesticide dans le sol
y_{sim} = valeurs simulées
$y_{\exp}$ = valeurs expérimentales
$\overline{y_{\exp}}$ = moyenne des valeurs expérimentales
z = hauteur depuis la surface du sol
$\mathbf{z_{ref}}$ = hauteur de référence
$\mathbf{z_0}$ = longueur de rugosité
$\mathbf{z_{os}}$ = rugosité de la surface du sol
α_u = coefficient d'atténuation pour la diminution de la vitesse du vent dans le couvert
λ = quantité du produit permettant de saturer la surface ($=10^5$ µg m^{-2})
λ_e = taux d'élimination
λ_m = taux d'élimination du produit par métabolisme
λ_p = taux d'élimination du produit par photodégradation
ΔH_{vap} = enthalpie de vaporisation ($=95\,000$ J mol^{-1})
Δt = pas de temps
Ψ_H = fonction de correction de stabilité pour la quantité de mouvement

Introduction générale

1. Contexte général

Les travaux de la FAO (*Food and Agriculture Organization*) ont démontré que pour répondre aux besoins alimentaires d'une population mondiale de 9 milliards d'habitants en 2050, la production agricole mondiale doit augmenter de 70% et doubler dans les pays en voie de développement (Alexandratos et Bruinsma, 2012). Ainsi, l'agriculture fait appel aux produits phytosanitaires afin d'augmenter les rendements et régulariser la production. Ces derniers sont destinés à protéger les plantes cultivées et les produits récoltés des attaques de champignons parasites, d'insectes, d'acariens ou encore à détruire les adventices. Cependant, leurs utilisations peuvent être très diverses, depuis les applications au champ en agriculture, jusqu'au désherbage des parcs. La France est le premier producteur agricole européen, mais également le 3ème consommateur mondial de pesticides et le 1er utilisateur en Europe (UIPP, 2013). Une fois appliqués, les produits se distribuent dans les différents compartiments environnementaux engendrant ainsi une potentielle exposition de la population et des écosystèmes à ces produits. Ainsi le gouvernement français a pris l'engagement, lors du Grenelle de l'environnement, de réduire de moitié l'usage des pesticides entre 2008 et 2018 (plan Ecophyto). Cet engagement vise à réduire les risques potentiels encourus par la population générale, d'abord vis-à-vis des pollutions des eaux souterraines et de surface puis, plus récemment vis-à-vis des pollutions atmosphériques (Aubertot et al., 2005).

Dans ce contexte, des travaux ont été conduits par le groupe d'étude rattaché au comité d'orientation et de prospective scientifique de l'ORP (Observatoire des Résidus de Pesticides) dont les missions consistent à rassembler les résultats des mesures de pesticides dans différents milieux et à exploiter ces données pour estimer les niveaux d'exposition des populations aux pesticides (ANSES/ORP, 2010). En ce qui concerne l'air, ces travaux ont été effectués à partir de données disponibles recueillies entre 2000 et 2006 dans le cadre des campagnes de mesures réalisées par les AASQA (Associations Agrées de Surveillance de la Qualité de l'Air). Il est à noter qu'aucune réglementation n'existe pour suivre la contamination de l'air par les pesticides. Les données utilisées lors de cette étude reposent sur des campagnes de mesures ponctuelles menées par certaines AASQA. Cette base de données compte néanmoins plus de 2000 prélèvements et environ 170 substances actives. Les résultats ont montré que 12% des substances recherchées ont donné lieu à une quantification des concentrations dans le compartiment atmosphérique : 43% des substances détectées présentent une concentration inférieure à 1 ng m^{-3}, 33% présentent une concentration comprise entre 1 et 10 ng m^{-3} et 24% enregistrent une concentration supérieure à 10 ng m^{-3}. Cette étude a permis de préciser que la quantification des substances présente une variabilité saisonnière (liée aux périodes d'application) avec un niveau de fond permanent pour certains pesticides tout au long de la période d'étude. Les informations ainsi recueillies ainsi que les méthodes de hiérarchisation multicritères de sélection des pesticides à surveiller en priorité (Gouzy et Farret, 2005) ont permis à un groupe de travail des AASQA (le groupe Alpha), en concertation avec l'ORP, d'établir une liste nationale socle de 41 pesticides à mesurer dans l'air ambiant (Tableau 1). Ils ont été

sélectionnés principalement en fonction de leur toxicité, de leur tonnage d'utilisation, de leur volatilité et de leur temps de résidence dans l'atmosphère (ANSES/ORP, 2010). Cette liste est amenée à être actualisée selon son application à une région donnée ou selon l'évolution de l'utilisation des composés.

Table 1: Liste socle nationale pour les pesticides à mesurer en priorité dans l'air ambiant (ANSES/ORP, 2010).

41 molécules de la liste socle		
acétochlore	époxiconazole	pendiméthaline
aclonifen	éthoprophos	procymidone
alachlore	fenhexamide	propachlore
atrazine	fenoxycarbe	prosulfocarbe
captane	fenpropidine	pyriméthanil
chlorothalonil	fenpropimorphe	pyrimicarbe
chlorpyriphos éthyl	flurochloridone	tébuconazole
cymoxanil	folpel	tébutame
cyprodinil	krésoxim-methyl	terbuthylazine
dichlobenil	lindane	tolylfluanide
diméthénamide	métazachlore	trifloxystrobine
dimethomorphe	métolachlore*	trifluraline
diphénylamine	oxadiazon	vinchlozoline
endosulfan	parathion méthyl	

* s-métolachlore

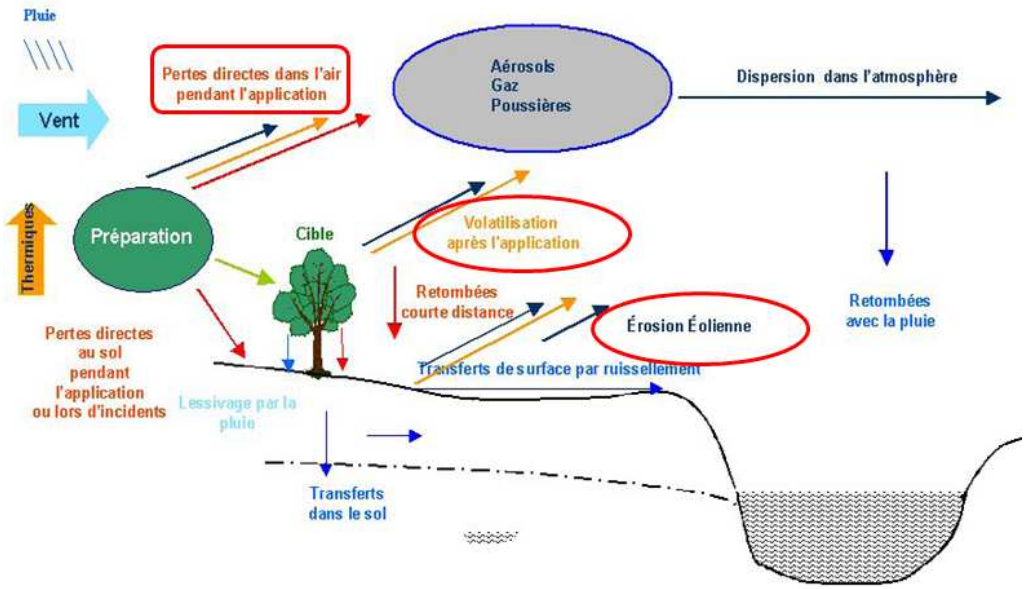


Figure 1: Principaux processus impliqués dans les transferts des pesticides responsables de leur dispersion dans l'environnement (Aubertot et al., 2005).

La présence de pesticides dans l'atmosphère, à différents niveaux de concentration selon les composés, la période de l'année ou la localisation géographique (milieu rural, urbain, distance à la source) nécessite d'identifier, quantifier et comprendre quelles sont les sources de pesticides vers l'atmosphère. La description de ces sources pourrait alors être intégrée dans des modèles de pollution atmosphérique tel que CHIMERE (CHIMERE, 2005 ; Vautard et al., 2001). L'implémentation des processus de devenir des pesticides dans l'atmosphère (dégradation, dépôt sec et humide, partition gaz particule) permettrait à ce modèle de prédire la contamination de l'air par les pesticides et ainsi d'interpréter les données obtenues par les AASQA.

Avec 90% des pesticides utilisés pour la protection des cultures, l'activité agricole présente la principale source de contamination de l'atmosphère par les pesticides (Aubertot et al., 2005). L'application des pesticides au champ peut se faire de plusieurs manières, le plus souvent par pulvérisation de liquide sur les plantes et le sol. Durant un épandage par pulvérisation, plusieurs voies de pertes vers l'atmosphère sont possibles : des pertes directes dans l'air pendant l'application et des pertes en post application (Figure 1).

- **Les pertes à l'application**

Les pertes à l'application des pesticides se produisent à des degrés variés, compris entre 1 et 75% de la dose appliquée (Bahrouni, 2010). Ces pertes s'effectuent à la fois sous forme d'aérosols liquides (fines gouttes) et en phase vapeur. La dérive est le phénomène ponctuel ayant lieu pendant l'application qui, selon la définition, considère la fraction de pulvérisation qui sort de la parcelle traitée ou ne considère que le dépôt au sol en proximité de la parcelle traitée de cette fraction dispersée par le vent (CORPEN, 2007).

Les pertes immédiates dans l'air au moment de l'application sont très dépendantes des conditions locales lors de l'application, des techniques d'application (principalement la configuration et le réglage des pulvérisateurs) et du stade de développement de la végétation (Wolters, 2003). Dans des études menées par Pimentel (1995) aux USA sur les pertes des pesticides et leur impact environnemental, seulement 0,03% des pesticides appliqués atteindraient leurs cibles et les pertes par dérive varient de 10 à 30% de la dose appliquée. Des expérimentations menées dans un contexte viticole français pour de nombreuses configurations matérielles et météorologiques montrent que les pourcentages des pesticides appliqués sur le couvert perdus à l'application peuvent être importants : entre 10 et 45% arrivent directement sur le sol et entre 15 et 40% partent dans l'air (Sinfort et al., 2009). Une étude récente en viticulture menée en région méditerranéenne a montré que la fraction perdue par dérive est de 1 à 36% pour la configuration caractérisée par des fines gouttelettes, et 0.4 à 25% pour la configuration produisant de grosses gouttelettes (Bahrouni, 2010).

- **Les pertes en post-application**

L'étude de la dispersion atmosphérique des pesticides en post-application est relativement récente. Plusieurs études ont permis de mettre en évidence que cette voie de transfert des pesticides vers l'atmosphère dépend de deux phénomènes :

- ***L'érosion éolienne :*** compte tenu de leurs propriétés physico-chimiques, certains pesticides peuvent être retenus par les constituants minéraux et organiques du sol. L'érosion éolienne représente la remise en suspension par le vent des pesticides appliqués sous forme de poudre mouillable en surface du sol ou des particules de sol sur lesquelles une partie du pesticide peut être adsorbée. Il existe une importante incertitude dans l'estimation de cette voie de dissipation. Certains auteurs indiquent que la quantité perdue par érosion éolienne est relativement faible (< 1%). D'autres auteurs démontrent qu'il s'agit plutôt d'une voie de dissipation non négligeable pour certains pesticides (de 1.4 à 6.7% de la dose appliquée) (CORPEN, 2007).

- ***La volatilisation :*** la volatilisation est l'un des principaux mécanismes de dissipation des pesticides dans l'environnement après leur application sur le sol ou sur la plante. En effet la volatilisation des pesticides depuis un sol nu ou un couvert végétal peut représenter une voie de dissipation majeure. La volatilisation des pesticides se produit d'une façon continue et sur des périodes de temps assez longues (Wolters, 2003). Par ailleurs, les pertes par volatilisation s'échelonnent de quelques jours à plusieurs semaines, suivant parfois un cycle diurne (Bedos et al., 2002). Les taux de pertes sont de quelques 0.1% jusqu'à quelques dizaines de % de la dose appliquée avec des flux de volatilisation mesurés dans différentes situations variant le jour de l'application entre 0.1 g ha^{-1} h^{-1} à près de 100 g ha^{-1} h^{-1} selon le pesticide considéré. Selon le rapport fourni par le comité d'orientation pour des pratiques agricoles respectueuses de l'environnement (CORPEN, 2007), la volatilisation en post-application au niveau des cultures ou des sols pourrait représenter plus de 80% de l'émission dans l'air.

  L'étude du déterminisme de la volatilisation de post-application menée depuis les années 1980 aux USA et plus récemment en Europe a permis de mettre en évidence des flux d'émission très variables dépendant des quatre facteurs suivants (Figure 2) :

- *Les caractéristiques du produit :* les propriétés physico-chimiques de la matière active considérée sont toutes impliquées à divers degrés dans les processus qui interviennent dans son devenir dans le sol et/ou les plantes (pression de vapeur, coefficient de partage octanol/eau, solubilité dans l'eau, ...) (Calvet et al., 2005). Par ailleurs, une matière active n'est jamais utilisée seule en conditions réelles au champ. Elle est appliquée sous forme de produits formulés commerciaux contenant d'additifs de la formulation (adjuvants) qui permettent son application au champ et favorisent son efficacité. Ces derniers peuvent

avoir un impact considérable sur le devenir des pesticides après leur application (de Ruiter et al., 2003). Les formulations commerciales des pesticides sont adaptées au mode d'action de la matière active. En effet la formulation peut favoriser la disponibilité de la matière active à la surface de la feuille quand il s'agit de produits de contact. En revanche dans le cas des produits systémiques, la formulation facilite la pénétration de la matière active à l'intérieur du tissu foliaire afin d'être véhiculée par la sève dans toute la plante. Nous distinguons également différents types de formulation selon l'état de la matière active (Scalla, 1991). Dans le cas où la matière active est dissoute, nous pouvons caractériser deux types de formulations : la formulation en concentré soluble (CS) qui contient la matière active dissoute à forte concentration dans l'eau et la formulation en concentré émulsionnable (CE) qui contient la matière active dissoute dans un solvant émulsifiant. Pour la matière active non dissoute, cette dernière peut être formulée en poudre mouillable qui contient des tensioactifs assurant la suspension dans l'eau de la matière active micronisée sous forme de fins cristaux.

- *Les conditions météorologiques :* le vent, l'humidité, la pluviométrie, la stabilité atmosphérique et surtout la température puisqu'elle a un effet important sur les caractéristiques physico-chimiques des pesticides (CORPEN, 2007).

- *Les propriétés de surface :* d'une part, les propriétés des sols : la teneur en eau du sol, sa température, sa texture, sa structure ainsi que la teneur en matière organique semblent avoir un effet important sur la volatilisation des pesticides depuis le sol (Bedos et al., 2009). D'autre part, les propriétés de la surface foliaire peuvent avoir un fort impact sur la volatilisation des pesticides depuis la plante. Les propriétés les plus influentes sont liées à la nature de la plante en question, son âge ainsi que son stade de développement (van den Berg et al., 1999).

- *Les pratiques culturales :* les techniques d'application des pesticides qui conditionnent la quantité a priori des pertes immédiates de produit dans l'air (Bedos et al., 2005), le travail du sol, la date et la dose d'application.

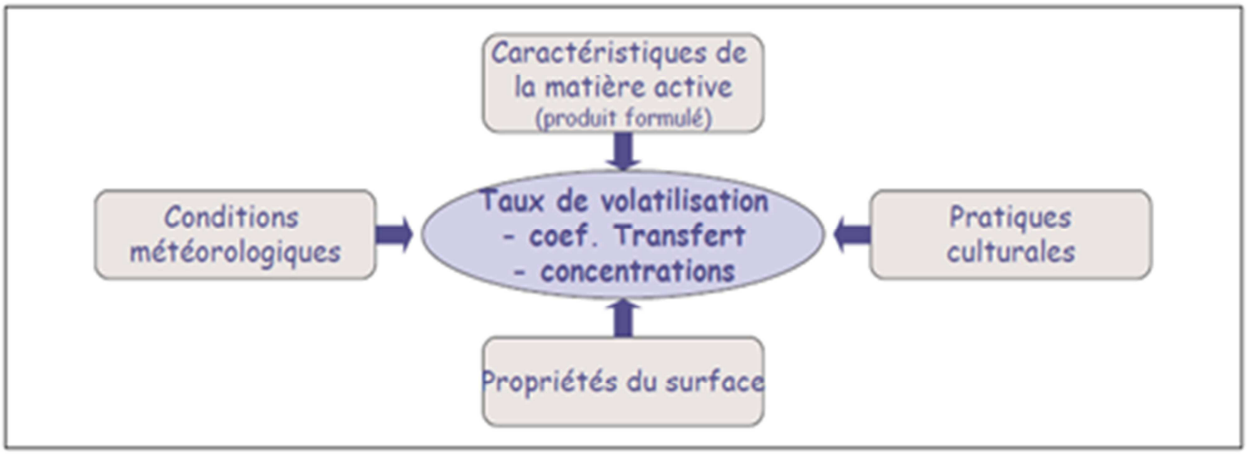


Figure 2: Facteurs influençant le flux de volatilisation des pesticides après leur application au champ (Bedos et al, 2005).

Le processus de volatilisation a fait l'objet de plusieurs études expérimentales (notamment en ce qui concerne la volatilisation depuis le sol) mais la complexité des interactions entre facteurs environnementaux et agronomiques ainsi que le nombre de matières actives utilisées rend incontournable l'utilisation de la modélisation pour étudier la volatilisation des pesticides vers l'atmosphère. Nous avons pu identifier plusieurs modèles mécanistes décrivant la volatilisation depuis un sol nu tel que le modèle Volt'Air (Bedos et al., 2009 ; Garcia et al., 2011). Pour ce qui est de la volatilisation depuis la plante, peu de modèles existent. Cette voie de transfert est à ce jour la moins bien renseignée bien qu'elle soit reconnue plus intense et plus rapide que la volatilisation depuis le sol et malgré le fait que de nombreux pesticides soient appliqués sur couvert végétal. Le manque de connaissances sur le processus de volatilisation des pesticides depuis les plantes est lié essentiellement à la complexité des interactions entre les processus ayant lieu à la surface de la feuille et qui sont en compétition avec la volatilisation, à savoir la pénétration foliaire, la photodégradation et le lessivage par la pluie. Ces processus conditionnent la persistance des pesticides à la surface foliaire et leur disponibilité pour la volatilisation. Ainsi, l'estimation de la volatilisation depuis les plantes est donc actuellement le chaînon manquant dans l'élaboration d'un outil d'estimation des émissions globales de pesticides vers l'atmosphère à l'échelle de la parcelle.

2. Objectifs et démarche du travail de thèse

Dans ce cadre, l'objectif général de ce travail de thèse repose sur le développement d'un modèle mécaniste de volatilisation des pesticides depuis le couvert végétal. Pour parvenir à cet objectif, nous nous sommes basé sur le modèle SURFATM (Personne et al., 2009) qui décrit les échanges de gaz traces, d'eau et d'énergie entre le sol, la végétation et l'atmosphère à l'échelle de la parcelle. L'originalité de ce modèle réside dans sa description mécaniste des conditions micro-météorologiques à l'intérieur du couvert végétal. Des résultats très satisfaisants ont été obtenus pour l'ammoniac et l'ozone (Personne et al., 2009 ; Stella et al., 2011).

Par rapport aux limites évoquées précédemment, la problématique principale de notre travail de recherche s'inscrit dans l'évaluation de la part relative des processus en compétition avec la volatilisation à la surface de la feuille afin de pouvoir quantifier la fraction de pesticide réellement disponible à la volatilisation. Nous avons donc cherché à évaluer et comprendre deux processus compétitifs : la pénétration du composé actif dans la feuille et sa photodégradation.

Pour ce faire, l'élaboration de protocoles expérimentaux en conditions contrôlées permettant d'étudier ces processus ainsi que leurs facteurs d'impact est devenu un objectif en soi pour pouvoir développer une paramétrisation mécaniste de ces processus. Par ailleurs, la mise en relation de ces paramétrisations avec les propriétés physico-chimiques des pesticides constitue un deuxième sous-objectif de ce travail de thèse. Cette approche est particulièrement cruciale pour pouvoir tendre vers une généricité du modèle, et donc son utilisation pour une multitude de pesticides.

Ce travail de thèse s'articule donc autour de la question suivante: « *Comment lever les verrous liés à la complexité des interactions pesticides/surfaces foliaires afin d'estimer la persistance des pesticides sur la feuille et par conséquent leur volatilisation depuis un couvert végétal ?* ». Afin de répondre à cette question notre travail s'est donc fondé sur une démarche couplée entre des expérimentations en conditions contrôlées et une modélisation intégrative des processus. Pour ce faire, nous nous sommes appuyés sur des collaborations extrêmement enrichissantes.

Ainsi ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres dont trois sont rédigés en anglais sous forme d'articles scientifiques. Les chapitres rédigés en anglais seront précédés d'une synthèse en français du contenu de l'article.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique sur le processus de volatilisation des pesticides depuis un couvert végétal mais aussi sur les processus entrant en compétition avec la volatilisation à la surface de la feuille (pénétration foliaire et photodégradation) ainsi que les facteurs de contrôle de ces processus. Les pesticides ciblés dans ce travail ainsi que les critères de choix de ces derniers sont également présentés.

Chapitre II : Simulation des flux de volatilisation des pesticides depuis les plantes : adaptation du modèle SURFATM aux pesticides

Ce chapitre traite du travail d'adaptation du modèle SURFATM aux pesticides selon une première approche de description des processus de volatilisation, de pénétration et de photodégradation inspirée du modèle PEARL (Leistra et Wolters, 2004) auquel SURFATM a été comparé en collaboration avec Erik van den Berg (Alterra, Wageningen). Le modèle a été testé sur un jeu de données existant portant sur des mesures en plein champ de flux de volatilisation de deux fongicides appliqués sur du blé. Cette première approche de modélisation nous a permis de réfléchir aux pistes d'amélioration de la paramétrisation des processus en compétition avec la volatilisation. Cette partie du travail est abordée par le biais d'un article scientifique publié dans le journal *Atmospheric Environment* :

Lichiheb N., *Personne E., Bedos C., Barriuso E., 2014. Adaptation of a resistive model to pesticide volatilization from plants at the field scale: Comparison with a dataset. Atmospheric Environment. 83, 260-268.*

Chapitre III : Etude expérimentale des processus de pénétration foliaire et de photodégradation des pesticides

Ce chapitre présente d'expérimentations en conditions contrôlées réalisées afin d'étudier la contribution relative des processus de pénétration foliaire et de photodégradation parmi l'ensemble des processus de dissipation des pesticides à la surface de la feuille. Deux séries d'expérimentations sont effectuées : (i) une étude simultanée des processus de volatilisation et de pénétration foliaire de trois fongicides (chlorothalonil, epoxiconazole et fenpropidine) appliqués sur des feuilles de blé, grâce au développement d'un système de chambre de volatilisation de petite dimension, et (ii) l'étude du processus de photodégradation en utilisant des cires de paraffine pour représenter la cuticule des feuilles. Cette partie du travail a été menée en collaboration avec Claire Richard (Laboratoire de Photochimie, CNRS-Université de Clermont-Ferrand).

Une partie des résultats obtenues dans le cadre des expérimentations portant sur les processus de volatilisation et de pénétration foliaire a fait l'objet d'un article scientifique soumis pour publication dans le journal *Environmental Science and Pollution Research* :

Lichiheb N., *Bedos C., Personne E., Benoit P., Bergheaud V., Fanucci O., Bouhlel J. and Barriuso E. Measured leaf penetration and volatilization of chlorothalonil and epoxiconazole applied on wheat leaves (submitted, Environmental Science and Pollution Research).*

Chapitre IV : Description du processus de pénétration foliaire à partir des propriétés physico-chimiques des pesticides : amélioration du modèle SURFATM-Pesticides

Ce chapitre présente l'amélioration du modèle SURFATM-Pesticides grâce à la paramétrisation du processus de pénétration foliaire en se basant sur les résultats expérimentaux obtenus (Chapitre III). La nouvelle version du modèle présente une approche de compartimentation de la surface foliaire qui permet d'identifier les processus qui contrôlent la distribution des pesticides sur et dans la feuille et par conséquent la quantification de la fraction disponible à la volatilisation. Cette nouvelle version du modèle a été testée sur le jeu de données utilisé pour valider la première version du modèle SURFATM-Pesticide, mais aussi sur un second jeu de données, obtenu grâce à la collaboration avec Erik van den Berg (Alterra, Pays-Bas). Ce second jeu de données porte sur des mesures de flux de volatilisation de deux pesticides appliqués sur la pomme de terre. Cette partie du travail est présenté par le biais d'un article scientifique en préparation pour soumission pour publication dans le journal *Science of the Total Environment :*

***Lichiheb N.**, Personne E., Bedos C., Van den Berg F. and Barriuso E. Implementation of the effects of physicochemical properties on the foliar penetration of pesticides and its potential for estimating pesticide volatilization from plants (in preparation).*

Chapitre V: Discussion générale

Ce chapitre comporte les principaux points de discussion de ce travail de thèse.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Ce chapitre présente un état des connaissances sur les processus de volatilisation, de pénétration foliaire et de photodégradation ainsi que les méthodes expérimentales disponibles permettant de mesurer ces processus. De plus il présente une synthèse des modèles existants permettant de décrire les flux de volatilisation depuis les plantes et intégrant ces processus compétitifs. Les pesticides ciblés dans ce travail ainsi que les critères de choix de ces derniers sont également présentés.

1. Description générale du processus de volatilisation et des méthodes expérimentales associées

Le transfert des substances phytosanitaires dans l'atmosphère est désigné sous le terme de volatilisation. La volatilisation est par définition un processus physico-chimique par lequel un composé est transféré de la phase solide ou liquide vers la phase gazeuse, indiquant un changement de phase. Il peut résulter d'une évaporation depuis la phase liquide, ou bien d'une sublimation depuis la phase solide.

Dans ce contexte la volatilisation est considérée comme un phénomène d'interface entre le sol, la plante et l'atmosphère. Dans le cas d'une application sur cultures, la volatilisation depuis les plantes est plus importante et plus rapide que depuis la surface du sol (Bedos et al., 2002 ; van den Berg et al., 1999). Ceci peut notamment s'expliquer par l'adsorption plus faible des pesticides sur les parties vertes des plantes que sur les particules du sol, l'exposition accrue des résidus de pesticides foliaires aux turbulences atmosphériques et une surface d'échange plus importante. D'après Rüdel (1997), dans les 24 h suivant l'application, les flux de volatilisation émis depuis le couvert végétal peuvent être jusqu'à 13 fois plus importants que ceux émis depuis le sol selon le pesticide considéré. Différentes études expérimentales ont été effectuées afin de mesurer cette voie de dissipation (Bedos et al., 2010 ; Breeze et al., 1992 ; Kromer et al., 2004 ; Kubiak, 2003 ; Kubiak et al., 1995 ; Stork et al., 1998). Ces études ont démontré que les pertes par volatilisation depuis les plantes peuvent varier de quelques pourcents à plus de 60% de la dose appliquée. Cette grande variabilité des pertes par volatilisation depuis un couvert végétal est fonction de différents facteurs : (i) les propriétés physico-chimiques des pesticides, la pression de vapeur se révélant comme étant le meilleur descripteur de la volatilisation des pesticides depuis la plante juste après leur application (Guth et al., 2004), (ii) les conditions météorologiques, particulièrement la température puisqu'elle a un effet fort sur la pression de vapeur des pesticides (Grain, 1982), et (iii) la persistance des pesticides à la surface foliaire (van den Berg et al., 1999) qui dépend des processus en compétition avec la volatilisation, telle que la pénétration foliaire (Breeze et al., 1992), la photodégradation (Ter Halle et al., 2006) et le lessivage par la pluie (Willis et al., 1996).

Les premières études concernant les méthodes de mesure des concentrations des pesticides dans l'atmosphère ont commencé dans les années 60, aux USA et au Canada (INERIS, 2000). Différentes études ont été réalisées afin de mettre en place des protocoles de mesure permettant une surveillance ponctuelle des produits phytosanitaires dans le milieu atmosphérique. Cependant, les mesures de flux d'émission reste une tâche difficile, car ces émissions sont : (i) faibles, (ii) très variables dans le temps et l'espace, et (iii) dépendent de multiples facteurs peu ou pas contrôlables (climat, plante, type de composé, etc.). La quantification préalable des concentrations atmosphériques des pesticides s'avère nécessaire pour obtenir des valeurs de flux d'émission. Les étapes de mesure des concentrations atmosphériques ainsi que les différentes méthodes de mesure de flux à diverses échelles spatiales sont présentées ci-après.

1.1. Mesures des concentrations atmosphériques

D'une manière générale, les pesticides sont présents dans l'atmosphère à l'état de gaz-trace. Leur concentration est faible et de l'ordre du ng m^{-3} jusqu'au µg m^{-3} au niveau de la source d'émission (parcelle, pulvérisateur). Par ailleurs, il est nécessaire de développer des techniques de mesure très sensibles. L'analyse des concentrations atmosphériques des pesticides ne peut pas se faire de manière directe par absence de capteurs directs ou d'analyseurs spécifiques à ces composés gazeux, même si des méthodes directes commencent à être mise au point (Vesin et al., 2012). La mesure des concentrations en pesticides dans l'air nécessite le passage par les trois étapes suivantes : échantillonnage-piégeage / extraction / analyse.

1.1.1. Piégeage

- Le piégeage de la phase particulaire se fait à l'aide de différents types de filtres (Sanusi, 1996) :
- fibre de verre : adapté pour le les pesticides qui sont peu réactifs et les polychlorobiphenyls ;
- fibre de verre téfloné : de nature inerte, utilisé pour l'étude d'Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques (HAPs) ;
- quartz ;
- membrane : utilisé pour la collecte de composés organiques volatiles.

- Le piégeage de la phase gazeuse (Sanusi, 1996) se fait à l'aide de :
- filtres imprégnés : non adapté aux composés fragiles, présentant une capacité de piégeage élevée même lorsque les concentrations en pesticides sont faibles ;
- adsorbants liquides : éthylène glycol, hexylene, etc ;
- adsorbants solides : les plus répandus sont les résines synthétiques telles que le TENAX, la mousse de Polyuréthane (PUF), les résines Amberlite (XAD), etc.

Malgré le développement de différents types de filtres et d'adsorbants, on n'arrive pas à bien distinguer la phase gazeuse de la phase particulaire (ANSES/ORP, 2010). La durée des prélèvements d'air doit être en accord avec l'information recherchée. Cette durée peut être relativement longue si on cherche à quantifier les pertes par volatilisation sans avoir des informations sur la dynamique des flux gazeux de pesticides. Le nombre de prélèvements à réaliser pour une durée de prélèvement donnée dépend de la méthode de mesure de flux choisie. Les prélèvements d'échantillons d'air se font généralement par un échantillonneur, adapté à l'échantillonnage recherché, qui aspire l'air à un débit connu et maitrisé.

1.1.2. Extraction

A la fin des prélèvements, les pesticides retenus par les adsorbants doivent être extraits de leur piège. La technique d'extraction doit être aussi spécifique que possible pour permettre d'isoler les pesticides sans altérer leurs structures. Il existe plusieurs méthodes d'extraction :

- Les méthodes d'extraction classiques :
  - Extraction au Soxhlet : considérée comme la méthode universelle pour l'extraction des composées à partir de matrices solides ; elle permet le traitement de solides de toutes tailles avec des solvants en phase liquide (Björklund et al., 2000).
  - Extraction aux ultrasons : caractérisée par un apport énergétique, elle a été appliquée pour l'extraction de pesticides de différents échantillons environnementaux (Mason et al., 2004).
  - Extraction par agitation à température ambiante : adaptée aux composés thermiquement fragiles (Bor et al., 1995).

Les méthodes d'extraction classiques présentent des inconvénients liés à des taux de récupération variables et une consommation importante de solvants organiques (El Mrabet, 2006). Une étape de concentration par évaporation du solvant d'extraction peut s'avérer indispensable si le niveau de concentration du pesticide dans l'extrait est faible, ce qui peut engendrer des pertes de composé (nécessité d'utiliser un étalon interne).

- Les méthodes d'extraction récentes :

Le développement de nouvelles méthodes d'extraction se base essentiellement dans la recherche d'une réduction de la quantité de solvants utilisés pour réduire les couts et les impacts sanitaires et environnementaux liés à l'utilisation de ces solvants (Wardencki et al., 2007). On peut recenser différents types d'extraction :

  - Extraction par les fluides supercritiques (Supercritical Fluid Extraction, SFE) : développée au début des années 1980. Elle s'effectue en présence d'un fluide qui possède des propriétés intermédiaires entre celle des liquides et celles des gaz. L'utilisation de cette méthode permet de réduire la consommation de solvant organique et le temps d'extraction (Beyer et Biziuk, 2008).

- Extraction assistée par champ micro-ondes (Microwave Assisted Extraction, MAE) : l'étude menée par El Mrabet (2006) a montré que l'efficacité de l'extraction par cette méthode est similaire à celle au Soxhlet ; par ailleurs cette méthode permet l'utilisation d'une faible quantité de solvant.
- Extraction accélérée en solvant chaud sous pression (Accelerated Solvant Extraction, ASE) : elle a été introduite dans les années 90, permettant une extraction par des solvants liquides conventionnels à des températures et des pressions élevées permettant de modifier leurs propriétés solvantes (El Mrabet, 2006).
- Extraction par désorption thermique : décrite par Cessna et Kerr (1993) pour la quantification de la trifluraline et le triallate dans l'air. Cette méthode est caractérisée par une courte durée d'extraction et une consommation nulle de solvants (Pattey et al., 1995), et donc une absence de dilution permettant d'abaisser très significativement les limites de quantification. Bedos et al. (2006) ont mesuré la volatilisation depuis le sol de la trifluraline durant 6 jours. Ils ont démontré que le système basé sur l'extraction par désorption thermique est un système à sensibilité élevé. En effet, grâce à ce système ils ont pu quantifier les flux de volatilisation de la trifluraline sur une durée de 13 jours après l'application, alors que l'extraction par solvant et agitation ne le permettait pas.

1.1.3. Analyse

L'analyse permet de déterminer la quantité de chaque pesticide piégée et extraite. Cette quantité est ramenée au volume d'air échantillonné par le système de pompage pour pouvoir déterminer la concentration en pesticides dans l'air ambiant. Les techniques analytiques souvent employées sont:

- Techniques chromatographiques
  - La chromatographie en phase gazeuse (CPG) : technique de séparation qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être volatilisés par chauffage sans décomposition. Elle est utilisée pour l'analyse de molécules thermostables, volatils ou semi-volatils, non ou moyennement polaires et elle est applicable à environ 60% des pesticides (van der Hoff et van Zoonen, 1999) ; cette technique permet le couplage en ligne avec les méthodes d'extraction par désorption thermique.
  - La chromatographie en phase liquide (CPL) : technique de séparation des composés selon les différences d'affinité entre la phase stationnaire et la phase mobile liquide, elle est adaptée aux molécules organiques non volatils, thermosensibles et de polarité élevée (El Mrabet, 2006).

Les deux techniques chromatographiques présentées antérieurement peuvent être couplées à des détecteurs spécifiques ou universels (Sanusi, 1996) :

- Détection par spectrométrie de masse (SM) : outil de détection quasi-universel pouvant aussi être utilisé pour l'identification des composés inconnus ; il peut être couplé aux deux techniques CPG et CPL.
- Détecteur à ionisation de flamme (FID) : associé à la CPG, détecteur quasi-universel mais avec une faible sensibilité, avec une réponse relativement proportionnelle au nombre de C dans la molécule, en fonction de ses capacités d'ionisation.
- Détecteur thermoionique (NPD) : associé à la CPG, adapté à l'analyse de pesticides contenant des atomes de phosphore ou d'azote tels que les pesticides organophosphorés.
- Détecteur à photomètre de flamme (FPD) : associé à la CPG, très sélectif pour l'analyse de composés contenant des atomes de soufre ou de phosphore.
- Détecteur à capture d'électrons (ECD) : associé à la CPG, adapté à l'analyse de pesticides organohalogénés.
- Détection par spectrophotométrie UV-visible : associé à la CPL, faible sélectivité et sensibilité pour l'analyse de traces de composés présents dans des matrices complexes.
- Détection par spectrophotométrie à barrette de diode : associé à la CPL, même principe que le détecteur UV-visible mais permettant l'acquisition de spectres complets des composés chromatographiés ce qui permet d'augmenter sa sélectivité et sa sensibilité.
- Détection par spectrophotométrie à fluorescence : associé à la CPL, sensible et sélective mais s'applique uniquement aux analytes qui possèdent des fluorophores.

- Techniques immunologiques (ELISA)
  Le principe de fonctionnement de cette méthode est fondé sur l'utilisation d'anticorps monoclonaux. L'inconvénient de cette méthode est qu'il faut avoir l'anticorps correspondant à chaque pesticide analysé alors qu'il n'existe pas dans le commerce d'anticorps monoclonaux pour chaque pesticide (Sanusi, 1996).

- Techniques associées à l'utilisation de pesticides radio-marqués : les pesticides radio-marqués avec, en particulier, du ^{14}C sont très largement utilisés au laboratoire, dans des conditions contrôlées, pour l'étude fine de mécanismes et pour l'élaboration des bilans complets, en y incluant des fractions non ou difficilement extractibles (donc non analysables par les techniques chromatographiques décrites précédemment). La scintillation en milieu liquide est la technique de quantification de base associée, cette technique consiste à mélanger la solution radioactive à mesurer à un liquide scintillant permettant de transformer les rayonnements ionisants, consécutifs aux désintégrations radioactives, en lumière, détectable et quantifiable (Kallmann, 1950).

1.1.4. Evaluation de la qualité des mesures des concentrations dans l'air

Les incertitudes portant sur la mesure des concentrations dans l'atmosphère peuvent concerner l'ensemble de la chaîne de mesure. Des tests ont été réalisés dans le but de s'assurer du bon déroulement des étapes de prélèvement, d'extraction et d'analyse.
Des tests de « perçage » ont été réalisés par l'INERIS en 2001 afin d'estimer l'efficacité du prélèvement des pesticides dans l'air. Ceux-ci consistent à mettre un second support de piégeage couplé en ligne avec le premier support contenant l'adsorbant utilisé pour le piégeage de la phase gazeuse du pesticide. L'échantillon d'air est aspiré au travers de ces deux supports. Si du pesticide est retrouvé sur le second support, cela montre que le piégeage dans le premier support n'est pas efficace et qu'une quantité inconnue de pesticides peut être perdue en fonction du volume d'air échantillonné.
Différents tests ont été réalisés par AIRPARIF (2007) permettant d'identifier les formes de contamination qui serait présente le long de la chaîne de mesure. Des marqueurs et des étalons internes sont introduits à chacune des étapes de la chaîne de mesure. La quantification de ces substances à la fin de la chaine analytique permet d'indiquer si d'éventuelles pertes ont eu lieu et d'assurer une meilleure quantification des composés lors de l'analyse.

1.2.Mesures des flux d'émissions par volatilisation

Différentes méthodes ont été développées pour estimer les flux de la volatilisation en post application des pesticides appliqués sur un couvert végétal. Le tableau 2 synthétise ces méthodes expérimentales qui peuvent être scindées en 3 types de mesure :

1.2.1. Mesures en conditions réelles au champ : Méthodes micro-météorologiques / modèle inverse

Les méthodes micro-météorologiques permettent une estimation réelle des quantités de composés chimiques émis dans l'atmosphère. Ces méthodes fournissent également de précieux renseignements sur l'effet des paramètres météorologiques sur les variations diurnes et nocturnes des flux. Elles s'appliquent aux pesticides à partir du moment où l'on mesure les concentrations en pesticides dans l'air.

- ***La méthode aérodynamique*** est la méthode la plus utilisée car elle nécessite le moins d'équipement. Elle est adaptée à l'estimation des flux de volatilisation et de leur évolution temporelle à l'échelle de la parcelle sans perturbation du milieu. Elle se base sur la mesure de la concentration des pesticides dans l'air sur plusieurs hauteurs au-dessus du sol, ainsi qu'un suivi des profils verticaux en vent et température. Les flux de volatilisation sont proportionnels à la différence de concentration des pesticides dans l'air sur les différentes hauteurs, et à la différence de la vitesse du vent sur un même intervalle de temps (Wolters, 2003).

Cette méthode a été utilisée pour mesurer le flux de volatilisation des pesticides depuis le sol (Bedos et al., 2006). Par ailleurs, elle a été utilisée pour évaluer la volatilisation depuis un couvert végétal par l'équipe de l'INRA dans le cadre du projet DEGAP (Bedos et al., 2010). L'expérimentation consiste à une estimation des flux de volatilisation de deux fongicides : le chlorothalonil et la fenpropidine appliqués sur du blé d'hiver. La concentration dans l'air a été suivie sur 6 jours à quatre hauteurs au-dessus du couvert, ainsi que la vitesse du vent et la température de l'air.

- ***La méthode du rapport de Bowen*** se base sur l'hypothèse que le coefficient de dispersion de la chaleur sensible est le même pour les pesticides. Ce coefficient est calculé en multipliant le flux de chaleur sensible par le gradient de température de l'air. Ainsi, le flux de volatilisation est calculé en se basant sur ce coefficient et le gradient de concentration du pesticide mesuré dans l'air. Cette méthode a été utilisée par Wolters (2003) pour mesurer les flux de volatilisation du fenpropimorphe appliqué sur du blé.
- ***La méthode REA (Relaxed Eddy Accumulation)*** est proposée par Businger (1990) et elle dérive de la méthode des corrélations. Cette méthode se base sur la différence de concentration entre les mouvements ascendants et descendants de l'air. Cette méthode a été utilisée pour estimer les flux de l'atrazine et du metolachlor appliqués sur du maïs et du soja (Zhu et al., 1998), montrant la capacité de la méthode REA pour mesurer les concentrations et les flux des pesticides sur une échelle locale et régionale.
- ***La modélisation inverse*** permet l'estimation des flux de volatilisation par inversion d'un modèle de dispersion atmosphérique en cherchant le terme source permettant d'obtenir les concentrations observées à une hauteur donnée dans des conditions météorologiques et un fetch donné. Bedos et al. (2010) se sont basés sur cette approche en utilisant le modèle FIDES (Loubet et al., 2001) pour estimer les flux de volatilisation du chlorothalonil et de la fenpropidine appliqués sur du blé d'hiver.

1.2.2. Mesures en conditions semi-contrôlées : Tunnels de ventilation

Les expérimentations en conditions semi-contrôlées permettent de bénéficier des avantages des expérimentations en conditions contrôlées tout en étant dans des conditions de température et d'ensoleillement de plein champ. Le système de tunnel de ventilation a été développé pour l'étude du processus de volatilisation et l'estimation des flux et de leur évolution temporelle à petite échelle en conditions semi-contrôlées. La quantification des flux de volatilisation se fait par bilan de masse reposant sur une mesure des concentrations en entrée et sortie du tunnel et du débit d'écoulement de l'air dans le tunnel.

Stork et al. (1998) ont décrit un tunnel de ventilation permettant d'étudier le processus de volatilisation de divers pesticides depuis les plantes. Ce tunnel de ventilation est de dimension : 2.7 m de longueur, 0.7 m de largeur et 1.1 m de hauteur. Le haut du tunnel de ventilation peut être ajusté à la hauteur voulu pour s'adapter aux différents stades de croissance des plantes. Il est combiné avec un dispositif combinant des filtres à air et permettant d'imposer un écoulement

d'air uniforme à l'intérieur du tunnel de ventilation. Ces auteurs ont notamment étudié l'effet de la vitesse du vent, de la dose appliquée et de la surface d'application sur le taux de volatilisation et sur la concentration de pesticide appliquée sur des plantes.
Wolters (2003) a utilisé le même type de tunnel de ventilation pour étudier le taux de volatilisation sur 10 jours du méthyl-parathion, du fenpropimorphe et du quinoxyfène appliqués sur du blé d'hiver. Pour cette étude le haut du tunnel a été ajusté à une hauteur de 70 cm. Leistra et Wolters (2004) ont aussi utilisé le tunnel de ventilation décrit précédemment pour étudier les processus compétitifs à la volatilisation du fenpropimorphe appliqué sur les plantes.

Fent et Kubiak (2006) ont développé un nouveau tunnel de ventilation afin d'étudier le processus de dépôt pour 10 pesticides qui différent essentiellement par leur pression de vapeur saturante et qui sont appliqués sur du blé d'hiver et de la betterave sucrière. Ce tunnel de ventilation est de dimension : 55 m de longueur, 7 m de largeur et 3 m de hauteur. Ce système pourrait être utilisé pour mesurer les flux d'émission par volatilisation des pesticides.

1.2.3. Mesures en conditions contrôlées : Mesures en laboratoire

Compte tenu de la complexité des interactions pesticides / surface foliaire / facteurs environnementaux, les mesures en laboratoire s'avèrent indispensables pour étudier l'influence des différents processus impactant la volatilisation depuis les plantes. Ces mesures offrent l'avantage de pouvoir étudier les phénomènes qui entrent en jeu au cours du processus de volatilisation. En outre elles permettent l'utilisation de molécules radiomarquées indispensables pour réaliser un bilan complet du devenir des pesticides appliqués à la surface foliaire. En fonction de l'information recherchée sur les processus en compétition avec la volatilisation à la surface foliaire, différents systèmes de mesure en laboratoire ont été développés en utilisant des molécules marquées au ^{14}C. Dans ces différents systèmes la quantification de la fraction volatilisée a été effectué par un piégeage de la phase gazeuse des pesticides en utilisant un adsorbant solide (mousse de Polyuréthane « PUF »).

Le premier système permettant de mesurer la volatilisation des pesticides depuis la plante en conditions contrôlées a été développé par Nash et al. (1977). C'est un système de petites pièces contenant sol et plantes qui simule les conditions météorologiques externes (lumière, vent, température) et permet d'avoir une information générale sur le devenir des pesticides après leur application. Ce système a été utilisé par McCall (1989) pour étudier la volatilisation et évaluer la part du processus de pénétration foliaire du haloxyfop-méthyl et le tridiphane appliqués sur *Seteria Iutescens* et *Seteria Faberi*, respectivement. Cependant, ce système présente des inconvénients liés à des perturbations incontrôlées à l'intérieur des pièces provoquées par la présence des plantes et par l'appareillage.

Un système de chambre de volatilisation a été développé par Kubiak et al. (1995) pour mesurer les pertes par volatilisation depuis les plantes. Cette chambre présente une surface de 0.5 m^2 et elle est liée à un système informatique permettant de simuler les conditions climatiques externes

de température, de vent et d'humidité relative. Ce système a été testé pour mesurer la volatilisation du méthyl-parathion et l'isoproturon appliqués sur des haricots français en utilisant des molécules marqués au ^{14}C. Ce système a aussi été utilisé par van den Berg et al. (1995) lors de l'étude de la volatilisation du parathion appliqué sur pomme de terre. Afin de se rapprocher au mieux des conditions météorologiques externes, tout en garantissant des résultats reproductibles, une amélioration du système a été développée par Müller et al. (1997) en créant un rayonnement solaire reconstitué à l'aide d'une lampe halogène à l'intérieur de la chambre de volatilisation (Figure 3).

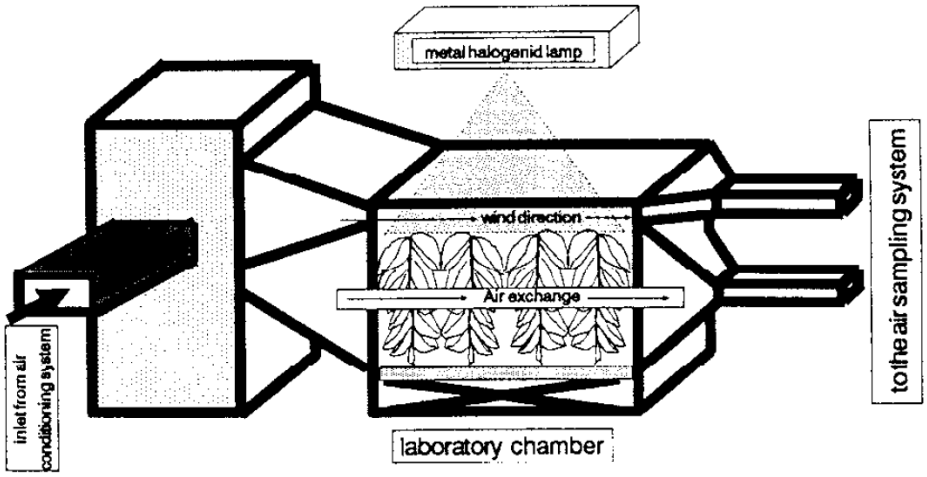


Figure 3: Chambre de volatilisation avec une source de rayonnement (Muller et al., 1997).

Afin de se rapprocher au mieux des conditions agronomiques réelles, Kubiak (2003) a inséré dans la chambre de volatilisation décrite précédemment un système de pulvérisation des pesticides similaire à celui adapté en plein champ ainsi qu'un système d'irrigation. Ce système a été utilisé pour mesurer la volatilisation de méthyl-parathion appliqué sur des haricots français et du fenpropimorphe appliqué sur orge.

Un système de chambre de volatilisation similaire à celui développé par Müller et al. (1997) a été créé par Kromer et al. (2004). Ce système a été développé pour mesurer de manière simultanée la volatilisation et la photodégradation des pesticides après leur application sur des plantes en pot. Ces auteurs ont aussi quantifié la part de la pénétration foliaire en faisant des extractions des plantes traités. Pour ce faire, la chambre de volatilisation a été équipée d'un simulateur de lumière solaire Suntest CPS et d'un système de climatisation permettant de contrôler la température, l'humidité at le débit d'air à l'intérieur du système. Ce système a été utilisé pour mesurer la volatilisation du méthyl-parathion marqué au ^{14}C appliqué sur des plantes de radis. Le débit d'air à l'intérieur du système n'a pas permis une quantification fiable de la fraction volatilisée. Cependant, ce dispositif permet d'obtenir de bons bilans de masse (90.8-104.3%).

Une nouvelle chambre de volatilisation de petite dimension a été développée par la même équipe de recherche afin de diminuer les coûts, par une diminution des pertes du produit durant l'application et une réduction du volume de solvants utilisés (Staffa, 2011) (Figure 4). Cette chambre permet d'estimer la volatilisation des pesticides depuis la feuille en utilisant des molécules radiomarquées. Elle présente une surface de 120 cm² et dans laquelle l'écoulement d'air peut être contrôlé. L'application des molécules marquées au ^{14}C ne se fait pas par pulvérisation mais par une application d'un certain nombre de gouttelettes à la surface de la feuille ou du sol à l'aide d'une pipette électronique. Ceci est dans le but de minimiser les pertes à l'application et de connaître d'une manière précise la quantité de produit appliqué. Ces auteurs ont utilisé cette chambre pour estimer le taux de volatilisation du lindane appliqué sur des feuilles de pomme de terre.



Figure 4: Chambre de volatilisation à petite dimension (Staffa, 2011).

Table 2: Récapitulatif des méthodes de mesure des flux de volatilisation depuis les plantes

Méthodes de mesure			Principe	Information recherchée	Limites
En conditions réelles	**Méthodes micro-météorologiques**	Méthode aérodynamique	Flux estimé à partir de la mesure de la concentration en pesticides dans l'air et des conditions micro-métérologiques locales	Estimation réelle des flux de volatilisation à une échelle parcellaire et allant de l'infra-horaire à maximum quelques heures, sans perturbation du milieu	- Les processus ayant lieu à la surface des feuilles ne peuvent pas être étudiés dans le détail (effet de chacun des facteurs, ….) - La dissipation immédiate du produit ne peut pas être quantifiée (délai incompressible entre la fin du traitement du champ entier et le début des mesures) - Nécessité de contrôler la quantité de produit intercepté par le couvert
		Méthode du rapport du Bowen			
		Méthode REA			
	Modèle inverse		Flux estimé à partir de la mesure de la concentration en pesticide dans l'air à un niveau et des conditions de turbulence, par inversion d'un modèle de dispersion atmosphérique		
En conditions semi-contrôlées		Tunnels de ventilation	Bilan de masse établi par la mesure des concentrations en entrée et sortie du tunnel ainsi que du débit d'écoulement de l'air dans le tunnel	Estimation des flux de volatilisation et étude des processus en bénéficiant des avantages des expérimentations en conditions semi-contrôlées	- Plutôt adapté au sol nu - Si plante, perturbation de l'écoulement de l'air provoquée par la présence des plantes à l'intérieur du tunnel de ventilation
En conditions contrôlées		Chambre de volatilisation (dimension= 0.5 m²)	Bilan de masse établi par la mesure des concentrations en sortie de la chambre Possibilité d'utiliser des molécules marquées	Estimation des flux et étude des processus compétitifs à la volatilisation Etude de l'effet d'un facteur donné (température, …) Dose appliquée « facilement » accessible	- Consommation importante de solvants pour la décontamination de la chambre de volatilisation
		Chambre de volatilisation (dimension= 120 cm²)			- Pas d'étude des processus à l'échelle de la plante entière (système de petite dimension)

2. Disponibilité du pesticide à la surface des feuilles pour la volatilisation : processus impliqués

Lorsqu'il s'agit de prédire les flux de volatilisation des pesticides depuis les plantes, la problématique principale est de quantifier la persistance du produit à la surface foliaire et sa disponibilité pour la volatilisation. Dans un premier temps, une évaluation adéquate de l'interception du pesticide par le couvert végétal à l'application est nécessaire afin de déterminer la fraction de pesticide ayant effectivement atteint la surface de la feuille. La fraction des pesticides interceptée par le couvert est extrêmement variable et influencée (i) par le procédé de pulvérisation mis en œuvre, (ii) les caractéristiques physico-chimiques de la préparation, (iii) l'architecture du peuplement, (iv) l'adaptation et le réglage du pulvérisateur, (v) les mouvements des appareils, et (vi) les conditions climatiques (Aubertot et al., 2005). Diverses méthodes expérimentales et plusieurs modèles ont été développés pour estimer la dose ayant réellement atteint le couvert. Ensuite, comme introduit précédemment, l'estimation de la fraction de pesticide disponible à la volatilisation à la surface des feuilles, et son évolution dans le temps, nécessite la compréhension des processus ayant lieu sur le feuillage et qui sont en compétition avec la volatilisation, à savoir la pénétration foliaire, la photodégradation et le lessivage par la pluie (Figure 5). Cependant la complexité des interactions entre ces processus constitue un verrou fort pour évaluer la fraction de pesticide disponible à la volatilisation depuis le couvert végétal.

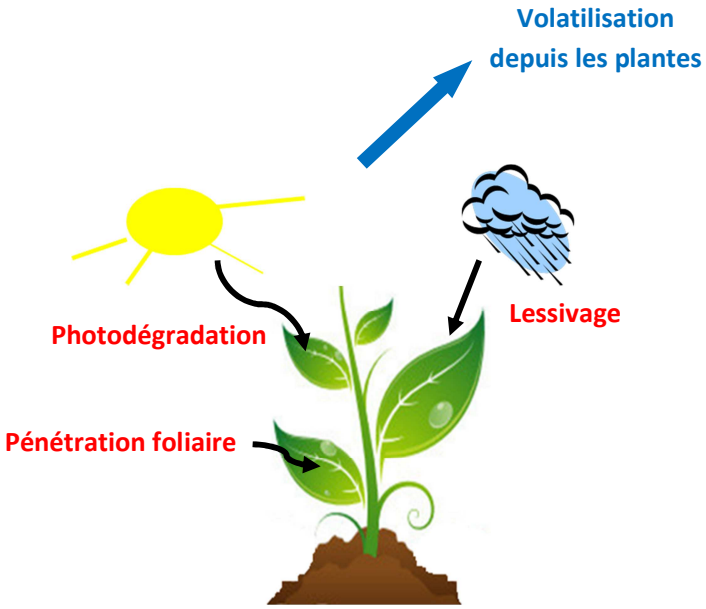


Figure 5: Les processus de dissipation des pesticides dans l'environnement après leur application à la surface des feuilles.

Comme dans ce travail nous nous sommes particulièrement intéressés aux processus de pénétration foliaire et de photodégradation, nous avons ciblé ce point bibliographique sur ces processus. Pour chaque processus nous présentons donc les généralités, puis les facteurs d'impact ainsi que les méthodes de mesure existantes. Etant donné que, dans les conditions agronomiques, la matière active est toujours formulée dans des préparations commerciales, et donc accompagnée des adjuvants de formulation, cette recherche bibliographique aborde également l'effet de la formulation sur ces processus.

2.1. Le processus de pénétration foliaire

La pénétration foliaire est le processus le plus immédiat juste après l'application du produit (Breeze et al., 1992). Le passage du pesticide de la surface de la feuille vers l'intérieur du tissu foliaire est effectué selon trois phases : (a) l'adsorption à la surface de la cuticule, (b) la diffusion à travers la cuticule et (c) la pénétration à l'intérieur du tissu foliaire (Kirkwood, 1999). Une fois que le produit est entré dans les cellules foliaires, il peut être métabolisé ou transféré vers d'autres organes de la plante. Afin de comprendre ces trois phases de pénétration il est nécessaire de décrire la structure de la cuticule foliaire qui représente la principale barrière à la pénétration des pesticides (Bringe et al., 2006).

La surface des feuilles et des fruits est couverte d'un revêtement protecteur lipidique extracellulaire appelé «la cuticule », à laquelle peuvent s'ajouter des stomates et des poils (appelés trichomes). Les propriétés lipophiles de la cuticule permettent de limiter les pertes en eau du végétal. L'épaisseur de la cuticule varie de 0.5 à 15 µm et parfois plus selon les végétaux et elle présente une structure si hétérogène qu'on ne peut définir un modèle caractéristique de la cuticule des plantes en général (Scalla, 1991). Dans le cas du blé, l'épaisseur moyenne de la cuticule a été estimée à 0.8 µm (Koch et al., 2006). La surface et la composition chimique de la cuticule varient de manière considérable en fonction de l'espèce, l'âge de la plante et des conditions environnementales (humidité relative, lumière, stress hydrique, disponibilité des nutriments, etc) (Bringe et al., 2006). Du point de vue physico-chimique, la cuticule est chargée négativement aux valeurs de pH physiologique. La cuticule est composée de plusieurs couches superposées de compositions chimiques différentes (Figure 6). Trois couches ont été distinguées : (i) les cires épicuticulaires, (ii) la région lamellaire, et (iii) la région réticulée.

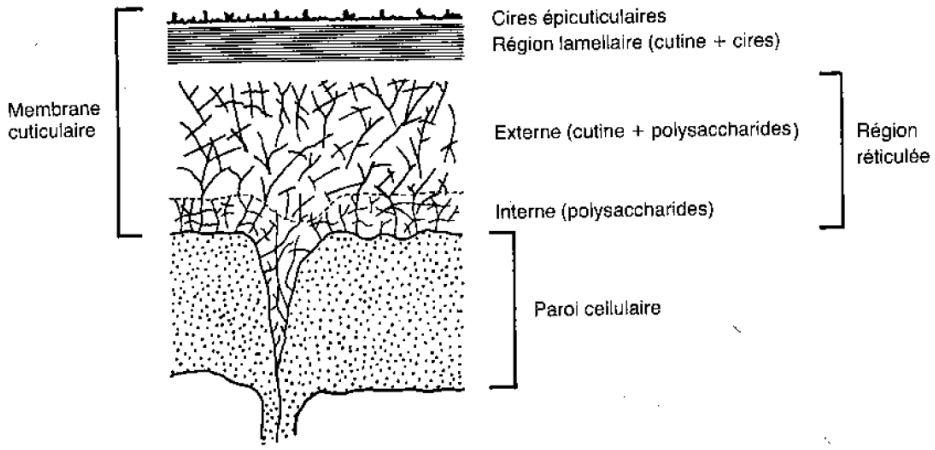


Figure 6: Schéma simplifié de la structure d'un modèle de cuticule (Scalla, 1991).

Les cires épicuticulaires représentent la couche la plus externe qui est constituée essentiellement de cire (Baker, 1982). Cette couche confère son caractère hydrophobe à la cuticule. Ces cires sont des mélanges complexes d'alcanes, d'acides gras, d'alcools, d'aldéhydes et d'esters (Post-Beittenmiller, 1996). La proportion des constituants majeurs des cires épicuticulaires varie selon les différentes variétés de plantes. En effet chez le maïs, elles sont constituées par un faible pourcentage d'aldéhydes (9%) et d'alcools (14%) et un pourcentage plus élevé d'esters (42%) et d'alcanes (17%) (Beattie and Marcell, 2002). Chez le blé elles sont constituées essentiellement d'alcools primaires (66 %) et d'un faible pourcentage d'esters (11.7%), d'alcanes (5.3%) (principalement des alcanes à 33 atomes de carbone) et d'acides gras (0.3%) (Figure 7) (Koch et al., 2006). Chez les pommiers et les pommes de terre, elles sont essentiellement constitués d'alcanes avec un pourcentage de 97% pour les pommiers (Verardo et al., 2003) et 73% pour les pommes de terre (Szafranek et Synak, 2005).

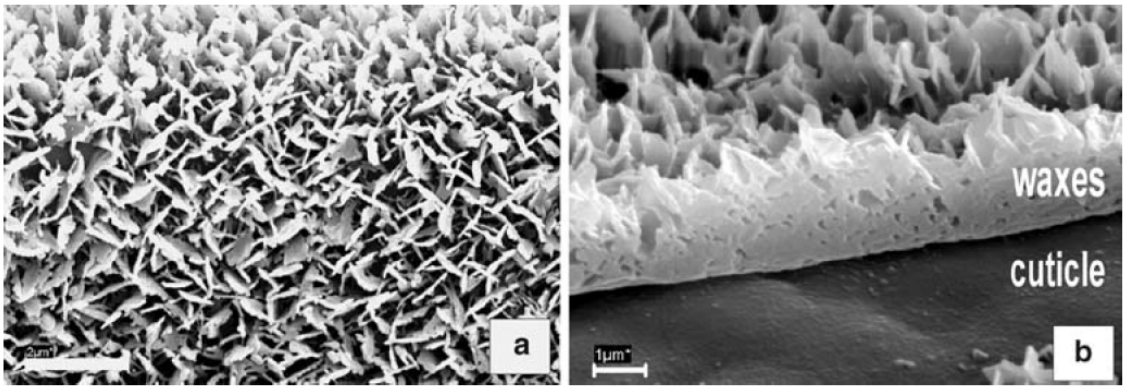


Figure 7: Cire épicuticulaire de blé (a) vue de dessus de la cire épicuticulaire (barre = 2µm), (b) coté basal de la cire épicuticulaire (barre=1µm) (Koch et al., 2006)

La région lamellaire est constituée de cire et de cutine qui est une macromolécule composée d'acides gras à longues chaines (Taiz et Zeiger, 1991). La région plus interne, de plus grande épaisseur est riche en pectines.

La composition chimique de la cuticule influence fortement l'interaction de la feuille avec le pesticide en surface. Par ailleurs, les trichomes confèrent une rugosité à la cuticule et jouent un rôle important dans la mouillabilité des surfaces foliaires, affectant en conséquence la pénétration foliaire des pesticides (Xu et al., 2011). La pénétration des pesticides par les stomates est une voie d'importance mineure. Ce processus est plutôt lié à la cuticule des cellules stomatiques (Scalla, 1991).
En se basant sur la structure de la cuticule, l'adsorption des pesticides à la surface de la cuticule dépend principalement de leur lipophilicité qui est généralement décrite par le coefficient de partage octanol/eau (Wang et Liu, 2007). Quant au mécanisme de diffusion à travers la cuticule, ce dernier peut être décrit par la première loi de Fick modifiée pour les membranes (Riederer et Friedmann, 2007) :

$$F = P(C_e - C_i) \quad \text{(I.1)}$$

Avec

$$P = D_c.K/I.\,E \quad \text{(I.2)}$$

F est le flux de diffusion (moles m^{-2} s^{-1}), **P** est le coefficient de perméabilité (m s^{-1}), $\mathbf{C_e}$ est la concentration du soluté à l'extérieur de la cuticule et $\mathbf{C_i}$ est la concentration du soluté dans la paroi du côté interne de la cuticule, $\mathbf{D_c}$ est le coefficient de diffusion dans la cuticule (m^2 s^{-1}), **K** est le coefficient de partage entre la couche cuticulaire et le réservoir adjacent, **I** est le facteur de tortuosité, et **E** l'épaisseur de la cuticule (µm).

En ce qui concerne la phase de pénétration des pesticides à l'intérieur du tissu foliaire, cette dernière est décrite par McCall (1989) selon une cinétique de premier ordre:

$$M(t) = M_0.\left(1 - e^{-k_{pen}t}\right) \quad \text{(I.3)}$$

M(t) est la fraction de pesticide ayant pénétrée à l'intérieur du tissu foliaire au temps t, $\mathbf{M_0}$ est la fraction totale de pesticide à la surface foliaire, $\mathbf{k_{pen}}$ est le coefficient de pénétration foliaire (s^{-1}) et **t** est le temps (s).

2.1.1. Facteurs affectant la pénétration foliaire

D'une manière générale, la pénétration foliaire des pesticides dépend de quatre groupes de facteurs :

a. *Facteurs relatifs à la pulvérisation*

Les caractéristiques physiques des gouttes : Il a été démontré que la pression de pulvérisation ainsi que le diamètre des gouttelettes influencent le processus de pénétration foliaire. Ceci est lié à l'énergie cinétique des gouttelettes. En effet, les gouttelettes ayant un diamètre supérieur à 300 µm sont mal retenues par les feuilles car leur énergie cinétique est supérieure à l'énergie mise en jeu lors de l'adhésion (Scalla, 1991).
Le volume : L'augmentation du volume de traitement favorise l'interception du pesticide par le couvert végétal et agit ainsi indirectement sur la pénétration foliaire. Scalla (1991) a démontré que l'augmentation du volume de diclofop-méthyl appliqué sur le blé a fait doubler l'interception du produit par le couvert.

b. *Facteurs relatifs aux pesticides*

Les caractéristiques physico-chimiques des pesticides : Certaines caractéristiques physico-chimiques des pesticides influencent particulièrement la pénétration foliaire.
D'après Scalla (1991), la solubilité dans les lipides favorise l'accumulation et par suite la diffusion des molécules du pesticide dans la cuticule. Leistra (2005) indique que le processus de pénétration foliaire peut être estimé en utilisant le coefficient de partage octanol/eau du produit (K_{ow}). Il a aussi démontré que les pesticides caractérisés par une polarité moyenne et un bas point de fusion favorisent le contact avec la surface foliaire et par suite la pénétration du produit dans la cuticule.
Wang et Liu (2007) ont montré que la pénétration des pesticides à l'intérieur des feuilles dépend du poids moléculaire et de la lipophilie des pesticides : la pénétration foliaire est négativement corrélée avec le poids moléculaire, et elle est favorisée par l'accroissement de la lipophilie des composés chimiques.
L'effet de la formulation : Les pesticides appliqués sur le couvert sont toujours accompagnés d'adjuvants, tout particulièrement des tensioactifs. Ces derniers assurent un meilleur étalement de la solution à la surface des feuilles par abaissement des tensions interfaciales, afin de favoriser leur action sur la plante cible. Il est donc clair que l'effet de la formulation influence fortement le processus de pénétration foliaire. En effet, l'état de dispersion maximale des pesticides à la surface des feuilles favorise leur pénétration.
L'étude de l'effet des adjuvants organo-silicones sur la pénétration de l'acifluorfene et de la bentazone dans les feuilles d'abutilon, a montré que la pénétration du produit formulé est de 88 % sur une durée de 15 min, alors que celle du produit pur est de moins de 5 % (Leistra, 2005).

Liu et al. (2004) ont étudié l'effet d'un tensioactif non ionisé (éthoxylate d'alcool) sur la pénétration de trois composés fluorescents de polarités différentes : difluorofluoresceine (composé hydrophile), rhodamine (composé moyennement lipophile) et naphthalimide (composé lipophile) dans des feuilles de blé, de chou et d'haricot. Pour ce faire, ils ont effectué une visualisation *in vivo* des feuilles traitées après rinçage à l'aide d'un microscope confocal à balayage laser. Ils ont montré la présence d'un accroissement important de l'intensité de la fluorescence à l'intérieur des vacuoles des feuilles traitées suite à l'ajout des tensioactifs. Par ailleurs, ils ont aussi insisté sur le fait que ces tensioactifs ne favorisent pas seulement le processus de pénétration, mais ils améliorent aussi le mécanisme de diffusion à travers la cuticule.

Sharma et Singh (2007) ont montré que les tensioactifs assurent la diminution de la tension de surface et de l'angle de contact, et par suite ils favorisent la pénétration foliaire. Ils ont aussi indiqué que les tensioactifs n'exercent pas seulement leur effet à la surface des feuilles, mais ils pénètrent aussi à l'intérieur de la cire cuticulaire.

c. *Facteurs relatifs à la plante*

La mouillabilité : C'est un facteur qui influence l'interception des pesticides par le couvert et agit ainsi indirectement sur la pénétration. La mouillabilité dépend de la pilosité de la surface foliaire. Par ailleurs, une pilosité moyenne permet de retenir les gouttelettes pulvérisées, alors qu'une pilosité abondante diminue la rétention puisqu'elle empêche le contact des gouttelettes avec la surface foliaire (Scalla, 1991).

Le stade de développement : Le processus de pénétration foliaire est plus important sur une feuille jeune que sur une feuille âgée. Ceci est lié au fait que les jeunes feuilles sont très mouillables et sont dépourvues de cires épicuticulaires (Scalla, 1991).

La forme des feuilles : C'est un facteur qui affecte la géométrie de distribution du pesticide à la surface des feuilles et agit ainsi sur la pénétration (Willis et McDowell, 1987).

L'épaisseur de la cuticule : Scalla (1991) a démontré que la pénétration foliaire ne dépend pas de l'épaisseur de la cuticule mais plutôt de la composition chimique et de la structure interne de cette dernière. Cependant, Satchivi et al. (2001) ont constaté que l'épaisseur de la cuticule a un impact important sur l'absorption des composés chimiques tels que les pesticides. Ils ont démontré que pour les composés hydrophiles, le pourcentage d'absorption pour une cuticule de 1 µm d'épaisseur est de 61%, tandis que seulement 4% ont été absorbé pour une cuticule de 5 µm d'épaisseur.

d. *Facteurs lié aux conditions météorologiques*

La température : Les températures élevées augmentent la pénétration foliaire en modifiant la fluidité des lipides cuticulaires et par suite leur perméabilité. Ceci favorise plus particulièrement la diffusion des pesticides liposolubles (Scalla, 1991). Pour un

composé hydrophile, une augmentation de la température de 20 à 36°C induit une augmentation d'absorption de 17 à 46% (Satchivi et al., 2001).

L'humidité relative: Une humidité relative élevée favorise la pénétration foliaire (Leistra, 2005 ; Willis et McDowell, 1987). Pour un composé hydrophile, une augmentation de l'humidité relative de 50 à 92% induit une augmentation d'absorption de 20 à 61% (Satchivi et al., 2001).

Les précipitations : Les faibles précipitations permettent un remouillage des pesticides à la surface des feuilles. Ceci favorise leur pénétration (Leistra, 2005).

2.1.2. Etude expérimentale portant sur le processus de pénétration foliaire

Diverses études ont été effectuées afin de mesurer quantitativement la pénétration des pesticides à l'intérieur des feuilles. Cependant les informations fournies diffèrent dans la distinction de la fraction de pesticide présente dans les différents compartiments de la feuille. En effet, selon les trois phases de pénétration foliaire décrites précédemment, le pesticide peut être adsorbé à la surface de la cuticule, peut pénétrer à l'intérieur de la cuticule et dans le tissu foliaire. Une étude expérimentale exhaustive du processus de pénétration foliaire nécessite, d'une part, un protocole d'extraction des pesticides depuis les feuilles utilisant des solvants de polarité décroissantes pour distinguer les fractions de pesticide dans les différents compartiments de la feuille (Leistra, 2005), et d'autre part, l'utilisation de molécules marquées (^{14}C) pour quantifier les « résidus liés » à l'aide de techniques de combustion. Nous entendons par résidus liés, les résidus de pesticides non extractibles par les solvants organiques (Khan, 1982). Ces résidus représentent la fraction de pesticide qui a pénétré à l'intérieur du tissu foliaire, non accessibles aux solvants d'extraction.

Wolters (2003) a étudié simultanément la volatilisation et la pénétration foliaire du méthyl-parathion appliqué sur du blé d'hiver en utilisant un tunnel de ventilation. Le protocole d'extraction adopté dans cette étude repose sur une extraction successive des feuilles à l'aide de solvants de polarité décroissante, à savoir l'eau, le méthanol et le chloroforme. Les hypothèses suivantes ont été proposées par les auteurs : (i) le rinçage des feuilles à l'eau a permis de quantifier la fraction de pesticide susceptible d'être lessivée à l'eau de pluie ; (ii) l'extraction avec du méthanol a permis de quantifier la fraction adsorbée à la surface de la cuticule, ce solvant de polarité intermédiaire permet d'extraire la fraction à la surface sans affecter la cuticule (Bucholtz et Hess, 1987) ; et (iii) la quantification de la fraction de pesticide ayant pénétrée à l'intérieur de la cuticule a été effectué à l'aide d'une extraction au chloroforme, ce solvant de faible polarité permet une bonne et reproductible extraction des cires cuticulaires pour différentes espèces végétales (Holloway, 1984). Les « résidus liés » ont été quantifié par une combustion des feuilles suivi d'une quantification de la radioactivité restante.

McCall (1989) a étudié simultanément la volatilisation et la pénétration foliaire du haloxyfop-méthyl et le tridiphane appliqués sur *Seteria Iutescens* et *Seteria Faberi*, respectivement. Le protocole d'extraction des feuilles a été effectué en deux étapes permettant de quantifier la fraction de pesticides adsorbés à la surface de la cuticule et la fraction des résidus liés, sans distinguer la fraction ayant pénétré à l'intérieur de la cuticule. La quantification de la fraction adsorbée à la surface de la cuticule a été effectuée en faisant une extraction des feuilles avec du méthanol. Les « résidus liés » ont été quantifié par une combustion de la feuille suivie d'une quantification de la radioactivité restante.

Certaines études expérimentales de mesure des flux de volatilisation des pesticides depuis un couvert végétal en conditions réelles au champ, ont comporté une évaluation de la part du processus de pénétration foliaire parmi les processus de dissipation des pesticides après leur application à la surface des feuilles. Pour ce faire, le protocole d'extraction s'est basé sur un rinçage rapide des feuilles à l'aide d'un seul solvant organique ou un mélange de deux solvants. Van den Berg et al. (1995) ont quantifié les résidus sur et dans les feuilles du parathion et du chlorothalonil appliqués sur pomme de terre. Le protocole d'extraction adopté repose sur un rinçage des feuilles avec un mélange d'acétate d'éthyle et d'hexane (50/50) suivi d'une agitation pendant 10 min. La quantification des résidus foliaires du chlorpyrifos et de fenpropimorphe appliqué sur pomme de terre a été effectuée à l'aide d'un rinçage à l'éthanol suivi d'une agitation manuelle durant une minute (Leistra et al., 2006). Bedos et al. (2010) ont aussi quantifié les résidus sur et dans les feuilles de deux fongicides (le chlorothalonil et la fenpropidine) appliqués sur le blé. Pour ce faire, ils ont effectué un rinçage des feuilles traitées avec de l'hexane suivi d'une agitation manuelle durant une minute. Ces protocoles d'extraction des feuilles ont permis d'avoir une idée des résidus de pesticides sur et dans les feuilles. Cependant, ces protocoles d'extraction ne permettent pas de distinguer la fraction de pesticide en surface de celle qui a pénétré à l'intérieur de la cuticule. Par conséquent ces protocoles ne permettent pas une évaluation fiable de la fraction de pesticide présente à la surface foliaire et qui disponible à la volatilisation.

Mis à part la méthode d'extraction des feuilles par des solvants organiques, Liu (2004) a démontré que le microscope confocal à balayage laser (CLSM) pourrait être un outil intéressant pour des études *in vivo* du processus de pénétration des pesticides à l'intérieur des feuilles. Pour ce faire, il a analysé la pénétration des composés fluorescents de polarités différentes et à faible poids moléculaire pour différents types de feuilles. Ces analyses ont indiqué que le CLSM permet de visualiser la compartimentation et la pénétration des composés hydrophiles et lipophiles de la surface de la cuticule vers l'intérieur du tissu foliaire. Il a conclu que la vitesse de pénétration des pesticides lipophiles est plus importante que celle des pesticides hydrophiles. Cependant, puisque le CLSM présente une résolution relativement faible, il n'est donc pas adapté pour analyser la pénétration des pesticides dans des cuticules de faible épaisseur (< 1 µm). Par ailleurs, Liu (2004) a précisé qu'il est nécessaire de relier la méthode de rinçage des surfaces foliaires aux observations du CLSM afin d'obtenir des informations aussi bien qualitatives que quantitatives sur le processus de pénétration foliaire.

Par ailleurs, plusieurs études expérimentales se sont concentrées sur le processus de pénétration des pesticides à l'intérieur de la cuticule (Kerler et Schönherr, 1988 ; Kirsch et al., 1997 ; Santier et Chamel, 1998 ; Schönherr et Riederer, 1989). Pour ce faire, ces études se sont basées sur la méthode de séparation enzymatique de la cuticule foliaire décrite par Riederer et Schonherr (1984). Cette méthode permet de mesurer avec précision la fraction du pesticide ayant pénétré à l'intérieur de la cuticule. En outre, elle permet d'étudier les facteurs qui contrôlent le processus de diffusion à travers la cuticule foliaire. Cependant cette méthode expérimentale ne permet pas d'étudier le processus de pénétration foliaire dans sa totalité.

2.2.Le processus de photodégradation

La photodégradation est l'une des voies les plus destructives du pesticide juste après son application (Katagi, 2004). Ce processus est induit par la lumière solaire (le rayonnement de longueur d'onde supérieur à 290-295 nm du spectre solaire) et peut se produire dans les différents compartiments environnementaux (plante, sol, eaux de surface). Le processus de photodégradation des pesticides dans le milieu aquatique a fait l'objet d'un grand nombre de travaux. En revanche la photodégradation des pesticides à la surface foliaire, qui représente le premier milieu récepteur des pesticides pulvérisés, reste très peu étudiée. L'importance du processus de photodégradation dépend fortement du spectre d'absorption des pesticides, car l'énergie nécessaire pour briser les liaisons chimiques dans les molécules de pesticides est entre 70 et 120 kcal mol^{-1} correspondant à une lumière de longueur d'onde entre 250 et 400 nm (Watkins, 1974). Il existe deux types de réaction photochimique, la photodégradation directe et la photodégradation indirecte (Roof, 1982). La photodégradation directe est due à l'absorption de lumière par le pesticide, alors que la photodégradation indirecte correspond à une transformation du pesticide après avoir réagi avec les états excités ou des radicaux issus de photoinducteur. Dans le cas d'un pesticide à la surface d'une feuille, c'est surtout la photodégradation directe qui devrait intervenir. Ce processus donne naissance à des produits de dégradation (photo-produits), qui sont susceptibles d'être volatilisés, de diffuser dans la plante ou d'être lessivés vers les sols.
La photodégradation des pesticides à la surface des feuilles a été décrite selon une cinétique de pseudo-premier ordre (Lavieille, 2008 ; Monadjemi et al., 2011 ; Ter Halle et al., 2006)

$$C(t) = C_0.e^{-k_{\deg} t} \qquad \text{(I.4)}$$

C(t) est la concentration de pesticide restante à la surface foliaire au temps t, $\mathbf{C_0}$ est la concentration moyenne initiale de pesticide à la surface foliaire, $\mathbf{k_{deg}}$ est le coefficient de photodégradation (s^{-1}) et **t** est le temps (s).

2.2.1. Facteurs affectant la photodégradation

a. *Facteur relatifs aux pesticides*

L'effet de la formulation : Lavielle et al. (2009) ont montré que la photolyse de la mésotrione, contenu dans une préparation commerciale, sur la cire de maïs est plus rapide que la photolyse de la mésotrione pure. Ceci est expliqué par l'effet des tensioactifs qui sont présents dans le produit formulé et qui assurent un meilleur étalement de la solution à la surface des feuilles. Ces derniers permettent d'abaisser les tensions interfaciales et de diminuer l'angle de contact. Cependant, pour les insecticides pyréthrinoides la formulation ralentie la photolyse. Ceci peut être expliqué par le fait que certaines formulations contiennent spécifiquement des agents photoprotecteurs qui ralentissent la photodégradation. Monadjemi et al. (2011) ont aussi montré que la photolyse du chlorothalonil formulé est plus rapide que la photolyse du chlorothalonil pur. En effet, la demi-vie de photolyse du chlorothalonil formulé est de 2 jours (k_{deg} = 0.33 j^{-1}), alors que celle du chlorothalonil pur est de 10 jours (k_{deg} = 6.5 10^{-2} j^{-1}).

La concentration du produit : Lavielle (2008) a étudié l'influence de la concentration en matière active dans la solution appliquée sur la photodégradation de la mésotrione formulée. Il a été montré qu'au-delà d'un certain seuil, plus la concentration est importante, plus la photodégradation de la mésotrione formulée est rapide (Lavielle, 2008).

b. *Facteurs relatifs à la plante*

L'anatomie de la feuille : L'énergie du rayonnement solaire interagit avec la surface de la feuille. Cette interaction dépend de la pilosité et l'épaisseur de la surface foliaire. Katagi (2004) a démontré qu'environ 90% de la lumière monochromatique (310 nm) atteint une épaisseur de 100 à 150 µm pour une feuille de *Brassica napus* L. Il a aussi constaté que les rayons U.V peuvent atteindre l'épiderme et le mésophylle. Alors que la lumière polychromatique présente plutôt une distribution spectrale uniforme à l'intérieur de la feuille. Par ailleurs, Katagi (2004) a observé que les molécules de pesticides peuvent absorber une partie du rayonnement solaire indépendamment de leur localisation sur la feuille.

La composition chimique de la cire cuticulaire : C'est un facteur qui affecte la nature des photo-produits qui dérivent de la réaction de photolyse (Katagi, 2004). Cependant, la vitesse de photodégradation est faiblement influencée par la chimie du support. En effet, Lavielle (2008) a montré que la constante apparente de la réaction de photodégradation est multipliée par un facteur 1.3 lorsqu'on passe de la cire de paraffine à la cire de maïs. La photodégradation de la mésotrione sur la cire de maïs est un peu plus rapide que sur la cire de carnauba (cire qui ne contient pas de chloropylle) (Lavielle, 2008).

c. *Facteur lié aux conditions météorologiques*

Les conditions d'éclairement : Les études effectuées sous serre ont montré que la structure de la serre et le type de vitre utilisé changent l'intensité et la composition spectrale de la lumière solaire transmise. Ceci réduit le croisement entre le spectre d'émission solaire et le spectre d'absorption pour plusieurs pesticides. Donc on ne peut pas étudier le processus de photodégradation d'une manière réaliste en serre (Katagi, 2004).

2.2.2. Etude expérimentale portant sur le processus de photodégradation

Plusieurs études expérimentales ont été effectuées afin de diagnostiquer la photosensibilité des pesticides sur un couvert végétal. Des systèmes de chambre climatique au laboratoire ont été développé pour mesurer la photodégradation des pesticides appliqués à la surface du sol et des plantes (Katagi, 2004). Cependant ces systèmes ne permettent pas une étude affinée du processus de photodégradation. Par ailleurs, en raison de la complexité de la composition chimique des cires épicuticulaires (voir 2.1) et de son influence sur la vitesse de photodégradation des pesticides en surface, la plupart des expérimentations ont été réalisées sur des systèmes simplifiés permettant de mimer la surface des feuilles.

Plusieurs systèmes simplifiés ont été utilisés pour reproduire la surface foliaire. Certain auteurs ont choisi de travailler sur une plaque de verre, cependant ce support présente une composition chimique très différente de celle des cires épicuticulaires, ce qui conduit à des résultats non représentatifs (Abdullah et al., 1990). D'autres travaux ont été effectués en utilisant des cires extraites de feuilles ou de fruits (Cabras et al., 1997 ; Schynowski et Schwack, 1996). Ces supports ne réduisent pas la complexité des réactions à la surface des feuilles car ils ne nous permettent pas de s'affranchir de la réponse biologique du végétal.

Afin de réduire la complexité des interactions pesticides-cuticule tout en utilisant un support dont la composition n'est pas très différente de celle des cires épicuticulaires, l'utilisation d'une cire commerciale (la cire de paraffine) semble être un bon compromis entre représentativité et faisabilité (Lavieille, 2008). Cette dernière représente un support inerte constitué essentiellement d'un mélange d'alcanes (Freund et al., 1982). La cire de paraffine a déjà servi de support pour étudier la photodégradation du chlorothalonil et elle a permis d'obtenir des résultats très satisfaisants (Monadjemi et al., 2011). Le protocole expérimental utilisé pour ces expérimentations a été élaboré par Ter Halle et al. (2006). Ce protocole consiste à une irradiation des films de cire traités avec des pesticides dans un simulateur solaire Suntest qui émet une source lumineuse dont la distribution spectrale est la plus proche du rayonnement solaire (Figure 8).



Figure 8: Photographie du Suntest

En conclusion partielle de cette partie, nous avons vu que les flux de volatilisation des pesticides depuis les plantes peuvent être déterminés expérimentalement à diverses échelles (au champ, tunnels de ventilation et au laboratoire). Les méthodes micro-météorologiques permettent une estimation réelle des flux de volatilisation des pesticides émis dans l'atmosphère, en fournissant des renseignements sur l'effet des paramètres météorologiques sur les variations diurnes et nocturnes des flux. Quant aux expérimentations en conditions semi-contrôlées, elles permettent de bénéficier des avantages des expérimentations en conditions contrôlées tout en étant dans des conditions de température et d'ensoleillement de plein champ. Les mesures en laboratoire sont indispensables pour étudier les phénomènes qui entrent en jeu au cours du processus de volatilisation. Ces méthodes de mesure permettent l'utilisation de molécules radiomarquées indispensables pour réaliser un bilan complet du devenir des pesticides appliqués à la surface foliaire. En revanche, les systèmes expérimentaux disponibles actuellement ne permettent pas d'étudier d'une manière simultanée les processus en compétition avec la volatilisation, notamment la pénétration foliaire et la photodégradation. De plus les méthodes existantes ne permettent pas de fournir des données pouvant servir pour la construction d'une paramétrisation mécaniste de ces processus. La majorité des études expérimentales portant sur le processus de pénétration foliaire se base sur des protocoles d'extraction des feuilles assez simplifiés. Ces protocoles ne permettent pas d'évaluer la persistance des produits à la surface de la feuille susceptibles d'être disponibles au processus de volatilisation. En raison de la complexité des interactions pesticides-cuticule, la plupart des études expérimentales portant sur le processus de photodégradation ont été réalisées sur des systèmes simplifiés permettant de représenter la surface des feuilles. L'utilisation des cires commerciales a permis de simplifier l'étude de la photodégradation des pesticides à la surface des végétaux.

3. Les modèles existants pour l'étude de la volatilisation des pesticides depuis les plantes

Contrairement aux connaissances existantes sur la volatilisation des pesticides depuis le sol, la volatilisation depuis la plante reste un phénomène mal compris avec un nombre de références dans la littérature très limité. La description du processus de volatilisation dans les modèles existants dépend de l'information recherchée (quantification du processus et/ou étude des mécanismes nécessaires à sa description) et de l'importance de ce processus par rapport aux autres processus de dissipation des pesticides dans l'environnement. En évaluation des risques de contamination par les pesticides, certains modèles mettent en œuvre une paramétrisation très simplifiée pour prendre en compte le processus de volatilisation comme un processus de dissipation parmi d'autres. Dans ce contexte, McCall (1989) décrit le processus de volatilisation selon une cinétique de premier ordre en intégrant un coefficient de volatilisation empirique déduit d'expérimentations en conditions contrôlées. Par ailleurs, peu de modèles mécanistes de volatilisation des pesticides depuis le couvert sont disponibles dans la littérature. La problématique de ce travail de thèse étant la description mécaniste du processus de volatilisation des pesticides depuis la surface foliaire, nous nous sommes concentrés sur les modèles partiellement mécanistes de volatilisation depuis les plantes. Nous présentons ci-après les quatre modèles identifiés.

3.1.Le modèle PEM

Le modèle PEM (**P**esticide **E**mission **M**odel) est un modèle assez sophistiqué qui a été développé pour fournir aux modèles météorologiques de transport de polluants une estimation des taux d'émission par volatilisation des pesticides appliqués sur le sol et sur la végétation (Scholtz et al., 2002a ; Scholtz et al., 2002b). Ce modèle propose une description mécaniste de la volatilisation des pesticides depuis les plantes en se basant sur le concept du transfert résistif et en intégrant un modèle de bilan d'énergie permettant de calculer le flux de vapeur d'eau et les températures de surface. En outre, ce modèle identifie 4 couches à la surface de la feuille : (i) l'air, (ii) la pellicule d'eau à la surface des feuilles, (iii) la couche de pesticides à la surface des feuilles, et (iv) la cuticule des feuilles (Figure 9). Cette approche de compartimentation permet de prédire la fraction de pesticide à la surface de la feuille qui est disponible à la volatilisation.

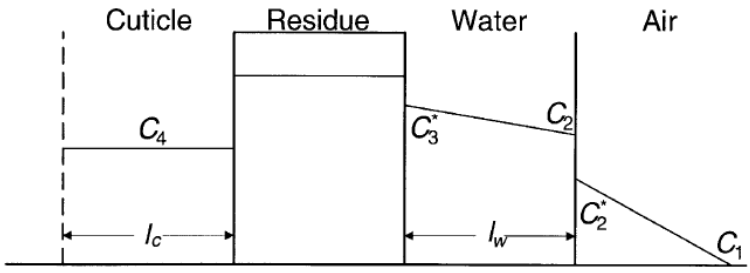


Figure 9: Schéma des différents compartiments de distribution des pesticides à la surface foliaire utilisé par le modèle PEM (Scholtz et al., 2002a). $\mathbf{C_1}$ est la concentration du pesticide au-dessus du couvert, $\mathbf{C_2}$ est la concentration du pesticide dans l'eau à l'interface air/eau, $\mathbf{C_2^*}$ est la concentration du pesticide dans l'air en équilibre avec C_2, $\mathbf{C_3^*}$ est la concentration du pesticide dans l'eau, $\mathbf{C_4}$ est la concentration du pesticide à saturation à l'intérieur de la cuticule, $\mathbf{l_c}$ est l'épaisseur de la cuticule et $\mathbf{l_w}$ est l'épaisseur du film d'eau à la surface foliaire.

Ainsi le flux de volatilisation depuis la canopée (F_{vol}) est calculé selon l'équation suivante :

$$F_{vol} = \frac{A_S}{A_L f_p} F_0 \qquad \text{(I.5)}$$

Avec $$Q_0 = u^* K'_T \; f_p \left[C_a(z_{ref}) - C^*_2 \right] \qquad \text{(I.6)}$$

$\mathbf{A_S}$ est la surface de la parcelle, $\mathbf{A_L}$ est la surface des feuilles, $\boldsymbol{f_p}$ est la fraction de la feuille couverte par le pesticide, $\mathbf{F_0}$ est le flux de volatilisation local, **u*** la vitesse de frottement, $\mathbf{K'_T}$ le coefficient de transfert du pesticide, $\mathbf{C_a\,(z_{ref})}$ la concentration du pesticide dans l'air à la hauteur de référence et $\mathbf{C^*_2}$ la concentration du pesticide à l'interface air/eau qui est calculé en utilisant la constante de Henry des pesticides.

Ce modèle prend en compte les processus en compétition avec la volatilisation à la surface de la feuille, à savoir la pénétration foliaire, la photodégradation et le lessivage à l'eau de pluie. La description du processus de pénétration foliaire a été simplifiée en considérant seulement la phase de diffusion qui est décrite selon la loi de Fick. En raison du manque d'information sur la photodégradation des pesticides à la surface des feuilles, ce processus est décrit selon une cinétique de premier ordre avec une constante de photodégradation empirique. Le processus de lessivage par la pluie est décrit en intégrant un coefficient de transfert de film d'eau à la surface foliaire. Ce coefficient est calculé en fonction de l'épaisseur du film d'eau à la surface foliaire et du coefficient de diffusion du pesticide dans l'eau. En revanche, d'une part le modèle PEM n'a pas été validé par un jeu de données comprenant des mesures de flux de volatilisation depuis les plantes, et d'autre part le code source de ce modèle n'est pas en libre accès.

3.2.Le modèle PEARL

PEARL (**P**esticide **E**mission **A**ssessment at **R**egional and **L**ocal scales) est un modèle d'estimation du devenir des pesticides en post application. Il est utilisé au niveau européen dans le cadre de l'homologation des pesticides. Concernant le processus de volatilisation des pesticides à partir de la plante, il se base sur le concept de couche limite laminaire à la surface de la feuille et à travers laquelle le pesticide diffuse avant de s'échapper dans l'atmosphère (Leistra et Wolters, 2004). Il comporte un concept de réservoirs de résidus de pesticides plus ou moins exposés aux processus de dissipation. En effet, deux compartiments de résidus disponibles à la volatilisation dans la canopée ont été distingués : des résidus bien exposés au flux d'air au-dessus du couvert et des résidus déposés à l'intérieur du couvert. Cependant, il n'intègre pas un modèle de bilan d'énergie, il ne calcule donc pas les températures de surface.

Le modèle PEARL calcule le flux de volatilisation en utilisant la pression de vapeur saturante des pesticides. Cette grandeur physico-chimique a été décrite comme étant le meilleur descripteur de la volatilisation des pesticides depuis le couvert végétale (Guth et al., 2004). En se basant sur cette propriété physico-chimique, l'eau en suspension avec le produit est supposée être évaporée rapidement et le pesticide se trouve à l'état pur à la surface foliaire. Le flux de volatilisation potentiel $F_{vol,pot}$ (kg m^{-2} j^{-1}) dépend du gradient vertical de concentration du pesticide dans l'air selon l'équation suivante :

$$F_{vol,pot} = D_a(T)\frac{C_g - C_a}{d_p} \qquad \text{(I.7)}$$

Avec

$$C_g = \frac{M * P_{sat}(T)}{RT} \qquad \text{(I.8)}$$

D_a (T) est le coefficient de diffusion du pesticide dans l'air à la température **T** (m^2 j^{-1}), **d** (m) est l'épaisseur de la couche limite du couvert qui est fixée par l'utilisateur et peut servir de paramètre de calage, **C_g** est la concentration du pesticide à la surface foliaire (kg m^{-3}), **C_a** est la concentration du pesticide dans l'air (kg m^{-3}), **M** est la masse molaire (kg mol^{-1}), **R** est la constante des gaz parfaits (8.314 J mol^{-1} K^{-1}), **T** est la température (K) et **P_{sat} (T)** est la pression de vapeur saturante du pesticide (Pa) dont la dépendance de la température est calculée selon la relation de Clausius-Clapeyron (Grain, 1982).

Le flux de volatilisation réel depuis le couvert prend en compte la quantité du pesticide à la surface des feuilles :

$$F_{vol,act} = f_{mas} * F_{vol,pot} \quad \text{(I.9)}$$

Avec

$$f_{mas} = \frac{A_p}{A_{p,ref}} \quad \text{(I.10)}$$

$\mathbf{F_{vol,act}}$ est le flux de volatilisation réel (kg m^{-2} j^{-1}), $\mathbf{F_{vol,pot}}$ est le flux de volatilisation potentiel (kg m^{-2} j^{-1}), $\mathbf{A_p}$ est la masse par unité de surface du pesticide sur la plante (kg m^{-2}) et $\mathbf{A_{p,ref}}$ est la quantité de produit permettant de saturer la surface (= 1 kg ha^{-1}).

Par ailleurs le modèle PEARL comprend une description des processus en compétition avec la volatilisation à la surface des feuilles, à savoir la pénétration foliaire, la photodégradation et le lessivage par la pluie. Ces processus sont décrits selon une cinétique de premier ordre et les constantes de vitesse sont estimées empiriquement à partir des données existantes dans la littérature.

Une première validation du module de volatilisation des pesticides depuis un couvert végétal développé dans PEARL a été effectuée en utilisant le jeu de données portant sur des mesures en plein champ de flux de volatilisation de deux pesticides, le chlorothalonil et le parathion appliqués sur la pomme de terre (van den Berg et al., 1995). Ce modèle a été aussi testé sur le jeu de données obtenu dans le cadre de l'expérimentation de mesure en plein champ des flux de volatilisation du chlorothalonil appliqué sur du blé (van den Berg et al., 2008). Les simulations des flux de volatilisation pour les deux jeux données ont été effectuées en intégrant une épaisseur de la couche limite du couvert de 0.5 mm. Quant aux coefficients de pénétration foliaire, de photodégradation et de lessivage à l'eau de pluie, ils ont été estimés en se basant sur des résultats expérimentaux disponibles dans la littérature (Leistra et van den Berg, 2007). Ces deux études ont montré une bonne adéquation des sorties du modèle pour la description des données expérimentales. Une amélioration du modèle PEARL via une paramétrisation basée sur le concept résistif a été développée afin de décrire l'effet des conditions météorologiques sur la volatilisation depuis le couvert d'une manière plus mécaniste (Wolters et al., 2003). Cette amélioration repose sur l'intégration d'une résistance aérodynamique au-dessus du couvert et d'une résistance de couche limite du couvert adaptée aux pesticides. Ainsi deux approches sont disponibles dans le modèle PEARL pour décrire la volatilisation des pesticides depuis un couvert végétal, une approche basée sur le concept de couche limite laminaire et une approche basée sur le concept de résistances au transfert.

3.3.Le modèle Plant X / Cemos-Plant

Le modèle Plant X est un modèle développé par Trapp et al. (1994). Ce modèle a été développé pour décrire les processus d'absorption et de transfert des composés organiques dans les plantes et il est applicable à différentes espèces végétales. Plant X considère quatre compartiments différents des plantes, à savoir les racines, la tige, les feuilles et les fruits. La répartition du polluant entre l'eau et le compartiment plante est calculée à partir d'un coefficient de partition déterminé empiriquement à partir d'expérimentations effectuées sur de l'orge (Briggs et al., 1982). Les mécanismes de transfert du polluant entre le sol et la plante sont exprimés en terme de flux massique lié aux : (i) flux de xylème qui dépend de la quantité d'eau transpiré par la plante et de la concentration du polluant dans l'eau du sol, et (ii) flux de phloème qui dépend de la quantité d'eau dans les fruits, la quantité d'eau dans le phloème et d'un facteur exprimant la perte de matière sèche due à la respiration. Le processus de transformation des composés organiques dans les différents compartiments de la plante est décrit selon une cinétique de premier ordre. Ce modèle décrit le processus de transfert par volatilisation entre les feuilles et l'atmosphère en se basant sur le concept du transfert résistif. Cependant il n'intègre pas un modèle de bilan d'énergie. Le flux d'échange entre les feuilles et l'atmosphère F_L (kg s^{-1}) est calculé par l'équation suivante :

$$F_L = \frac{A_L}{R_{tot}}\left(C_a - C_L / K_{La}\right) \qquad \text{(I.11)}$$

Avec

$$K_{La} = \frac{K_{Lw}}{K_h / R*T} \qquad \text{(I.12)}$$

$\mathbf{A_L}$ la surface des feuilles (m^2), $\mathbf{R_{tot}}$ la résistance totale d'échange (s m^{-1}), $\mathbf{C_a}$ la concentration du produit dans l'air (kg m^{-3}), $\mathbf{C_L}$ la concentration du produit dans les feuilles (kg m^{-3}), $\mathbf{K_{La}}$ le coefficient de partition entre les feuilles et l'atmosphère, $\mathbf{K_{Lw}}$ le coefficient de partition entre les feuilles et l'eau, $\mathbf{K_h}$ la constante de Henry (Pa m^3 mol^{-1}), **R** la constante des gaz parfaits (8.32 J mol^{-1} K^{-1}) et **T** la température (K).

Le modèle Cemos-Plant est une amélioration du modèle Plant X qui se focalise sur la partie aérienne des végétaux et considère que les concentrations du pesticide dans les deux compartiments sol et plante sont à l'équilibre (Denys, 2002). Cette amélioration a été développée en se basant sur la simplification proposée par Trapp et Matthies (1997).

Ce modèle prend en compte le processus de photodégradation du pesticide à la surface des feuilles. Il exprime les mécanismes de dégradation à partir d'un taux d'élimination qui dépend du taux d'élimination du pesticide par métabolisme et du taux d'élimination par photodégradation selon l'équation suivante :

$$\lambda_e = \lambda_m + \lambda_p \qquad \text{(I.13)}$$

$\boldsymbol{\lambda_e}$ le taux d'élimination (j^{-1}), $\boldsymbol{\lambda_m}$ le taux d'élimination du produit par métabolisme (j^{-1}) et $\boldsymbol{\lambda_p}$ le taux d'élimination du produit par photodégradation (j^{-1}).

Ces deux modèles ont été utilisés pour estimer la teneur en polluants organiques dans les végétaux et ont été validés sur différents jeux de données (Fryer and Collins, 2003). Cependant ces modèles n'ont pas été testés sur des données de flux de volatilisation depuis les plantes.

En conclusion partielle de cette partie, l'analyse bibliographique montre que les modèles permettant de décrire les flux de volatilisation des pesticides depuis les plantes sont peu nombreux et la plupart d'entre eux décrivent les processus compétitifs d'une manière empirique. Au regard de cette analyse bibliographique, il semble indispensable de décrire les transferts turbulent et laminaire des pesticides à l'intérieur du couvert en utilisant le concept du transfert résistif, afin de représenter d'une manière mécaniste l'effet de la végétation et des conditions météorologiques sur la volatilisation. Il est également nécessaire de coupler les modèles de transfert des pesticides et les modèles de bilan d'énergie pour permettre un calcul fiable de la température de surface des feuilles pour laquelle la volatilisation est fortement sensible. En outre, la prise en compte des processus compétitifs s'avère nécessaire pour quantifier la persistance du pesticide sur la feuille et sa disponibilité pour la volatilisation. Le modèle PEM permet une considération relativement fine de ces différentes approches, cependant il nécessite un certain nombre de paramètres difficiles à mesurer. De plus le code source de ce modèle n'est pas en libre accès. Ainsi le développement d'un modèle simplifié intégrant ces différentes approches s'avère nécessaire pour évaluer la volatilisation des pesticides depuis un couvert végétal.

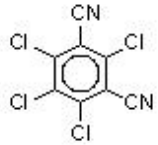
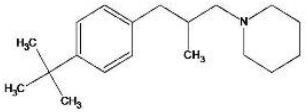
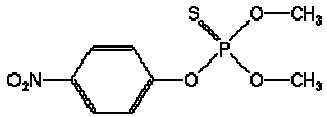
4. Etat de connaissances sur les pesticides ciblés dans la thèse

Dans une optique de mettre au point et valider un modèle générique de volatilisation des pesticides depuis un couvert végétal, les pesticides retenus dans ce travail doivent : (i) être largement utilisés, (ii) représenter des caractéristiques physico-chimiques et des modes d'action différents, et (iii) faire l'objet de mesures de flux de volatilisation en conditions réelles au champ. En se basant sur ces critères les pesticides retenus sont : le chlorothalonil, l'epoxiconazole, la fenpropidine et le parathion.

Cette partie synthétise les principales données existantes sur le comportement sur les feuilles des pesticides choisis, en se concentrant sur les processus de volatilisation, de pénétration foliaire et de photodégradation. Les informations sur les propriétés physico-chimiques des pesticides étudiés ayant une implication importante sur leur devenir dans l'environnement ont été aussi collectées et analysées (annexe 1). Pour ce faire nous nous sommes basés sur huit sources de données : la base de données Agritox (ANSES, 2013), la base de données Footprint (Footprint, 2014), The Pesticide Manual 1991 et 2003 (Tomlin, 1991 ; Tomlin, 2003), la base de données de INERIS 2005 et 2009 (Gouzy et Farret, 2005 ; L'Hermite et Gouzy, 2009), la base de données ChemSpider (2014) et Mackay et al. (2006). L'analyse des données recueillies de ces sources montre une variabilité considérable pour les trois grandeurs physico-chimiques suivantes : la solubilité dans l'eau, la pression de vapeur et le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}). Par conséquent nous nous sommes basés sur seulement trois bases de données (Agritox, INERIS 2005 et The Pesticide Manual 2003) pour sélectionner les grandeurs physico-chimiques des pesticides étudiés. Ces bases de données incluent les valeurs les plus utilisées dans les études du devenir des pesticides dans l'environnement et sont jugées parmi les bases de données les plus fiables. Le tableau 3 présente les caractéristiques physico-chimiques sélectionnées pour les pesticides ciblés dans cette étude, ces données seront discutées dans les autres chapitres de la thèse.

Par ailleurs l'analyse bibliographique sur le comportement sur les feuilles des pesticides étudiés nous a permis de déduire que la quantité et la qualité des informations sont hétérogènes en fonction des pesticides. Plusieurs références sont disponibles pour le chlorothalonil, en revanche les études sur l'epoxiconazole, la fenpropidine et le parathion sont peu nombreuses. En outres les données existantes pour le parathion sont fréquemment estimées à partir d'études sur le méthyl-parathion, en faisant l'hypothèse que ces deux molécules pourraient avoir le même comportement.

Table 3: Caractéristiques physico-chimiques des pesticides étudiés

Substance active	**Chlorothalonil**	**Epoxiconazole**	**Fenpropidine**	**Parathion**
Nom IUPAC	Tetrachloroisophthalonitrile	(2RS,3SR)-1-[3-(2-chlorophenyl)-2,3-epoxy-2-(4-fluorophenyl)propyl]-1H-1,2,4-triazole	(RS)-1-[3-(4-tert-butylphenyl)-2-methylpropyl]piperidine	O,O-diethyl O-4-nitrophenyl phosphorothioate
Formule brute	$C_8Cl_4N_2$	$C_{17}H_{13}ClFN_3O$	$C_{19}H_{31}N$	$C_{10}H_{14}NO_5PS$
Formule développée				
Masse molaire (g mol^{-1})[a]	265.9	329.8	273.5	291.3
Solubilité dans l'eau (mg L^{-1}) pH=7	0.81 (25°C)[b]	7.1 (20°C)[b]	530 (25°C)[b]	11 (20°C)[a]
Pression de vapeur (Pa)[a]	7.6 10^{-5} (25°C)	1 10^{-5} (20°C)	1.7 10^{-2} (25°C)	8.9 10^{-4} (20°C)
Constante de Henry (Pa m^3 mol^{-1})[a]	2.5 10^{-2}	4.7 10^{-4}	10.7	3.02 10^{-2}
Coefficient de partage octanol/eau K_{ow} (log)	2.94[b]	3.3 [b]	2.9[b]	3.15[c]
Demi-vie dans l'air (h)[c]	2.1 10^4	14.6	1.1	1.4
ΔH_v (J mol^{-1})[d]	95 000	95 000	95 000	95 000
ΔH_d (J mol^{-1})[d]	27 000	27 000	27 000	27 000

[a] (Tomlin, 2003), [b] (ANSES, 2013), [c] (Gouzy and Farret, 2005), [d] valeur moyenne pour plusieurs pesticides (Smit et al., 1997)

4.1. Chlorothalonil

Le chlorothalonil est un fongicide de contact largement utilisé en grandes cultures et en cultures légumières (Caux et al., 1996). Ce fongicide a été sélectionné parmi les pesticides à analyser en priorité dans l'air ambiant car il présente une fréquence de détection dans l'atmosphère élevée (ANSES/ORP, 2010). A notre connaissance, deux études expérimentales en plein champ ont été effectuées pour mesurer les flux de volatilisation du chlorothalonil depuis un couvert végétal. Van den Berg et al. (1995) ont étudié la volatilisation du chlorothalonil appliqué sur la pomme de terre. Ils ont montré que le pourcentage de perte par volatilisation est de 0.6% durant le premier jour et de 4.9% après une semaine. Une étude plus récente sur la volatilisation du chlorothalonil appliqué sur le blé a été menée par Bedos et al. (2010). Ces auteurs ont montré que les concentrations dans l'air en chlorothalonil sont stables et sont mesurables 6 jours après l'application. La dynamique du flux suit un cycle diurne qui diminue progressivement au cours des 6 jours de suivi. En terme de flux cumulé, 0.6% de la dose théorique ont été perdus durant les deux premier jours. Malgré les incertitudes des mesures, ces auteurs ont pu démontrer que les résidus de chlorothalonil sur/dans les feuilles sont relativement constants au cours du temps. Une étude expérimentale sur des films de cire a permis de démontrer que le chlorothalonil peut être une molécule photosensible (Monadjemi et al., 2011). Cette étude a permis de mesurer le coefficient de photodégradation du chlorothalonil pur et formulé, 0.065 ± 0.02 j^{-1} et 0.33 ± 0.17 j^{-1}, respectivement. Ces coefficients correspondent à une demi-vie de photodégradation de 10 et de 2 jours, respectivement, sous une irradiation continue.

Par ailleurs, Leistra et van den Berg (2007) ont estimé le flux de volatilisation du chlorothalonil en utilisant le modèle PEARL. Comme décrit précédemment, le modèle PEARL permet la prise en compte des processus en compétition avec la volatilisation en intégrant des coefficients empiriques de pénétration foliaire et de photodégradation. Dans le cas du chlorothalonil, ces coefficients ont été estimé à 0.14 j^{-1} et 0.23 j^{-1}, respectivement. Le coefficient de pénétration foliaire a été estimé en se basant sur des données expérimentales sur la pénétration foliaire du chlorothalonil appliqué sur des plants de *Scindapsus* (Aprea et al., 2002). Le coefficient de photodégradation a été estimé à partir de données expérimentales sur la photodégradation du chlorothalonil dans le cas de la pomme de terre (Bruhn et Fry, 1982). Ce modèle a été validé par deux jeux de données obtenus dans le cadre de l'expérimentation de mesure en plein champ des flux de volatilisation du chlorothalonil appliqué sur la pomme de terre et sur le blé, respectivement (Bedos et al., 2010 ; van den Berg et al., 1995).

4.2. Epoxiconazole

L'epoxiconazole est un fongicide systémique largement utilisé en grandes cultures (Pareja et al., 2012). En raison de sa faible pression de vapeur saturante, la volatilisation de ce fongicide est négligeable (Briand et al., 2002). En revanche, la pénétration foliaire représente une voie de dissipation majeure pour l'epoxiconazole (Henriet et al., 2005). Foster et al. (2006) ont étudié le processus de pénétration de l'epoxyconazole à l'intérieur des feuilles de blé, montrant que la

fraction d'epoxiconazole qui pénètre à l'intérieur les feuilles de blé varie de 3 à 69% de la dose appliquée. Par ailleurs, il a été montré que l'epoxiconazole n'est pas une molécule photosensible (EFSA, 2008).

4.3. Fenpropidine

La fenpropidine est un fongicide systémique largement utilisé en grandes cultures (Syngenta, 2013). La volatilisation de ce fongicide depuis un couvert végétal a été étudiée par Bedos et al. (2010). Ces auteurs ont effectué des mesures en plein champ des flux de volatilisation de la fenpropidine appliquée sur du blé d'hiver. Cette étude a montré que les concentrations dans l'air en fenpropidine décroissent assez rapidement dans le temps après l'application et sont quantifiées seulement pendant 2 jours après l'application. La fenpropidine a été caractérisée par un fort taux de volatilisation juste après l'application, qui est suivi d'une chute rapide de la quantité de produit dans l'air. Cette dynamique de flux pourrait être expliquée par la forte valeur de pression de vapeur de ce composé. En terme de flux cumulé, 0.8% de la dose théorique ont été perdus durant les deux premier jours. Par ailleurs, ces auteurs ont mesuré les résidus de fenpropidine restant sur le couvert et ont montré qu'une fraction importante de ce fongicide se trouve au niveau des feuilles. Zhao et al. (2010) ont aussi étudié le processus de pénétration de la fenpropidine à l'intérieur des feuilles de blé, montrant que la fenpropidine a pénétré d'une manière rapide et significative à l'intérieur des feuilles. Les études expérimentales concernant la photodégradation de la fenpropidine dans le sol et les milieux aquatiques (EFSA, 2007 ; Feigenbrugel et al., 2006) ont indiqué que la photodégradation ne peut pas etre considérée comme un processus qui pourrait influencer significativement la dissipation de la fenpropidine dans l'environnement.

4.4. Parathion

Le parathion est un insecticide de contact utilisé pour une grande variété de cultures (pomme de terre, céréales, cultures légumières, arboriculture ...) (Tomlin, 2003). Van den Berg et al. (1995) ont étudié la volatilisation du parathion appliqué sur la pomme de terre. Ils ont montré que le pourcentage de perte par volatilisation est de 31% de la dose appliquée après une semaine. Ces auteurs ont aussi montré que les résidus sur/dans les feuilles décroissent fortement en fonction du temps. Une étude expérimentale concernant la photodégradation du parathion dans les milieux aqueux a montré que cette molécule est photosensible (Gal et al., 1992). Cependant nous n'avons pas identifié dans la littérature des données relatives à la photodégradation du parathion à la surface des feuilles.

Par ailleurs, le modèle PEARL a été utilisé pour simuler le flux de volatilisation du parathion depuis un couvert végétal (Leistra et van den Berg, 2007). Des coefficients de pénétration foliaire et de photodégradation de 0.66 j^{-1} et 1.6 j^{-1}, respectivement, ont été intégré dans le modèle afin de prendre en compte ces processus compétitifs. Etant donné que le nombre de références disponibles dans la littérature sur le comportement de cette molécule à la surface des feuilles est

très limité, le coefficient de pénétration a été estimé en se basant sur des données expérimentales sur la pénétration foliaire du méthyl-parathion appliqué sur du blé (Wolters, 2003). Quant au coefficient de photodégradation, il a été estimé à partir des données expérimentales sur la photodégaradation du parathion dans les milieux aqueux (Gal et al., 1992 ; Guittonneau et al., 2001). Le modèle a été validé par le jeu de données obtenu dans le cadre de l'expérimentation de mesure de flux de volatilisation du parathion appliqué sur la pomme de terre (van den Berg et al., 1995).

Références

Abdullah, M., Low, G.K.C. and Matthews, R.W., 1990. Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide. The Journal of Physical Chemistry, 94: 6820-6825.

Alexandratos, N. and Bruinsma, J., 2012. World agriculture towards 2030/2050: the 2012 revision, ESA Working paper Rome, FAO.

AIRPARIF, 2007. Evaluation des concentrations en pesticides dans l'air francilien : compagne exploratoire. Surveillance de la Qualité de l'Air en Ile-de-France : Pôle Etudes. 54p.

ANSES/ORP, 2010. Recommandations et perspectives pour une surveillance nationale de la contamination de l'air par les pesticides. Edition Scientifique. Paris, France. 48p.

ANSES, 2013. AGRITOX-Base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques. Retrieved from http://www.dive.afssa.fr/agritox/index.php (accessed on 2 May 2013).

Aprea, C., Centi, L., Lunghini, L., Banchi, B., Forti, M.A. and Sciarra G., 2002. Evaluation of respiratory and cutaneous doses of chlorothalonil during re-entry in greenhouses. Journal of Chromatography, 778: 131-145.

Aubertot, J.N., Barbier J.M., Carpentier A., Gril J.J., Guichard L., Lucas P., Savary S., Savini I. and Voltz M., 2005. Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. Expertise Scientifique Collective INRA/CEMAGREF : 64p.

Baker, E.A., 1982. The Plant Cuticles, chapitre Chemistry and morphology of plant epicuticular waxes, 139-165.

Bahrouni, H., 2010. Caractéristiques de l'efficacité technique des systèmes de pulvérisation et des pertes de pesticides appliqués aux cultures basses dans les régions méditerranéennes: cas de la Tunisie Université de Carthage: Institut National Agronomique de Tunisie et Académie de Montpellier : Montpellier Sup Agro, France, 122 p.

Beattie, G.A. and Marcell, L.M., 2002. Effect of alterations in cuticular wax biosynthesis on the physicochemical properties and topography of maize leaf surfaces. Plant Cell and Environment, 25: 1-16.

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

Bedos, C., Cellier, P. and Gabrielle, B., 2005. Modélisation de la volatilisation des pesticides, Actes 35 ème congrés du Groupe Français des Pesticides, 6p.

Bedos, C., Rousseau-Djabri, M.F., Gabrielle, B., Flura, D., Durand, B., Barriuso, E., Cellier, P., 2006. Measurement of trifluralin volatilization in the field: Relation to soil residue and effect of soil incorporation. Environmental Pollution, 144: 958-966.

Bedos, C., Génermont, S., Le Cadre, E., Garcia, L., Barriuso, E. and Cellier, P., 2009. Modelling pesticide volatilization after soil application using the mechanistic model Volt'Air. Atmos. Environ, 43: 3630-3639.

Bedos C., Rousseau-Djabri M. F., Loubet B., Durand B., Flura D., Briand O. and Barriuso E., 2010. Fungicide volatilization measurements: Inverse modeling, role of vapor pressure, and state of foliar residue. Environmental Science and Technology, 44: 2522-2528.

Beyer, A. and Biziuk, M., 2008. Applications of sample preparation techniques in the analysis of pesticides and PCBs in food. Food Chemistry, 108: 669-680.

Björklund, E., Nilsson, T., Bøwadt, S., Pilorz, K., Mathiasson, L. and Hawthorne, S.B., 2000. Introducing selective supercritical fluid extraction as a new tool for determining sorption/desorption behavior and bioavailability of persistent organic pollutants in sediment. Journal of Biochemical and Biophysical Methods, 43: 295-311.

Bor, G., Van den Berg, F., Smelt, R.A., Van de Peppel-Groen, A.E. and Leistra, M., 1995. Volatilization of triallate, ethoprophos and parathion measured with four methods after spraying on a sandy soil, SC-DLO, Agricultural Research Departement, Winand Staring Centre for Integrated Land, Soil and Water Research. 58p.

Breeze, V.G., Simmons, J.C. and Roberts, M.O., 1992. Evaporation and uptake of the herbicide 2,4- D-Butyl applied to barley leaves. Pesticide Science, 36: 101-107.

Briand, O., Millet, M., Bertrand, F., Clement, M. and Seux, R., 2002. Assessing the transfer of pesticides to the atmosphere during and after application. Development of a multiresidue method using adsorption on Tenax and thermal desorption-GC/MS. Anal Bioanal Chem, 374: 848-57.

Briggs, G.G., Bromilow, R.H. and Evans, A.A., 1982. Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionized chemicals by barley. Pesticide Science, 13: 495-504.

Bringe, K., Schumacher, C.F.A., Schmitz-Eiberger, M., Steiner, U. and Oerke, E.C., 2006. Ontogenetic variation in chemical and physical characteristics of adaxial apple leaf surfaces. Phytochemistry, 67: 161-170.

Bruhn, J.A. and Fry, W.E., 1982. A mathematical model of the spatial and temporal dynamics of chlorothalonil residues on potato foliage. Phytopathology, 72: 1306-1312.

Bucholtz, D.L. and Hess, F.D., 1987. A kinetics model for the absorption of 2,4-D acid and butoxyethanol ester into cabbage (Brassica oleracea L.) cotyledons. Pesticide Biochemistry and Physiology, 28: 1-8.

Cabras, P., Angioni, A., Garau, V.L., Melis, M., Pirisi, F.M. and Minelli, E.V., 1997. Effect of Epicuticular Waxes of Fruits on the Photodegradation of Fenthion. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 45: 3681-3683.

Calvet, R., Barriuso, E., Bedos, C., Benoit, P., Charnay, M.P., Coquet, Y., 2005. Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales, Paris, France. 637p.

Caux, P.Y., Kent, R., Fan, G. and Stephenson, G., 1996. Environmental fate and effects of chlorothalonil: a Canadian perspective. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 26: 45-93.

Cessna, A.J., Kerr, L.A., Pattey, E., Zhu, T. and Desjardins, R.L., 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, 710: 251-257.

ChemSpider, 2014. Database of chemical structures and property predictions. Retrieved from http://www.chemspider.com (accessed on 20 May 2014).

CHIMERE, 2005. Institut Pierre-simon Laplace (CNRS), INERIS, LISA (CNRS). 2005. Documentation of the chemistry-transport model CHIMERE 2005.

CORPEN, 2007. Les produits phytosanitaires dans l'air : origine, surveillance et recommandations pratiques en agriculture. Bedos, C., B. Bonicelli, O. Briand, M. Cathala, M. Chevreuil, M. Clement, F. Clostre, B. Grandmougin, T. Delaunay, S. Laucher, A.C. Le Gall, H. Pernin, P. Pernot, O. Petrique, D. Poujeaux, J. Rochard, S. Codis, J.C. Tournayre, L. Tuduri, F. Zavagli. 121 p.

Denys, S., 2002. Modèles de transfert sol-plante des polluants organiques. Revue bibliographique (Tome1). Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. INERIS-France. 43p.

de Ruiter, d.H., Holterman, H.J., Kempenaar, C. and Zande, v.d.J.C., 2003. Influence of adjuvants and formulations on the emission of pesticides to the atmosphere : a literature study for the Dutch Research Programme Pesticides and the Environment (DWK) theme C-2, Plant Research International, Wageningen.

EFSA, 2007. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance -Fenpropidin. pp. 84.

EFSA, 2008. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance: epoxiconazole.

El Mrabet, K., 2006. Développement d'une méthode d'analyse de résidus de pesticides par dilution isotopique associée à la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem dans les matrices céréalières après extraction en solvant chaud pressurisé. Laboratoire Environnement et Chimie Analytique. Université Pierre et Marie Curie. Paris. 292 p.

Feigenbrugel, V., Le Calvé, S. and Mirabel, P., 2006. Molar absorptivities of 2,4-D, cymoxanil, fenpropidin, isoproturon and pyrimethanil in aqueous solution in the near-UV. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 63: 103-110.

Fent, G. and Kubiak, R., 2006. An empirical approach to estimate short-range transport and deposition of volatilised pesticides. Institute of Agroecology. Neustadt, Germany.

Footprint, 2014. Pesticide Properties DataBase. Retrieved from http://www.eu-footprint.org/fr/ppdb.html (accessed on 20 May 2014).

Forster, W.A., Zabkiewicz, J.A. and Liu, Z., 2006. Cuticular uptake of xenobiotics into living plants. part 2: influence of the xenobiotic dose on the uptake of bentazone, epoxiconazole and pyraclostrobin, applied in the presence of various surfactants, into Chenopodium album, Sinapis alba and Triticum aestivum leaves. Pest Management Science, 62: 664-672.

Freund, M., Csikos, R., Keszthelyi, S. and Mozes, G. Paraffin products: properties, technologies, applications. Developments in petroleum science. 1982.

Fryer, M.E. and Collins, C.D., 2003. Model Intercomparison for the Uptake of Organic Chemicals by Plants. Environmental Science & Technology, 37: 1617-1624.

Gal, E., Aires, P., Chamarro, E. and Esplugas, S., 1992. Photochemical degradation of parathion in aqueous solutions. Water Research, 26: 911-915.

Garcia, L., Bedos, C., Genermont, S., Braud, I. and Cellier, P., 2011. Assessing the ability of mechanistic volatilization models to simulate soil surface conditions: a study with the Volt'Air model. Sci Total Environ, 409: 3980-92.

Gouzy, A. and Farret, R., 2005. Détermination des Pesticides à Surveiller dans le Compartiment Aérien: Approche par Hiérarchisation, Verneuil-en-Halatte, France.

Grain, C.F., 1982. Vapor Pressure, in W.J.Lyman, W.F.Reehl and D.H. Rosenblatt. Handbook of chemical property estimation methods. Environmental behavior of organic compounds, chapter 14, McGraw-Hill, New York, pp. 1-20.

Guittonneau, S., Konstantinou, I., Emmelin, C., Albanis, T. and Meallier, P., 2001. Determination of the photochemical life time of pesticides in aqueous medium with solar light. Fresenius Environmental Bulletin, 10: 353-356.

Guth, J.A., Reischmann, F.J., Allen, R., Arnold, D., Hassink, J., Leake, C.R., Skidmore, M.W. and Reeves, G.L., 2004. Volatilisation of crop protection chemicals from crop and soil surfaces under controlled conditions—prediction of volatile losses from physico-chemical properties. Chemosphere, 57: 871-887.

Henriet, F., Deloy, S., Pigeon, O. and Moreau, J.M., 2005. Fate of epoxiconazole and kresoxim-methyl in wheat according to time of application. Commun Agric Appl Biol Sci, 70: 1013-22.

Holloway, P.J., 1984. Surface lipids of plants and animals, in Handbook of Chromatography, Lipids Volume 1(eds H.K. Mangold, G. Zweig and J. Sherma), CRC Press, Boca Raton, pp. 347-380.

INERIS, 2000. Mesure des pesticides dans l'atmosphère. Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air. 74p.

INERIS, 2001. Pesticides dans l'air ambiant. Unité Qualité de l'Air : Direction des Risques Chroniques. 118p.

Kallmann, H., 1950. Scintillation Counting with Solutions. Physical Review, 78: 621-622.

Katagi, T., 2004. Photodegradation of pesticides on plant and soil surfaces. Rev Environ Contam Toxicol, 182: 1-189.

Kerler, F. and Schönherr, J., 1988. Accumulation of lipophilic chemicals in plant cuticles: Prediction from octanol/water partition coefficients. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 17: 1-6.

Khan, S., 1982. Bound pesticide residues in soil and plants. In: F. Gunther and J. Gunther (Editors), Residue Reviews. Residue Reviews. Springer New York, pp. 1-25.

Kirkwood, R.C., 1999. Recent developments in our understanding of the plant cuticle as a barrier to the foliar uptake of pesticides. Pesticide Science, 55: 69-77.

Kirsch, T., Kaffarnik, F., Riederer, M. and Schreiber, L., 1997. Cuticular permeability of the three tree species Prunus Iaurocerasus L., Ginkgo biloba L. and Juglans regia L.:

comparative investigation of the transport properties of intact leaves, isolated cuticles and reconstituted cuticular waxes. Journal of Experimental Botany, 48: 1035-1045.

Koch, K., Barthlott, W., Koch, S., Hommes, A., Wandelt, K., Mamdouh, W., De-Feyter, S. and Broekmann, P., 2006. Structural analysis of wheat wax (Triticum aestivum, c.v. 'Naturastar' L.): from the molecular level to three dimensional crystals. Planta 223: 258-270.

Kromer, T., Ophoff, H., Stork, A. and Führ, F., 2004. Photodegradation and volatility of pesticides. Environmental Science and Pollution Research, 11: 107-120.

Kubiak, R., 2003. Experiments in a Volatilization Chamber under Simulated Outdoor Conditions: A Contribution to a Better Understanding of Field Dissipation Studies, Terrestrial Field Dissipation Studies. ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp. 257-272.

Kubiak, R., Muller, T., Maurer, T. and Eichhorn, K.W., 1995. Volatilization of pesticides from plant and soil surfaces – field versus laboratory experiments. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 58: 349-358.

L'Hermite, N. and Gouzy, A., 2009. Identification and classification of preoccupying pesticides for health and the environment: Sph'Air, a decision support system for air monitoring (No. N° DRC-09-80278-00977A). INERIS.

Lavieille, D., 2008. Phototransformation d'herbicides tricétoniques et d'insecticides pyréthrinoïdes à la surface de végétaux, Université Blaise Pascal, 191 pp.

Lavieille, D., Ter Halle, A., Bussiere, P.O. and Richard, C., 2009. Effect of a spreading adjuvant on mesotrione photolysis on wax films. J Agric Food Chem, 57: 9624-9628.

Leistra, M. and Wolters, A., 2004. Computations on the volatilisation of the fungicide fenpropimorph from plants in a wind tunnel. Water Air and Soil Pollution, 157: 133-148.

Leistra, M., 2005. Estimating input data for computations on the volatilisation of pesticides from plant canopies and competing processes. Alterra-rapport;1256. Alterra, Wageningen.

Leistra, M., Smelt, J.H., Weststrate, J.H., van den Berg, F. and Aalderink, R., 2006. Volatilization of the pesticides chlorpyrifos and fenpropimorph from a potato crop. Environ Sci Technol, 40: 96-102.

Leistra, M. and van den Berg, F., 2007. Volatilization of Parathion and Chlorothalonil from a Potato Crop Simulated by the PEARL Model. Environmental Science & Technology, 41: 2243-2248.

Liu, Z., 2004. Confocal laser scanning microscopy – an attractive tool for studying the uptake of xenobiotics into plant foliage. Journal of Microscopy, 213: 87-93.

Liu, Z.Q., Gaskin, R.E. and Zabkiwicz, J.A., 2004. Visualization of the effect of a surfactant on the uptake of xenobiotics into plant foliage by confocal laser scanning microscopy. Weed Research, 44: 237-243.

Loubet, B., Milford, C., Sutton, M.A. and Cellier, P., 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-Atmospheres, 106: 24183-24195.

Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C. and Lee, S.C., 2006. Physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. 2th ed. CRC Taylor & Francis, Boca Raton, FL, USA.

Mason, T.J., Collings, A. and Sumel, A., 2004. Sonic and ultrasonic removal of chemical contaminants from soil in the laboratory and on a large scale. Ultrasonics Sonochemistry, 11: 205-210.

McCall, P.J., 1989. Quantitative modelling of the effects of physical and chemical parameters on the foliar penetration of pesticides and its potential for predicting field behaviour. Aspects of applied biology / Association of Applied Biologists, 21: 185-201.

Monadjemi, S., El Roz, M., Richard, C. and Ter Halle, A., 2011. Photoreduction of Chlorothalonil Fungicide on Plant Leaf Models. Environmental Science & Technology, 45: 9582-9589.

Muller, T., Maurer, T. and Kubiak, R., 1997. Volatilization and metabolism of pesticides under simulated outdoor conditions. Environmental Monitoring and Assessment, 44: 541-547.

Nash, R.G., Beall, M.L. and Harris, W.G., 1977. Toxaphene and 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane (DDT) losses from cotton in an agroecosystem chamber. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 25: 336-341.

Pareja, L., Colazzo, M., Pérez-Parada, A., Besil, N., Heinzen, H., Böcking, B., Cesio, V. and Fernández-Alba, A.R., 2012. Occurrence and Distribution Study of Residues from Pesticides Applied under Controlled Conditions in the Field during Rice Processing. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 60: 4440-4448.

Pattey, E., Cessna, A.J., Desjardins, R.L., Ken, L.A., Rochette, P., St-Amour, G., Zhu, T. and Headrick, K., 1995. Herbicides volatilization measured by the relaxed eddy-accumulation technique using two trapping media. Agricultural and Forest Meteorology, 76: 201-220.

Personne, E., Loubet, B., Herrmann, B., Mattsson, M., Schjoerring, J.K., Nemitz, E., Sutton, M.A. and Cellier, P., 2009. SURFATM-NH3: a model combining the surface energy balance and bi-directional exchanges of ammonia applied at the field scale. Biogeosciences, 6: 1371-1388.

Pimentel, D., 1995. Amounts of pesticides reaching target pests: Environmental impacts and ethics. Journal of Agricultural and Environmental Ethics, 8: 17-29.

Post-Beittenmiller, D. 1996. Biochemistry and molecular biology of wax production in plants. Annu. Rev. Plnat physiol. Plant Mol Biol, 47: 405-30.

Riederer, M. and Friedmann, A., 2007. Transport of Lipophilic Non-Electrolytes Across the Cuticle, Annual Plant Reviews Volume 23: Biology of the Plant Cuticle. Blackwell Publishing Ltd, pp. 250-279.

Riederer, M. and Schonherr, J., 1984. Accumulation and transport of (2,4-dichlorophenoxy)acetic acid in plant cuticles: I. Sorption in the cuticular membrane and its components. Ecotoxicol Environ Saf, 8: 236-47.

Roof, A.A.M., 1982, Basic principles of environmental photochemistry. In: Hutzinger O (ed) The Handbook of Environmental Chemistry, vol 2, part B. Springer-Verlag, Berlinpp 1–17.

Rüdel, H., 1997. Volatilisation of pesticides from soil and plant surfaces. Chemosphere, 35: 143-152.

Santier, S. and Chamel, A., 1998. Reassessment of the role of cuticular waxes in the transfer of organic molecules through plant cuticles. Plant Physiology and Biochemistry, 36: 225-231.

Sanusi, A., 1996. Comportement physico-chimique et transport des pesticides particulaires et gazeux dans l'atmosphère, Université Louis Pasteur Strasbourg, 224 pp.

Satchivi, N.M., Stoller, E.W., Wax, L.M. and Briskin, D.P., 2001. A Nonlinear Dynamic Simulation Model for Xenobiotic Transport and Whole Plant Allocation Following Foliar Application. III. Influence of Chemical Properties, Plant Characteristics, and Environmental Parameters on Xenobiotic Absorption and Translocation. Pesticide Biochemistry and Physiology, 71: 77-87.

Scalla, R., 1991. Les herbicides, mode d'action et principe d'utilisation, Paris : 450 p.

Scholtz, M.T., Voldner, E., McMillan, A.C. and Van Heyst, B.J., 2002a. A pesticide emission model (PEM) Part I: model development. Atmospheric Environment, 36: 5005-5013.

Scholtz, M.T., Voldner, E., Van Heyst, B.J., McMillan, A.C. and Pattey, E., 2002b. A pesticide emission model (PEM) Part II: model evaluation. Atmospheric Environment, 36: 5015-5024.

Schönherr, J. and Riederer, M., 1989. Foliar Penetration and Accumulation of Organic Chemicals in Plant Cuticles. In: G. Ware (Editor), Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Springer New York, pp. 1-70.

Schynowski, F. and Schwack, W., 1996. Photochemistry of parathion on plant surfaces: Relationship between photodecomposition and iodine number of the plant cuticle. Chemosphere, 33: 2255-2262.

Sharma, S.D. and Singh, M., 2007. Effects of two surfactant series on the absorption and translocation of 14C-glyphosate in sicklepod and prickly sida. Weed Biology and Management, 7: 219-225.

Sinfort, C., Cotteux, E., Bonicelli, B., B. Ruelle, M.D., M. Berenger, J. Lagrevol, O.Liet, V. De Rudnicki and Cotteux, E., 2009. Influence des conditions et matériels de pulvérisation sur les pertes de pesticides au sol et dans l'air en viticulture Languedocienne, Colloque nationale du groupe Français d'études et d'applications des pesticides, Toulouse: France, 4 p.

Smit, A.A.M.F.R., Van den Berg, F. and Leistra, M., 1997. Estimation method for the volatilization of pesticides from fallow soil. Agricultural Research Department, DLO Winand, Wageningen, The Netherlands, 94 pp.

Staffa, C., 2011. Volatilisation of plant protection products – A new, modular laboratory test system. Institute of Agroecology. Neustadt, Germany.

Stella, P., Personne, E., Loubet, B., Lamaud, E., Ceschia, E., Beziat, P., Bonnefond, J.M., Irvine, M., Keravec, P., Mascher, N. and Cellier, P., 2011. Predicting and partitioning ozone

fluxes to maize crops from sowing to harvest: the Surfatm-O-3 model. Biogeosciences, 8: 2869-2886.

Stork, A., Ophoff, H., Smelt, J.H. and Führ, F., 1998. Volatilization of Pesticides: Measurements Under Simulated Field Conditions, The Lysimeter Concept. ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp. 21-39.

Syngenta, 2013). Produits phytosanitaires. Retrieved from http://www3.syngenta.com/country/fr/fr/Pages/home.aspx (accessed on 7 May 2013).

Szafranek, B. M. and Synak, E. Z., 2006. Cuticular waxes from potato (Solanum tuberosum) leaves. Phytochemistry, 67: 80-90.

Taiz, L. and Zeiger, E., 1991. Plant Physiology. The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc. 386p.

Ter Halle, A., Drncova, D. and Richard, C., 2006. Phototransformation of the Herbicide Sulcotrione on Maize Cuticular Wax. Environmental Science & Technology, 40: 2989-2995.

Tomlin, C.D.S., 2003. The pesticide manual. A world compendium. 13th ed. British crop protection council, Omega Park, Alton, Hampshire, UK. 1344p.

Tomlin, C.D.S., 1991. The pesticide manual. A world compendium. 9th ed. British crop protection council, Surrey, UK. 1141p.

Trapp, S., McFarlane, C. and Matthies, M., 1994. Model for uptake of xenobiotics into plants – validation with Bromacil experiments. Environmental Toxicology and Chemistry, 13: 413-422.

Trapp, S. and Matthies, M., 1997. Modeling volatilization of PCDD/F from soil and uptake into vegetation. Environmental Science & Technology, 31: 71-74.

UIPP, 2013. Protéger les plantes, c'est protéger l'avenir. Denfert Rochereau, France. 16p.

Van den Berg, F., Bor, G., Smidt, R.A., Peppel-Groen, A.E.v.d., Smelt, J.H., Müller, T., Maurer, T., 1995. Volatilization of parathion and chlorothalonil after spraying onto a potato crop. Wageningen, SC-DLO, 1995. Report 102, 59 pp.

Van den Berg, F., Kubiak, R., Benjey, W.G., Majewski, M.S., Yates, S.R., Reeves, G.L., Smelt, J.H. and van der Linden, A.M.A., 1999. Emission of Pesticides into the Air. Water, Air, & Soil Pollution, 115: 195-218.

Van der Hoff, G.R. and van Zoonen, P., 1999. Trace analysis of pesticides by gas chromatography. Journal of Chromatography A, 843: 301-322.

Van den Berg F., Bedos, C. and Leistra, M., 2008. Volatilisation of pesticides computed with the PEARL model for different initial distributions within the crop canopy. International Advances in Pesticide Application, 9-11 January 2008, Cambridge, UK.

Vautard R., Beekmann M., Roux J. and Gombert D. 2001. Validation of a hybrid forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area. Atmospheric Environment, 35 :2449-2461.

Verardo, G., Pagani, E., Geatti, P. and Martinuzzi, P., 2003. A thorough study of the surface wax of apple fruits. Anal. Bioanal. Chem, 376: 659-667.

Vesin, A., Bouchoux, G., Quivet, E., Temime-Roussel, B. and Wortham, H., 2012. Use of the HS-PTR-MS for online measurements of pyrethroids during indoor insecticide treatments. Anal Bioanal Chem, 403: 1907-21.

Wang, C.J. and Liu, Z.Q., 2007. Foliar uptake of pesticides - Present status and future challenge. Pesticide Biochemistry and Physiology, 87: 1-8.

Wardencki, W., Curyło, J. and Namieśnik, J., 2007. Trends in solventless sample preparation techniques for environmental analysis. Journal of Biochemical and Biophysical Methods, 70: 275-288.

Watkins, D.A.M., 1974. Some implications of the photochemical decomposition of pesticides. Chem Ind 185–190.

Willis, G. and McDowell, L., 1987. Pesticide persistence on foliage. In: G. Ware (Editor), Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Springer New York, pp. 23-73.

Willis, G.H., Smith, S., McDowell, L.L. and Southwick, L.M., 1996. Carbaryl washoff from soybean plants. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 31: 239-243.

Wolters, A., 2003. Pesticide volatilization from soil and plant surfaces: Measurements at different scales versus model predictions, Institute of chemistry and dynamics of the geosphere, Julich, Germany.

Wolters, A., Leistra, M., Linnemann, V., Smelt, J.H., Van Den Berg, F., Klein, M., Jarvis, N., Boesten, J., Vereecken, H., 2003. Pesticide volatilisation from plants: Improvement of the PEARL, PELMO, and MACRO models. Pesticide in Air, Plant, Soil & Water System. La Goliardica Pavese, 27100 Pavia, 985-994 pp.

Xu, L., Zhu, H., Ozkan, H.E., Bagley, W.E. and Krause, C.R., 2011. Droplet evaporation and spread on waxy and hairy leaves associated with type and concentration of adjuvants. Pest Management Science, 67: 842-851.

Zhao, H., Xue, J., Jiang, N., Peng, W. and Liu, F., 2012. Dissipation and residue of fenpropidin in wheat and soil under field conditions. Ecotoxicol Environ Saf, 77: 52-6.

Zhu, T., Desjardins, R.L., MacPherson, J.I., Pattey, E. and St. Amour, G., 1998. Aircraft measurements of the concentration and flux of agrochemicals. Environmental Science & Technology, 32: 1032-1038.

Chapitre II : Simulation des flux de volatilisation des pesticides depuis les plantes : adaptation du modèle SURFATM aux pesticides

1. Introduction

Les niveaux de concentration des pesticides dans l'atmosphère méritent une attention particulière compte tenu de leurs différents impacts potentiels (sanitaire, agronomique et environnemental), souvent mal connus, et des pertes des pesticides pouvant être préjudiciable à leur efficacité. La contribution relative des différentes sources d'émission vers l'atmosphère –pendant l'application et en post-application- reste difficile à déterminer. La volatilisation depuis la plante des pesticides interceptés par le couvert est reconnue plus intense et plus rapide que la volatilisation depuis le sol. Comme de nombreux traitements sont appliqués sur couvert (fongicides notamment), on s'attend à ce que la contribution à l'émission globale des pesticides vers l'atmosphère par volatilisation depuis la plante soit des plus significative. Malgré ce constat, et comme présenté dans le chapitre précédent, peu de jeux de données et peu de modèles existent décrivant cette voie de transfert alors que la volatilisation depuis le sol a fait l'objet de diverses études expérimentales avec une prise en compte spécifique dans des modèles de simulation.

Ainsi l'objectif de cette partie du travail présentée dans ce chapitre est de proposer une approche originale de modélisation de la volatilisation des pesticides depuis une surface foliaire. Pour ce faire nous nous sommes basés sur le modèle SURFATM car il adopte des approches mécanistes pour décrire les échanges d'énergie, d'eau et de polluants entre le sol, la végétation et l'atmosphère à l'échelle de la parcelle. Il s'agit d'un modèle biophysique, élaboré par Personne et al (2009), qui se base sur le concept de résistances au transfert (résistance aérodynamique, résistance de couche limite et résistance aux interfaces). Ce modèle consiste à un couplage des modèles du bilan d'énergie et d'échange de composés en fonction des températures de surface. Des résultats très satisfaisants ont été obtenus avec cette approche de modélisation appliquée à l'ammoniac et à l'ozone (Personne et al., 2009 ; Stella et al., 2011). Une adaptation aux pesticides est donc ici proposée. Le modèle SURFATM-Pesticides est testé sur un jeu de données obtenu dans le cadre d'une expérimentation de mesure en plein champ de flux de volatilisation de deux fongicides de blé, le chlorothalonil et la fenpropidine (Bedos et al., 2010). Les flux de volatilisation ont été quantifiés en utilisant deux méthodes de mesure, la méthode aérodynamique des gradients et l'approche du modèle inverse par le modèle FIDES. Ces deux fongicides représentent des caractéristiques physico-chimiques et des modes d'actions différents. Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article (*Lichiheb et al., 2014) dont une synthèse en français est proposée dans la section suivante.*

A noter que cette vesion du modèle a été comparée au modèle PEARL (Leistra et Wolters, 2004). Les résultats de ce travail ne sont pas détaillés dans le corps du manuscrit mais ont fait l'objet d'un poster accepté pour la conférence de l'IUPAC (Aout, 2014, USA), fourni dans l'annexe 2.

2. Adaptation of a resistive model to pesticide volatilization from plants at the field scale: Comparison with a dataset (Lichiheb et al. 2014).

➢ ***Synthèse de l'article***

- ***Description du modèle SURFATM-Pesticides***

L'approche adaptée dans cette étude repose sur un schéma résistif qui ignore les échanges stomatiques en donnant des valeurs infinies à ces résistances. Pour décrire les transferts turbulents à l'intérieur du couvert, le modèle intègre une paramétrisation mécaniste de la résistance aérodynamique qui permet la correction des conditions de stabilité et d'instabilité. En revanche, la résistance de couche limite liée aux pesticides introduite dans le modèle décrit le transfert à proximité de la surface foliaire en condition laminaire en imposant une épaisseur de couche limite de 0.5 mm. Cette valeur a été proposée par Leistra et van den Berg (2007) pour reproduire les flux de volatilisation du chlorothalonil et du parathion appliqués sur la pomme de terre par le modèle PEARL. Par ailleurs, la paramétrisation du processus de volatilisation des pesticides depuis un couvert végétal introduite dans le modèle est inspirée de celle développée dans le modèle PEARL (Leistra et Wolters, 2004). La concentration du pesticide à la surface foliaire est calculée en fonction de la pression de vapeur saturante des molécules. Cette dernière est calculée en fonction de la température selon la relation de Clausius-Clapeyron. Le flux de volatilisation est calculé en prenant en compte un seul réservoir de pesticides à la surface de la feuille. Dans cette paramétrisation, les processus en compétition avec la volatilisation à la surface des feuilles (pénétration foliaire et photodégradation) sont pris en compte. Ils sont décrits selon des cinétiques de premier ordre en intégrant des coefficients empiriques de pénétration foliaire (k_{pen}) et de photodégradation (k_{deg}). Dans le cas du chlorothalonil, nous avons intégré les coefficients proposés par Leistra et van den Berg (2007) : 0.14 j^{-1} et 0.23 j^{-1} pour k_{pen} et k_{deg} respectivement, qui ont été estimés en se basant sur les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature. Pour la fenpropidine, aucune information n'a été trouvée dans la littérature concernant les coefficients de pénétration foliaire et de photodégradation. Nous nous sommes donc référés à la classification proposée par Leistra (2005) afin de tester les différents coefficients proposés. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une somme $k_{pen} + k_{deg} = 20\ j^{-1}$.

- ***Simulation du bilan d'énergie***

La comparaison entre les sorties du modèle et les données expérimentales montre des résultats assez satisfaisants. Ce résultat permet de confirmer la fiabilité du schéma résistif utilisé dans le modèle. De plus le modèle permet de reproduire des températures de surface des feuilles très proches des mesures. Ceci est un atout majeur pour décrire les processus ayant lieu à la surface de la feuille et qui dépendent essentiellement de la température, tel que le processus de volatilisation.

- ***Simulation des flux de volatilisation***

Les flux de volatilisation du chlorothalonil et de la fenpropidine sont simulés avec et sans prise en compte des processus compétitifs. Dans le cas du chlorothalonil, l'intégration des processus compétitifs permet une meilleure description de la volatilisation. En effet, le pic de flux de volatilisation juste après l'application simulé par le modèle est de 26 ng m^2 s^{-1} contre 24.8 ng m^2 s^{-1} en tenant compte des processus compétitifs, le pic de flux de volatilisation mesuré par la méthode aérodynamique juste après l'application étant de 23.6 ng m^2 s^{-1}. Le modèle simule un flux cumulé six jours après l'application de 34 g ha^{-1} contre 19 g ha^{-1} en prenant compte les processus compétitifs, pour un flux cumulé mesuré six jour après l'application par l'approche de modèle inverse de 17.5 g ha^{-1}. En revanche, même avec une somme k_{pen} + k_{deg} = 20 j^{-1} intégrée dans le cas de la fenpropidine, le modèle surestime largement la mesure.

- ***Analyse de sensibilité du modèle***

Une étude de sensibilité du modèle aux paramètres pouvant influencer significativement la volatilisation des pesticides depuis les plantes montre une forte sensibilité du modèle aux deux paramètres suivants: (i) la température, puisqu'elle a un impact direct sur la pression de vapeur saturante du pesticide, et (ii) les coefficients de pénétration foliaire et de photodégradation, qui conditionnent la disponibilité du pesticide pour la volatilisation.

Dans cette partie du travail de thèse nous avons confirmé l'importance de la prise en compte des processus compétitifs dans la description de la volatilisation des pesticides depuis les plantes. Par ailleurs, nous avons démontré que dans le cas de la fenpropidine, les coefficients de pénétration et de photodégradation considérés sont insuffisants pour décrire ces processus compétitifs. La réalisation d'expérimentations en conditions contrôlées s'avère donc nécessaire pour affiner la description de ces processus. En outre, il serait intéressant d'étudier l'effet de la formulation qui peut avoir un impact considérable sur la disponibilité du produit pour la volatilisation à la surface de la feuille.

Adaptation of a resistive model to pesticide volatilization from plants at the field scale: comparison with a dataset

Nebila LICHIHEB*, Erwan PERSONNE, Carole BEDOS, Enrique BARRIUSO

INRA-AgroParisTech, Environment and Arable Crops Research Unit, F-78850, Thiverval-Grignon, France.

* Corresponding authors

Article publié dans le journal Atmospheric Environment (2014, 83: 260-268)

2.1.Abstract

Volatilization from plants is known to greatly contribute to pesticide emission into the atmosphere. Modeling would allow estimating this contribution, but few models are actually available because of our poor understanding of processes occurring at the leaf surface, competing with volatilization, and also because available datasets for validating models are lacking. The SURFATM-Pesticides model was developed to predict pesticide volatilization from plants. It is based on the concept of resistances and takes into account two processes competing with volatilization (leaf penetration and photodegradation). Model is here presented and simulated results are compared with the experimental dataset obtained at the field scale for two fungicides applied on wheat, fenpropidin and chlorothalonil. These fungicides were chosen because they are largely used, as well as because of their differentiated vapor pressures. The model simulates the energy balance and surface temperature which are in good agreement with the experimental data, using the climatic variables as inputs. The model also satisfactorily simulates the volatilization fluxes of chlorothalonil. In fact, by integrating estimated rate coefficients of leaf penetration and photodegradation for chlorothalonil giving in the literature, the volatilization fluxes were estimated to be 24.8 ng $m^{-2}s^{-1}$ compared to 23.6 ng m^{-2} s^{-1} measured by the aerodynamic profile method during the first hours after application. At six days, the cumulated volatilization fluxes were estimated by the model to be 19 g ha^{-1} compared to 17.5 g ha^{-1} measured by the inverse modeling approach. However, due to the lack of data to estimate processes competing with volatilization for fenpropidin, the volatilization of this compound is still not well modeled yet. Thus the model confirms that processes competing with volatilization represent an important factor affecting pesticide volatilization from plants.

Key words: atmospheric pollution, pollutant exchange, fungicides, emission, wheat, leaf penetration, photodegradation.

2.2.Introduction

The occurrence of pesticides in the atmosphere is increasingly under investigation due to their potential impact on human health (Viel and Richardson, 1993) and ecosystems (Führ et al., 1998; Bakker et al., 1999). Experimental studies have shown that volatilization may represent a major emission pathway for pesticides applied to soil or plants, accounting for up to several 10% of the application dose (Bedos et al., 2002). Moreover, this transfer pathway may take a few days to several weeks (Scholtz and Bidleman, 2007). The main factors affecting emission of pesticides after application are their physicochemical properties and environmental conditions (Stork et al., 1994; Van den Berg et al., 1999).

The volatilization from plants is higher and faster than volatilization from the soil (Bedos et al., 2002). For example, Rüdel (1997) has demonstrated that the volatilization of parathion-methyl, endosulfan, and fenpropimorph from plants is higher by a factor of 5 – 13 than volatilization from the soil. However the estimation of this transfer pathway remains problematic, first of all because of our poor understanding of processes occurring at the leaf surface (Leistra and Van den Berg, 2007) and secondly due to the lack of experimental data on the individual processes and also on the overall pesticide volatilization from the plants.

The complex interactions between agronomic and environmental conditions make necessary the use of modeling to study the volatilization of pesticides from plants into the atmosphere, requiring the understanding of complex processes involving those that occur in the atmosphere as well as those that occur on the leaf surface. A mechanistic description of pesticide volatilization from plants must involve: (i) a description of pollutant transfer in turbulent and laminar flow inside the canopy using e.g. the transfer resistances concept (Wolters et al., 2003), (ii) the integration of an energy budget model that makes possible to confirm the reliability of the resistive scheme and simulate surface temperature for which volatilization is very sensitive (Scholtz et al., 2002a), and (iii) the description of competing processes at the leaf surface required to estimate the fraction of pesticide residues on leaves available for volatilization (Leistra and Wolters, 2004).

With previous modeling efforts the combining of these key points was not possible, except for the PEM model (Scholtz et al., 2002a,b). This model simulates water and heat fluxes in the air, as well as pesticide volatilization from the canopy using the resistive scheme. It takes into account competing processes occurring at the leaf surface such as penetration into the waxy cuticule, degradation due to chemical and photo-chemical reactions, and wash-off. Moreover, it has the option to distinguish the partitioning of pesticide within a wet or dry canopy. Hence, it accounts for four compartments around the leaf surface: (i) an air compartment, (ii) a water film, (iii) an active ingredient layer, and (iv) the leaf cuticle. However, such a detailed model required many input data not always available. Moreover, it could not be validated with a data set comprising volatilization rates measured from plants due to the lack of datasets at that time.

Concerning the other existing models which describe pesticide volatilization from plants, we can mention the PLANTX model (Trapp et al., 1994) and the Cemos-Plant model (Trapp and Matthies, 1995). These models study the uptake of chemical compounds into plants and describe their volatilization from leaves using a transfer resistance concept and integrating a partition coefficient between leaves and air. They take into account the metabolism processes at the leaf surface using elimination rates which are difficult to measure. However, they do not integrate an energy budget model. Another model is PEARL (Leistra and Wolters, 2004) which is based on the concept of diffusion through a laminar air-boundary layer to calculate pesticide volatilization from plants. This model has the option to distinguish between two pesticide deposit fractions in the canopy: a fraction of the spray liquid which is well-exposed to volatilization, leaf penetration and photodegradation and a poorly-exposed one. Moreover, processes competing with volatilization, such as penetration into plants, photodegradation and wash-off, are estimated by the model. However, PEARL does not simulate water vapor fluxes and surface temperature. A new version of PEARL is under development which includes the concept based on transfer resistances (Wolters et al., 2003). Indeed few models exist but no simplified model which comprises a resistive approach adapted for pesticides, an energy budget at the leaf and soil level and a description of processes competing with the volatilization is available.

SURFATM is a biophysical model described by Personne et al. (2009) based on the concept of resistances. It consists of two coupled models: (i) an energy budget model (Choudhury and Monteith, 1988) and (ii) a pollutant exchange model (Nemitz et al., 2000), which distinguishes the soil and plant exchange processes. The pollutant exchange is directly coupled to the energy balance via the soil and leaf surface temperatures. This model has achieved satisfactory results for the ammonia exchanges (Personne et al 2009) and ozone exchanges (Stella et al., 2011).

The aim of this work is to adapt the SURFATM model to pesticides in order to develop a simplified model for the volatilization of pesticides from plants, which comprises the three key points presented above. We focus in this study on describing pesticide volatilization from plants, the contribution of soil will be implemented in a further step. SURFATM-Pesticides describes the process of volatilization in a mechanistic way but processes occurring at the leaf surface and competing with volatilization are described empirically. As a first step, we do not take into account the rainfall wash-off process. In this study, SURFATM-Pesticides is evaluated with a data set comprising: (i) the energy budget components as well as leaf temperature, and (ii) the volatilization rates measured at the field scale of two fungicides applied on wheat which are fenpropidin and chlorothalonil (Bedos et al., 2010). This test involved a comparison of modeled fluxes with measured ones. Then, a sensitivity analysis on selected parameters was carried out. In addition, volatilization, leaf penetration, photodegradation and pesticide residues on leaves predicted by the model were expressed as a percentage of the residue measured on the leaves just after the application to study the evolution of each fraction as a function of time and to evaluate the relative contribution of competing processes for the two pesticides studied.

2.3.Material and Methods

2.3.1. SURFATM-Pesticides description

The SURFATM-Pesticides model is a mechanistic model elaborated upon the model described in Personne et al. (2009). It includes one vegetation layer and one soil compartment. The model is based on the transfer resistances concept (aerodynamic, boundary layer and soil resistances) to simulate heat, water vapor and chemical compound fluxes between the biogenic surfaces and the atmosphere. The energy balance and the pesticide exchange models are coupled through the surface temperature of leaves (T_l). In our study, the fraction of pesticide emitted from soil has been ignored in order to estimate exclusively pesticide volatilization from plants (Figure 10), even if water vapor and heat exchange from soil remain active.

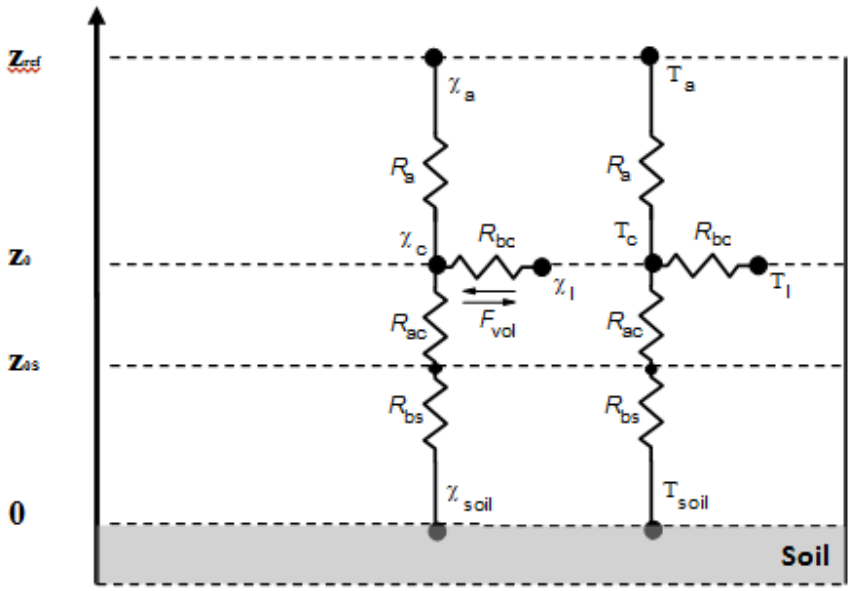


Figure 10: Resistive scheme for Pesticides and heat exchange models. Where z is the height above ground; R_a, R_{ac}, R_{bc}, and R_{bs} are respectively aerodynamic resistance above the canopy, aerodynamic resistance inside the canopy, canopy boundary layer resistance, and soil boundary layer resistance; F_{vol} is the pesticide volatilization flux from the canopy surface; χ_a, χ_c, χ_l, and χ_{soil} refer to pesticide concentration in the air, pesticide concentration in the canopy, pesticide concentration just above the leaves, and pesticide concentration in the soil; T_a, T_c, T_l, and T_{soil} refer to air temperature, canopy temperature, leaf temperature, and soil temperature; z_{ref}, z_0 and z_{os} refer to reference height, canopy roughness height and soil roughness height respectively.

a. Aerodynamic and boundary layer resistances

Aerodynamic resistance above the canopy (R_a in s m^{-1}) is calculated as follows:

$$R_a = \frac{1}{k^2 u(z)} \left\{ \ln\left[\frac{z_{ref} - d}{z_0} \right] - \Psi_H \left(z_{ref} - d / L \right) \right\} \quad \text{(II.1)}$$

with **k** the Von Karman constant (= 0.4), **d** the displacement height (m), **L** the Monin-Obukhov length (m), **u(z)** the wind speed at height z (m s^{-1}), $\mathbf{z_{ref}}$ the reference height (m), $\mathbf{z_0}$ the canopy roughness height (m) and $\mathbf{\Psi_H}$ the stability correction function for the amount of movement.

The canopy boundary layer resistance (R_{bc} in s m^{-1}) is expressed as a function of the leaf boundary layer resistance and wind speed inside the canopy (Choudhury and Monteith, 1988):

$$R_{bc} = \frac{\alpha_u}{2aLAI} \left(\frac{LW}{u(h_c)} \right)^{1/2} \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha_u}{2} \right) \right]^{-1} \quad \text{(II.2)}$$

with **a** the weighting coefficient (= 0.01 s $m^{-1/2}$), $\mathbf{\alpha_u}$ the attenuation coefficient for the decrease of the wind speed inside the canopy (Raupach et al., 1996), $\mathbf{u(h_c)}$ the wind speed at the canopy height (m s^{-1}), **LW** the characteristic width of leaves (m) and **LAI** the leaf area index (m^2 m^{-2}).

Following Personne et al. (2009), the canopy boundary layer resistance related to chemical compounds and here applied to pesticides (R_{bcp} in s m^{-1}) takes the form:

$$R_{bcp} = \frac{d_p}{D_a} \quad \text{(II.3)}$$

with $\mathbf{d_p}$ the thickness of boundary air layer (m) (= 0.5. 10^{-3})and $\mathbf{D_a}$ the pesticide diffusivity in the air (m^2 s^{-1}).

b. Modelling pesticide volatilization from the canopy

The description of pesticide volatilization from canopy was inspired from the parameterization developed in the PEARL model (Leistra and Wolters, 2004), which integrates the processes of penetration and photodegradation.

Pesticide volatilization flux from canopy surface $\mathbf{F_{vol}}$ (µg m^{-2} s^{-1}) is evaluated by:

$$F_{vol} = -\frac{1}{R_{bcp}}\left(\chi_c - \chi_{l_{eff}}\right) \tag{II.4}$$

with

$$\chi_c = \frac{\frac{1}{R_{bcp}}\chi_{l\,eff} + \frac{\chi_a}{R_a}}{\frac{1}{R_{bcp}} + \frac{1}{R_a}} \tag{II.5}$$

with χ_c the air pesticide concentration at the level z0, close to the top of the canopy (µg m^{-3}), χ_{leff} pesticide concentration available for volatilization (µg m^{-3}) and χ_a the concentration at the reference level zref in the air (µg m^{-3}**)**.

The pesticide is assumed to be deposited on the leaves in spots of variable thickness. The thinner the deposit on the leaves, the sooner the surface covered by pesticides will be depleted by volatilization. The surface of pesticide deposit potentially available for volatilization decreases in proportion to the decrease in mass of pesticide in the deposit. Indeed, the pesticide concentration available for volatilization is described as follows:

$$\chi_{l\,eff} = \chi_l \frac{Q(t)}{\lambda} \tag{II.6}$$

with **Q(t)** the areic mass of pesticide on the plants at time t (µg m^{-2}), λ the reference areic mass of pesticide on the plants (=10^5 µg m^{-2}) (Leistra and Wolters, 2004) and χ_l the air pesticide concentration just above the leaves (µg m^{-3}).

In the literature, the vapor pressure is recommended as the best physicochemical property to predict pesticide volatilization from plants (Guth et al., 2004). Hence, the pesticide concentration in the air just above the leaves is calculated by using the general gas law:

$$\chi_l = \frac{P_{sat}(T)}{RT} M \tag{II.7}$$

with $\mathbf{P_{sat}(T)}$ the saturated vapor pressure of the pesticide (Pa), **T** the temperature (K), **R** the molar gas constant (= 8.32 Pa m^3 mol^{-1} K^{-1}) and **M** the molar mass (g mol^{-1}).

The vapor pressure of pesticides above the leaf surface is assumed to be saturated, and is dependent on the temperature. The saturated vapour pressure of the pesticide at the prevailing temperature is calculated by the following form of the Clausius-Clapeyron equation:

$$P_{sat}(T) = P_{sat\,(ref)} \exp\left(\frac{\Delta H_{vap}\left(1/T_{ref} - 1/T_l \right)}{R} \right) \quad \text{(II.8)}$$

with $\mathbf{P_{sat}(ref)}$ the reference satured vapor pressure of the pesticide (Pa) at the reference temperature ($\mathbf{T_{ref}}$), $\mathbf{\Delta H_{vap}}$ the enthalpy of vaporisation (=95 000 J mol^{-1}: resulting from the average over 15 pesticides – from 58 000 to 146 000 J mol^{-1} (Smit et al., 1997)), and $\mathbf{T_l}$ the leaf temperature (K). In the general case, $\mathbf{T_{ref}}$ (K) is taken to be 298 K (25°C).

In our approach, it is assumed that the quantity of pesticide on the leaf surface varies over time depending on cumulative volatilization and competing processes such as penetration into the leaf and photodegradation, which decrease the quantity of pesticide available for volatilization. The competing processes were implemented using empirical coefficients. The pesticide behavior on the leaf surface is described following a first order kinetic reaction:

$$Q(t) = Q(t^{-1}) - \left[F_{vol} - \left(k_{pen} + k_{\deg}\right)Q(t^{-1})\right]\Delta t \quad \text{(II.9)}$$

with $\mathbf{k_{pen}}$ the rate coefficient of penetration (d^{-1}), $\mathbf{k_{deg}}$ the rate coefficient of photodegradation (d^{-1}) and $\mathbf{\Delta t}$ the time step.

2.3.2. Dataset used for the volatilization study

The dataset used was obtained from measurements of pesticide volatilization rates from plants at the field scale (Bedos et al., 2010). The experimentation was carried out in an experimental site located in the Paris Basin (France) with a total area of 20 ha sown with wheat treated with two fungicides, fenpropidin and chlorothalonil (Table 4). Experimentation took place on May 4, 2006 (Day of Year, DOY 124) and finished on May 9, 2006 (DOY 129). Volatilization, pesticide residues on leaves and upwind pesticide air concentration were measured for six days. Application took place between 9h19 UT and 10h23 UT on DOY 124. On the day of application the Leaf Area Index (LAI) was estimated to be 4 $m^2\ m^{-2}$, increasing to 4.5 on DOY 129.

To estimate spray interception by the crop, two types of measurements were carried out. First, using filters set in Petri dishes at different levels, the doses at the upper part of foliage and reaching the soil surface were measured. Second, leaf cuttings made it possible to quantify pesticides intercepted by the foliage just after the application (around 10h30 UT on DOY 124), and the evolution of pesticide residues on leaves afterward, at around 15:00 UT on DOY 124, 125 and 129.

Volatilization rates were estimated using: (i) the aerodynamic profile method, which is based on the vertical concentration gradient at four heights together with wind speed and air temperature, and (ii) the inverse modelling approach, which predicts the volatilization fluxes given the local meteorological conditions and the concentration at one height above the emitting field (using the Fides model) (Loubet et al., 2001). In terms of cumulated volatilization fluxes estimated by the aerodynamic profile method after 31h, 0.8 and 0.6% of the theoretical dose were lost for fenpropidin and chlorothalonil respectively.

Table 4: Physico-chemical properties of the two selected pesticides (ANSES, 2013).

Physico-chemical properties	**Unit**	**fenpropidin**	**chlorothalonil**
Molar mass	(g mol^{-1})	273.5	265.9
Water solubility (25°C, pH 7)	(mg l^{-1})	530	0.81
Vapor pressure (25°C)	(Pa)	1.7 10^{-2}	7.6 10^{-5}
Henry's constant	(Pa m^3 mol^{-1})	10.7	2.5 10^{-2}
Log (K_{ow}) (25°C, pH 7)	(—)	2.90	2.94
Half-life time (air) (h)*	(—)	1.1	2.1 10^4

* Parameters given by Gouzy and Farret (2005)

2.3.3. Initialization of the model

Simulations were performed from DOY 124 to DOY 129 with an application fixed at the time of the ending of the field application (10h30 UT) and with the doses measured on the leaves of the upper part of the foliage (i.e 524 g ha^{-1} for chlorothalonil and 86 g ha^{-1} for fenpropidin) (Bedos et al., 2010).

Measured meteorological data collected at 1 m above the displacement height were used as input data at a time step of 30 min. Physico-chemical properties of pesticides which are the molar mass and the vapor pressure were also integrated in the model to characterise each compound (Table 4).

Simulations of the volatilization fluxes were carried out in two steps. The first simulation ignored processes competing with volatilization (ie, photodegradation and leaf penetration) and the second one took them into account. Rate coefficients of photodegradation (k_{deg}) and leaf penetration (k_{pen}) were therefore required as inputs. For chlorothalonil, no direct measurements have been found. We thus selected coefficients proposed by Leistra and Van den Berg (2007) (0.23 d^{-1} and 0.14 d^{-1} respectively) which are specific to chlorothalonil. They were estimated on the basis of experimental results found in the literature: indirectly for photodegradation in the case of potatoes (Bruhn and Fry, 1982), and directly for penetration in the case of *Scindapsus* plants (Aprea et al., 2002). Concerning fenpropidin, no data could be found in the literature. We thus used the classification proposed by Leistra (2005). However, this classification has a considerable uncertainty because it is not specific to each pesticide. So, we further adjust these coefficients to fit the measured volatilization rate.

2.3.4. SURFATM-Pesticides accuracy analysis

The Efficiency Factor (EF) was calculated following Eq. (II.10) for the components of the energy budget, for the surface temperature of leaves and for volatilization flux.

$$EF = 1 - \frac{\sum \left(y_{sim} - y_{\exp} \right)^2}{\sum \left(y_{\exp} - \overline{y_{\exp}} \right)^2} \qquad \text{(II.10)}$$

where y_{sim} are simulated values and $y_{\exp}$ and $\overline{y_{\exp}}$ are experimental values and the mean of the experimental series respectively.

The closer EF to 1, the better the model for the tested variable. EF = 0 means that the model is as efficient as the mean to predict the tested variable.

2.4.Results and discussion

2.4.1. Energy Balance and Surface Temperature

Focusing on the component of the energy budget (Figure 11), the results of modeling shows that latent heat flux (LE) is well simulated with a good agreement between modeled and measured results during the diurnal cycle, with an EF of 0.52 (Figure 11.a). Concerning the sensible heat flux (H), simulations are close to measurements (EF = 0.47) (Figure 11.b). The lower values of the sensible heat flux measured and simulated during the first day may be explained by two previous rain events which occurred on DOY 120 (9.4 mm) and DOY 121 (1.2 mm). From DOY 125 to DOY 129, the daily cycle of the sensible heat flux is well predicted with maximum values in the middle of the day and negative ones at night. The soil heat conduction (G) is generally well estimated (EF = 0.67) with a slight underestimation (Figure 11.c). The close agreement between measurements and simulations of LE, H and G fluxes proves that the resistance scheme adopted in our model reproduces the components of the energy budget for this crop well (Table 5).

Table 5: Calculated efficiency factors on latent heat flux (LE), sensitive heat flux (H), soil heat flux (G) and leaf temperature (T_l).

	Energy Balance			**Temperature**
	LE[a]	H[b]	G[c]	T_l[d]
EF	0.52	0.47	0.67	0.94

The modeled temperature of leaves is the output variable of the energy budget model and is the key connection between the energy budget and the pollutant exchange. Figure 11.d shows a close agreement between modeled and measured temperature of leaves (EF = 0.94). It should be noted that the modeled and measured leaf temperatures are higher than the air temperature during the day and vice versa during the night. During the day, the gap between leaf temperature and air temperature is from 1 to 2°C. This gap reached 4°C at night on DOY 124, 125 and 126.

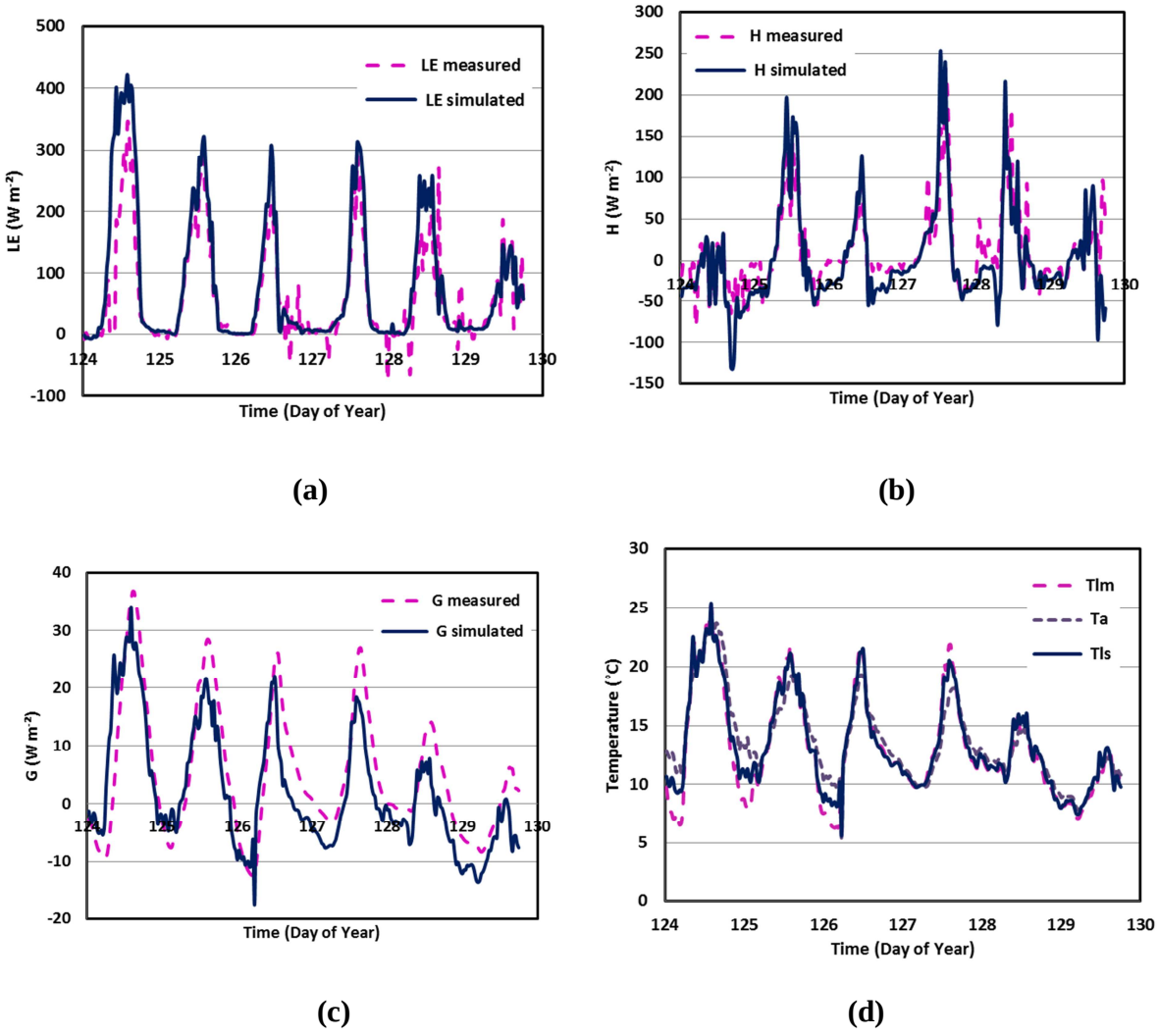


Figure 11: Comparison of modeled and measured components of the energy balance and leaf temperature. (a) latent heat flux LE, (b) sensible heat flux H, (c) soil heat flux G, and (d) leaf temperature: T_{lm} is the measured leaf temperature, T_{ls} is the simulated leaf temperature, and T_a is the air temperature.

2.4.2. Pesticide Volatilization Flux

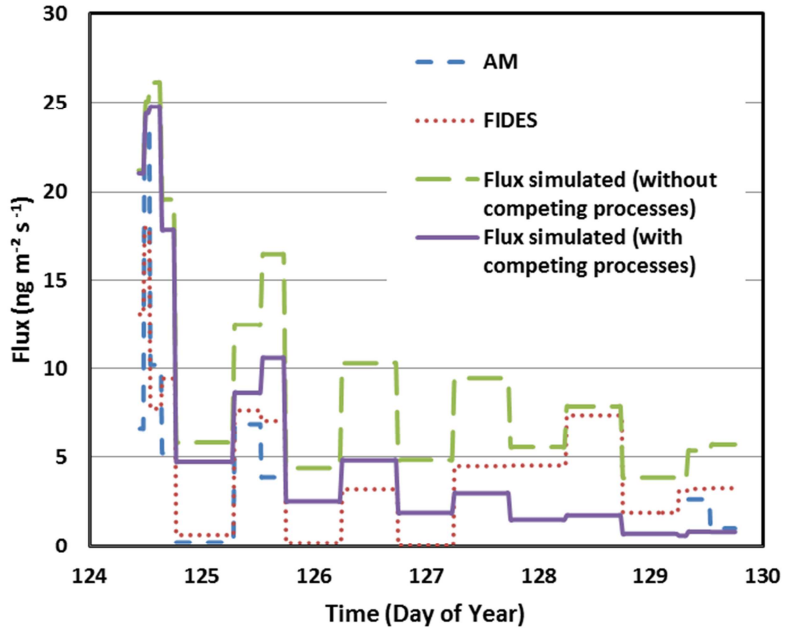
Figure 12 presents the comparison of modeled and measured volatilization fluxes of chlorothalonil and fenpropidin using both measurement methods of volatilization rates (*i.e.* the aerodynamic profile method and the inverse modeling approach). It should be noted that the aerodynamic profile method was used during restricted periods (DOY 124, 125 and 129).

Whatever the method for the estimation of the volatilization (aerodynamic profile method or inverse modeling), the volatilization flux follows a diurnal cycle which gradually decreases over the entire period under study. It can be noted that volatilization during the night is very low. The simulated volatilization flux of chlorothalonil, without taking processes competing with volatilization into account (Figure 12.a), reveals a high volatilization peak just after the application (26 ng m^{-2} s^{-1}). In this case the model consistently overestimates the measurements. Simulations taking these processes into account give results closer to the measurements. For example, during the first hours after application, the peak of volatilization fluxes is estimated to be 24.8 ng m^{-2} s^{-1} compared to 23.6 ng m^{-2} s^{-1} measured by the aerodynamic profile method and 18 ng m^{-2} s^{-1} estimated by inverse modeling. On the day following the day of application, the maximum of volatilization fluxes is estimated to be 10.6 ng m^{-2} s^{-1} compared to 7 ng m^{-2} s^{-1} measured by the aerodynamic profile method and 7.6 ng m^{-2} s^{-1} estimated by inverse modeling. The cumulated volatilization fluxes over six days were estimated by the model to be 34 g ha^{-1} for volatilization fluxes when neglecting competing processes and 19 g ha^{-1} for volatilization fluxes when taking them into account. In comparison, over six days, the measured cumulated volatilization flux obtained by the inverse modeling approach was 17.5 g ha^{-1}. These results lead us to believe that the integration of competing processes allows a more refined description of the pesticide volatilization process from plants, leading to a better efficiency factor (EF= -1.62 without competing processes and -0.86 with competing processes).

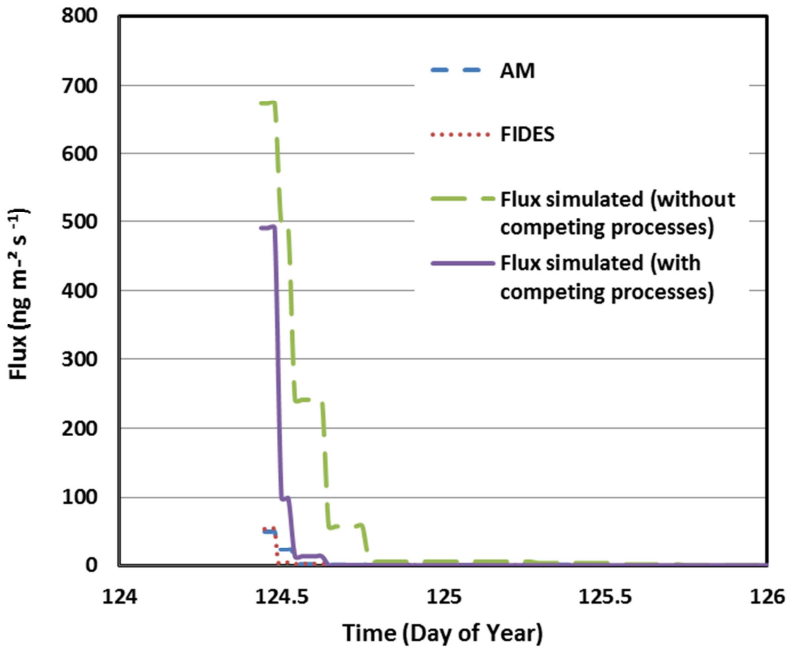
Simulated volatilization flux of fenpropidin without taking competing processes into account (Figure 12.b) shows a very high volatilization peak just after the application (673 ng m^{-2} s^{-1}). This peak is followed by a drastic decrease in volatilization fluxes and their disappearance in less than one day. Measured volatilization fluxes reach a peak of 50.5 ng m^{-2} s^{-1} according to the aerodynamic profile method and 54 ng m^{-2} s^{-1} with inverse modeling and also decrease rapidly just after the application. The estimated volatilization fluxes are quantifiable only during the first two days. The model highly overestimates the measurements obtained by both methods. In order to take competing processes at the leaf surface into account, we tested different rate coefficients of penetration and photodegradation as proposed by Leistra (2005). Even with a sum k_{pen} + k_{deg} = 20 d^{-1}, which gives the best agreement to the measured fluxes with a very high decrease of the peak, the simulation continues to be unacceptably high concerning the peak. The decrease a few hours after the application however approaches the measured values (EF = -385 without competing processes and -164 with competing processes). Simulations taking into account competing processes are thus slightly closer to the measurements, although the individual

contribution of each competing process cannot yet be estimated. The cumulated volatilization fluxes over two days were estimated by the model to be 85.5 g ha^{-1} for volatilization fluxes when neglecting competing processes and 31 g ha^{-1} for volatilization fluxes when taking them into account. These results reveal that competing processes must have contributed considerably to the rate of the decline in pesticide volatilization. Comparing these modeled results to measurements, the model largely overestimates the latte (the measured cumulated volatilization flux obtained by the aerodynamic profile method was 3.5 g ha^{-1}).

The behavior of the two compounds may be qualitatively predicted by analyzing their physico-chemical properties. In fact, fenpropidin has a much higher vapor pressure than chlorothalonil (Table 4), which results in a higher volatilization rate just after the application. This result was observed by Leistra and Van den Berg (2007) who compared the volatilization fluxes of chlorothalonil and parathion which have different vapor pressures (4 10^{-5} Pa at 20°C and 6.3 10^{-4} Pa at 20°C respectively for chlorothalonil and parathion). Indeed, they demonstrated that the comparatively high vapor pressure of parathion causes a high initial volatilization rate. Vapor pressure is found to be the best descriptor of pesticide volatilization from plants. It is however estimated with uncertainty. An inventory has been carried out on the calculation methods of vapor pressure (Leistra, 2011). It shows that estimation methods have to be used to validate the reliability of the stated vapor pressure. Hence, in addition to the difficulty in quantitatively predicting competing processes contribution, measurement uncertainties of pesticide vapor pressure may have an effect on the estimation of the volatilization fluxes of pesticides. Moreover, the formulation may also have a significant impact on the estimation of the volatilization fluxes. In fact, adjuvants ─ defined as substances with no significant pesticide properties, added to an agricultural chemical to aid or modify the activity of a chemical ─ can enhance the foliar penetration of pesticides (particularly for systemic fungicides) and thus lower the availability for volatilization from the leaf surface (de Ruiter et al., 2003).



(a)



(b)

Figure 12: Comparison of measured and modeled flux volatilization as simulated without and with competing processes (AM is the aerodynamic profile method, and FIDES is the inverse modeling approach): (a) chlorothalonil, and (b) fenpropidin.

2.4.3. Sensitivity analysis

Sensitivity analysis was carried out on air temperature (T_a), wind speed u(z), leaf area index (LAI), and $k_{pen}+k_{deg}$. These parameters were selected as they are expected to have a huge impact on volatilization from plants. Moreover, there is high uncertainty concerning $k_{pen}+k_{deg}$. Results are expressed as the ratio (expressed as a percentage) between the cumulated volatilization flux obtained with the selected parameter and its value obtained with the reference simulation. For meteorological conditions and LAI, reference simulations were obtained using measured data. Concerning chemical constants, reference simulations were obtained using rate coefficients previously defined. In order to study the sensitivity of the model to various environmental conditions, we chose to test variations of +/- 10% and +/- 20% of air temperature and wind speed. For the LAI, we tested the uncertainty reported by Bedos et al. (2010) which is in the order of 10%. In order to determine a range of plausible values of the rate coefficients of penetration and photodegradation, we analyzed the classification of penetration and photodegradation rates proposed by Leistra (2005), which is based on the pesticide modes of action and available research data respectively. In addition, because of the measurement uncertainties of these coefficients (Leistra et al., 2008) as well as the fact that even if we found coefficient values of penetration and photodegradation for the chlorothalonil, the relative contribution of each process cannot yet be estimated by the model, tests were performed on the sum $k_{pen}+k_{deg}$. Fenpropidin is known to be a fungicide with systemic action in plants (Syngenta, 2013), while chlorothalonil is characterized by being a non-systemic fungicide (Caux et al., 1996). According to such information, we tested the low and the high end of the range in which each fungicide was classified. Those ends represent +/-10% and +/- 50% of the defined rate coefficients.

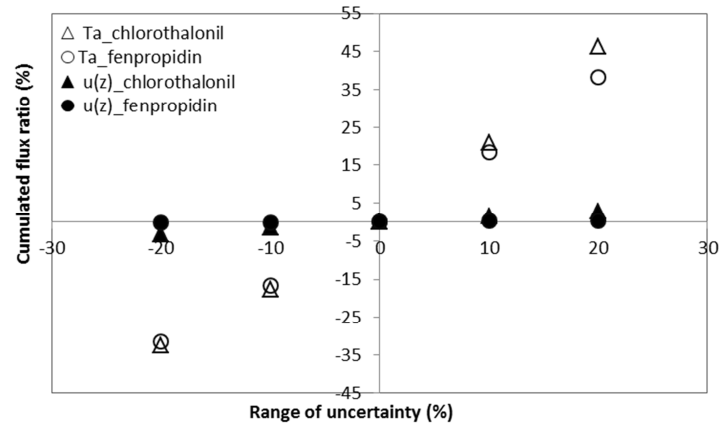
The response of the model to meteorological parameters highlights a large dependence of the model on air temperature. As shown in Figure 13.a, an increase of 20% in the air temperature induces an increase of 40% in the volatilization rate. This can be explained by the fact that the leaf temperature interacts as a function of the vapor pressure according to an exponential form (equation II.8). In detail, the variation of +/- 20% of air temperature led to a +/- 13% variation in leaf temperature. However, the wind speed had no significant impact on volatilization rate, as shown in Figure 13.a.

Figure 13.b shows that the rate of volatilization is higher as the LAI is higher and vice versa. This is linked to the increase in the exchange surface which promotes pesticide volatilization losses from plants. It should also be noted that the sensitivity of the volatilization rate of fenpropidin to LAI is comparatively greater than for the chlorothalonil. This seems a logical result, as the larger the exchange surface the higher the immediate volatilization rate will be in the case of fenpropidin. This is due to the higher vapor pressure of this compound.

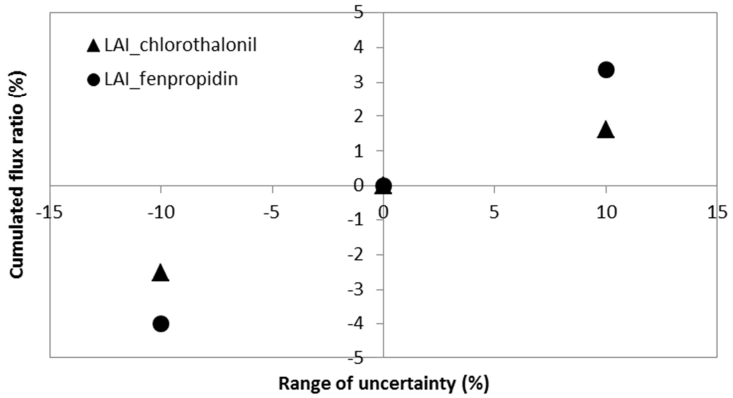
For chemical constants, the model is particularly sensitive to the decrease of the rate coefficients of penetration and photodegradation. A decrease of 50% in the sum $k_{pen}+k_{deg}$ leads to increases of 50% and 30% respectively in the volatilization rates of fenpropidin and chlorothalonil. However,

an increase of 50% in the sum $k_{pen}+k_{deg}$ leads to decreases of only 20% for the volatilization rates of fenpropidin and chlorothalonil. These results also indicate that the sensitivity of the volatilization rate of fenpropidin to the decrease of the $k_{pen}+k_{deg}$ is comparatively higher than for the chlorothalonil. The sensitivity to chemical constants demonstrates that the response of the model depends on the availability of pesticide residues on leaves. Indeed, when there are more residues available for volatilization on the leaf surface, the immediate volatilization process, which depends on the vapor pressure of the compound, is higher. Hence, fenpropidin, with a relatively high vapor pressure, is a more sensitive compound than chlorothalonil.

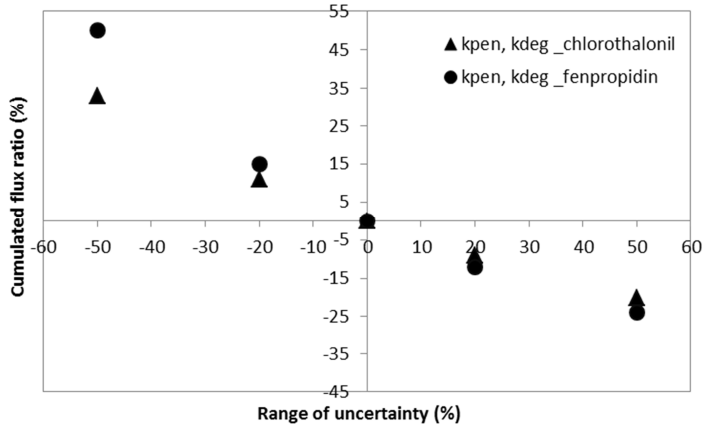
This analysis showed that the model behaved realistically with ranges of variation of the tested parameters. In addition, according to this sensitivity analysis, the rate of pesticide volatilization from plants depends mainly on temperature because it has a substantial effect on the vapor pressure of the pesticide, but it is also strongly influenced by the rates of processes competing with volatilization. Ultimately, despite the fact that competing processes are described empirically, the model makes it possible to describe differentiate behavior of the two compounds.



(a)



(b)



(c)

Figure 13: Sensitivity analysis on a) air temperature T_a and wind speed u(z), b) Leaf Area Index (LAI) and c) the sum of the rate coefficients of penetration and photodegradation $k_{pen} + k_{deg}$. The X-axis represents the range of uncertainty of each selected parameter. The Y-axis represents the ratio, expressed as a percentage, between the cumulated flux at the end of the simulation (g ha^{-1}) and its value for the reference simulation.

2.4.4. Pesticide Residues on Plant Leaves

Finding that the model works best when leaf penetration and photodegradation are accounted for, we sought to understand how, over time, the model breaks down the total amount of pesticides initially applied into volatilization losses, leaf penetration amount and photodegradation losses, in addition to the fraction which remains on leaves (final residue). We compared these different fractions estimated by the model to the measured volatilization losses and pesticide residues measured on leaves on DOY 129. These amounts were expressed as a percentage of the dose measured on leaves just after the application (i.e. 524 g ha^{-1} for chlorothalonil and 86 g ha^{-1} for fenpropidin). It should be noted that the relative contribution of leaf penetration and final pesticide residues available on the leaf cannot be distinguished by measurements. Indeed, the measurements used here are based on an extraction procedure which did not differentiate pesticide residue on the leaf from those having penetrated, leading therefore to an incertitude as discussed by Bedos et al. (2010).

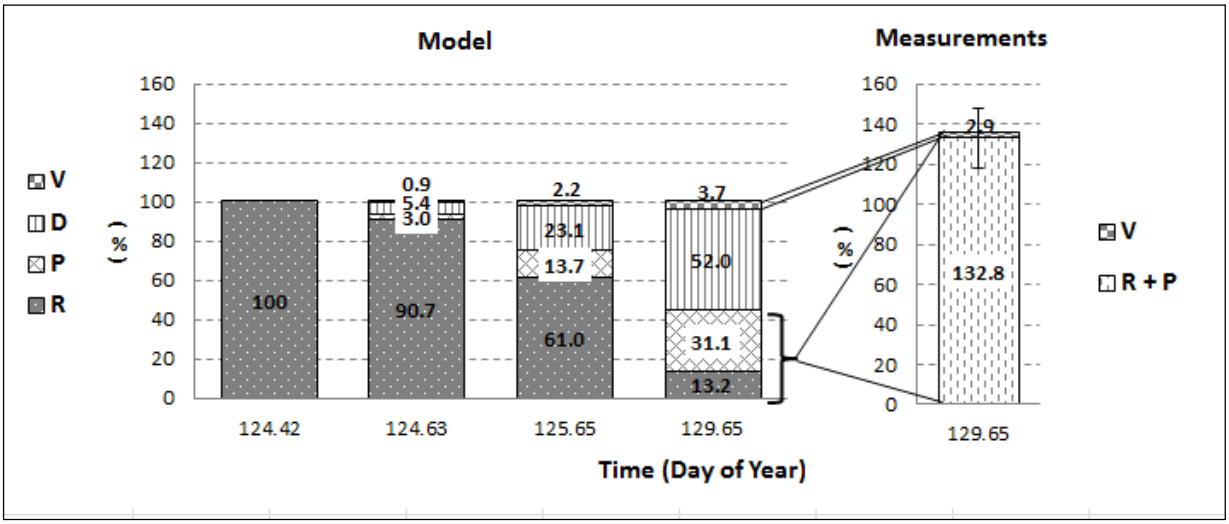
Figure 14.a shows the cumulated rates simulated by the model. From DOY 124 to 125 the chlorothalonil residue on leaves decreases rapidly down to 61%. During the following days (from DOY 125 to DOY 129) pesticide residues gradually decline and the percentage drops to 13.2% on DOY 129. The percentage of pesticide residues which is lost over 5 days is broken down by the model into 3 fractions: (i) volatilization, (ii) photodegradation, and (iii) leaf penetration. In the case of volatilization, the percentage rises from 0.9% on DOY 124 to 3.7% on DOY 129. For photodegradation, the fraction rises from 5.4% on DOY 124 to 52% on DOY 129. Concerning leaf penetration, the percentage rises from 3% to 31.1%.

The comparison of the simulated breakdown to measurements on DOY 129 shows that the simulated rate of volatilization is very close to the measurements (3.7% and 2.9% respectively). The comparison of modeled and measured pesticide residues on/in leaves shows that the percentages provided by the model largely underestimate those based on measurements (44.3% and 132.8% respectively). Bearing in mind that measurements cannot account for photodegradation, this comparison shows inconsistencies between the model and measurements due to the empirical rate coefficients of photodegradation and leaf penetration, which were estimated at 0.23 d^{-1} and 0.14 d^{-1} respectively by Leistra and Van den Berg (2007) in the case of potatoes. The sum of these two coefficients gives a good estimation of the volatilization rate, but the relative distribution between them does not give the observed residue. This result may be explained by the differentiated morphological characteristics of leaf surface for potatoes and wheat. In fact, potato leaves are densely covered with glandular hairs (Cutter, 1992) whereas in most wheat genotypes leaf hairs are absent (Mansing, 2010). This morphological characteristic governs thus the wettability of the leaf surface which affects pesticide penetration into the leaves (Xu et al., 2011). Moreover, cuticular waxes may affect both photodegradation rates and photoproducts nature (Ter Hall et al., 2006). Consequently, these differences in leaf surface

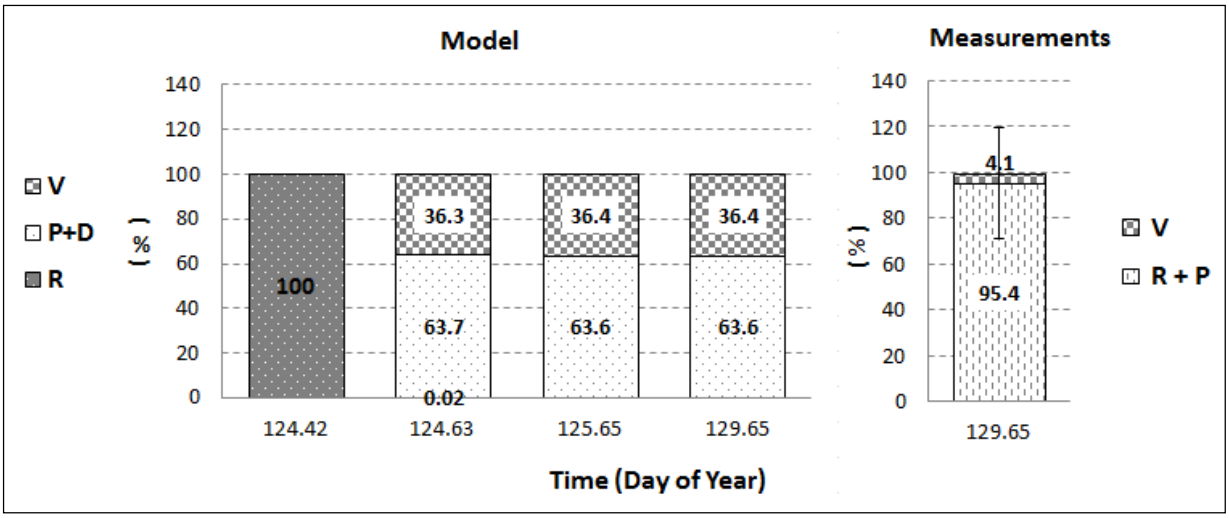
properties may explain the differences in processes contribution found by Bedos et al. (2010) and Leistra and Van den Berg (2007), the total contribution represented by $k_{pen}+k_{deg}$ being correct.

The small increase in pesticide residues observed after application remains unexplained, as also observed by Van den Berg et al. (1995) who worked on potato leaves. This experimental behavior may be linked to the extraction method used by Bedos et al. (2010) which presents a considerable uncertainty and which is not enough to clearly estimate the level of residue on the leaf and its distribution between the different fractions. Various ways of improvements may be suggested. Leistra (2005) proposes that different fractions of plant residue should be measured: rinsable with polar solvent (water), rinsable with less polar solvent and total extraction. To have an exhaustive extraction of each fraction, the choice of solvent, the solvent volume and the duration of contact between the solvent and the leaf surface have to be chosen carefully.

Figure 14.b shows the cumulated rates estimated by the model in the case of fenpropidin. Just after the application, pesticide residues on the plant surface decrease very rapidly and almost the whole dose has been lost by approximately five hours after the application (the percentage decreases down to 0.02%). Bearing in mind that the individual contribution of each competing process (photodegradation and leaf penetration) is not estimated in the case of fenpropidin due to lack of data of each coefficient, the percentage of pesticide residues which is lost within the first day is broken down by the model into just 2 fractions: (i) volatilization and (ii) photodegradation in addition to leaf penetration. No evolution in the distribution of each fraction was noted from DOY 125 to DOY 129 with an estimated percentage of 36.4% for volatilization and 63.6% for photodegradation in addition to leaf penetration. Focusing on the comparison of the simulated breakdown to measurements on DOY 129 (Figure 14.b), the model highly overestimates the volatilization by a factor of 8 (36.4% predicted by the model compared to 4.1% estimated by measurements). This can be explained by the fact that the rate coefficient of penetration and photodegradation integrated into the model do not sufficiently describe competing processes in the case of fenpropidin.



(a)



(b)

Figure 14: Evolution of modeled volatilization (**V**), photodegradation (**D**), leaf penetration (**P**) and pesticide residues on leaves (**R**) and comparison of the simulated breakdown to measurements on DOY 129: (a) chlorothalonil, and (b) fenpropidin.

2.5.Conclusion and perspectives

In this paper, the adaptation of SURFATM to pesticides in order to simulate pesticide volatilization from plants has been described, together with an empirical parameterization used to describe photodegradation and penetration into the leaves. A comparison with a dataset showed good agreement between modeled and measured values in the case of the energy balance over a wheat cover. This proves that the resistive approach adopted in our model reproduces the component of the energy budget and the leaf temperature well for this crop. In addition, the success of the model in simulating the leaf temperature validates the coupling between the energy balance model and the pesticides volatilization model. Our model provides good description and quantification of the volatilization flux of chlorothalonil. The volatilization flux of fenpropidin however remains to be not well modeled. Sensitivity tests showed that in addition to high sensitivity to temperature due to its strong effect on vapor pressure, processes of photodegradation and leaf penetration represent important factors affecting pesticide volatilization from plants.

On the basis of this study, processes competing with the volatilization have a considerable effect on the rate and extent of pesticide volatilization, and they need to be more closely examined with well-defined experiments in controlled conditions at a detailed scale. As previously explained, the formulation may have a significant impact on the fate of pesticides applied on plants, since it has been used as a tool to minimize emission of pesticides during and after application (de Ruiter et al., 2003). Therefore, formulated products should be tested in order to study the effects of formulations on pesticide availability on the leaf surface. Moreover, the pesticide extraction procedures from the plants must be refined in order to differentiate the pesticide fraction on the leaf surface from the penetrated fraction. Finally, if we are to model the overall pesticide volatilization at the field scale the contribution of soil volatilization needs to be analyzed and integrated.

2.6.Acknowledgments

Thanks to Donald White for fruitful discussion and editorial advice in English.

Références

Aprea, C., Centi, L., Lunghini L., Banchi B., Forti M.A. and Sciarra, G., 2002. Evaluation of respiratory and cutaneous doses of chlorothalonil during re-entry in greenhouses. Journal of Chromatography, 778 : 131-145.

ANSES, 2013. AGRITOX-Base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques. Retrieved from http://www.dive.afssa.fr/agritox/index.php (accessed on 2 May 2013).

Bakker, D.J., Gilbert, A.J., Gottschild, D., Kuchnicki, T., Laane, R.W.P.M., Linders, J.B.H.J., Van De Meent, D., Montforts, M.H.M.M., Pino, J., Pol J.W. and Van Straalen N.M., 1999. Implementing atmospheric fate in regulatory risk assessment of pesticides: (How) can it be done? Water, Air, and Soil Pollution, 115: 257-266.

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

Bedos, C., Rousseau-Djabri, M. F., Loubet, B., Durand, B., Flura, D., Briand, O., Barriuso, E., 2010. Fungicide volatilization measurements: Inverse modeling, role of vapor pressure, and state of foliar residue. Environmental Science and Technology, 44: 2522-2528.

Bruhn, J. A. and Fry, W.E., 1982. A mathematical model of the spatial and temporal dynamics of chlorothalonil residues on potato foliage. Phytopathology, 72: 1306-1312.

Caux, P.Y., Kent, R.A., Fan, G.T. and Stephenson G.L., 1996. Environmental fate and effects of chlorothalonil: A Canadian perspective. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2: 45-93.

Choudhury, B.J. and Monteith, J.L., 1988. A four-layer for the heat budget of homogeneous land surfaces. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 114: 373-398.

Cutter, E., 1992. Structure and development of the potato plant. The Potato Crop. P. Harris Ed, Springer Netherlands, 65-161.

de Ruiter, H., Holterman, H.J., Kempenaar, C., Mol, H. G. J., Vlieger, J. J. and Van de Zande J. C., 2003. Influence of Adjuvents and Formulations on The Emission of Pesticides to The Atmosphere, report 59, Plant Research International B.V., Wageningen, The Netherlands: 41pp.

Führ, F., Burauel, P., Dust, M., Mittelstaedt, W., Pütz T., Reinken, G. and Stork A., 1998. Comprehensive tracer studies on the environmental behavior of pesticides: The lysimeter concept. American Chemical Society, 699: 1-20.

Gouzy, A. and Farret R., 2005. Determination Des Pesticides à Surveiller Dans le Compartiment Aérien : Approche Par Hiérarchisation. INERIS-DRC-MECO-CGR-143/2005-AGo, Verneuil-en-Halatte, France: 141pp.

Guth, J. A., Reischmann, F.J., Allen, R., Arnold, D., Hassink, J., Leake, C.R. and Skidmore, M.W., 2004. Reeves, G.L. Volatilisation of crop protection chemicals from crop and soil surfaces under controlled conditions—prediction of volatile losses from physico-chemical properties. Chemosphere, 57: 871-887.

Leistra, M., 2005. Estimating Input Data For Computations on The Volatilisation of Pesticides From Plant Canopies and Competing Process, report 1256; Alterra, Wageningen University and Research Center, Wageningen, The Netherlands: 80pp.

Leistra, M., 2011. Methods for Estimating the Vapour Pressure of Organic Chemicals: Application to Five Pesticides, report 2215, Alterra, Wageningen University and Research center, Wageningen, The Netherlands: 60pp.

Leistra, M. and Wolters A., 2004. Computations on the volatilisation of the fungicide fenpropimorph from plants in a wind tunnel. Water Air and Soil Pollution, 157: 133-148.

Leistra, M., Van den Berg F., 2007. Volatilization of parathion and chlorothalonil from a potato crop simulated by the PEARL model. Environmental Science and Technology, 41: 2243-2248.

Leistra, M., Wolters, A., Van den Berg, F., 2008. Volatilisation and competing processes computed for a pesticide applied to plants in a wind tunnel system. Pest Management Science, 64: 669-675.

Loubet, B., Milford, C., Sutton, A.A., Cellier, P., 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-Atmospheres, 106: 24183-24195.

Mansing, J.S., 2010. Characterization of wheat (Triticum spp.) genotypes through morphological, chemical and molecular markers. University of agricultural sciences, Dharward, 95pp.

Nemitz, E., Sutton, M.A., Schjoerring, J.K., Husted, S. and Paul Wyers, G., 2000. Resistance modelling of ammonia exchange over oilseed rape. Agricultural and Forest Meteorology, 105: 405-425.

Personne, E., Loubet, B., Herrmann, B., Mattsson, M., Schjoerring, J. K., Nemitz, E., Sutton, M. A. and Cellier, P., 2009. SURFATM-NH3: a model combining the surface energy balance and bi-directional exchanges of ammonia applied at the field scale. Biogeosciences 6, 1371-1388.

Raupach, M. R., Finnigan, J.J. and Brunet, Y., 1996. Coherent eddies and turbulence inside vegetation canopies: The mixing-layer analogy. Boundary-Layer Meteorology, 78: 351-382.

Rüdel, H., 1997. Volatilisation of pesticides from soil and plant surfaces. Chemosphere, 35: 143-152.

Scholtz, M.T., Voldner, E., Van Heyst, B.J., McMillan, A.C. and Pattey, E., 2002a. A pesticide emission model (PEM) Part I: model development. Atmospheric Environment 36, 5005-5013.

Scholtz, M.T., Voldner, E., Van Heyst, B.J., McMillan, A.C. and Pattey, E., 2002b. A pesticide emission model (PEM) Part II: model development. Atmospheric Environment, 36: 5015-5024.

Scholtz, M.T. and Bidleman, T. F., 2007. Modelling of the long-term fate of pesticide residues in agricultural soils and their surface exchange with the atmosphere: Part II. Projected long-term fate of pesticide residues. Science of the Total Environment, 377: 61-80.

Smit, A.A.M.F.R., Van den Berg, F. and Leistra, M., 1997. Estimation Method for The Volatilization of Pesticides From Fallow Soil. Agricultural Research Department, DLO, Wageningen, The Netherlands, 94pp.

Stella, P., Personne, E., Loubet, B., Lamaud, E., Ceschia, E., Béziat, P., Bonnefond, J.M., Irvine, M., Keravee, P., Mascher, N. and Cellier, P., 2011. Predicting and partitioning ozone fluxes to maize crops from sowing to harvest: the Surfatm-O-3 model. Biogeosciences, 8: 2869-2886.

Stork, A., Witte, R. and Fuhr, F., 1994. A wind tunnel for measuring the gaseous losses of environmental chemicals from the soil/plant system under field-like conditions. Environmental Science and Pollution, 1: 234-245.

Syngenta (2013). Produits phytosanitaires. Retrieved from http://www3.syngenta.com/country/fr/fr/Pages/home.aspx (accessed on 7 May 2013).

Ter Halle, A., Drncova, D. and Richard, C., 2006. Phototransformation of the Herbicide Sulcotrione on Maize Cuticular Wax. Environmental Science & Technology, 40: 2989-2995.

Trapp, S., McFarlane, C. and Matthies, M., 1994. Model for uptake of xenobiotics into plants: validation with bromacil experiments. Environmental Toxicology and Chemistry, 13: 413-422.

Trapp, S. and Matthies, M., 1995. Generic one-compartment model for uptake of organic chemicals by foliar vegetation. Environmental Science and Technology, 29: 2333-2338.

Van den Berg, F., Bor, G., Smidt, R.A., Van de Peppel-Groen, A.E., Smelt, J.H., Muller, T. and Maurer, T., 1995. Volatilization of Parathion and Chlorothalonil After Spraying Onto a Potato Crop, report 102; DLO Winand Staring Centre, Wageningen, The Netherlands: 59p.

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

Viel, J.F. and Richardson, S.T., 1993. Lymphoma, multiple myeloma and leukaemia among French farmers in relation to pesticide exposure. Social Science and Medicine, 37: 771-777.

Wolters, A., Leistra, M., Linnemann, V., Smelt, J.H., Van den Berg, F., Klein, M., Jarvis, N., Boesten, J.J.T.I. and Vereecken, H., 2003. Pesticide volatilisation from plants: Improvement of the PEARL, PELMO, and MACRO models. XII Symposium Pesticide Chemistry, Piacenza, Italy.

Xu, L., Zhu, H., Ozkan, H.E., Bagley, W.E. and Krause, C.R., 2011. Droplet evaporation and spread on waxy and hairy leaves associated with type and concentration of adjuvants. Pest Management Science, 67: 842-851.

Chapitre III : Etude expérimentale des processus de pénétration foliaire et de photodégradation des pesticides

1. Introduction

Lors de l'application des pesticides à action foliaire, une partie est interceptée par le couvert. Le comportement des pesticides interceptés à la surface des feuilles affecte à la fois leur efficacité et leur transfert vers l'atmosphère par volatilisation. Nous avons vu dans les chapitres précédents que le potentiel de volatilisation des pesticides dépend à la fois des propriétés intrinsèques des pesticides, mais aussi du type de formulation et des propriétés du couvert. Pour un pesticide donné, le potentiel de volatilisation sera en relation avec sa persistance à la surface des feuilles, définissant le temps et la concentration des pesticides « disponibles » pour être volatilisés. La persistance des pesticides à la surface de la feuille reste difficile à évaluer à cause du manque de connaissance sur les processus ayant lieu à l'échelle de la feuille et qui sont en compétition avec la volatilisation, notamment la pénétration foliaire et la photodégradation. Dans l'optique d'implémenter le modèle de volatilisation proposé dans ce travail, l'acquisition de connaissances sur ces phénomènes compétitifs vis-à-vis de la volatilisation s'avère nécessaire. Ces connaissances doivent aboutir, outre la définition des formalismes les plus appropriés, à l'acquisition des jeux de données permettant l'accès à des valeurs des paramètres utilisés dans ces formalismes.

Dans ce cadre, l'objectif de ce chapitre est de présenter le travail expérimental réalisé en conditions contrôlées pour affiner la description de ces processus : la pénétration foliaire (première partie) et la photodégradation (seconde partie). La première partie de ce chapitre présente le développement d'un protocole expérimental et son application pour permettre d'étudier d'une manière simultanée les processus de volatilisation et de pénétration foliaire de trois fongicides appliqués à la surface de feuilles de blé. Dans le cadre de ce travail expérimental nous avons mis en place un protocole d'extraction des feuilles qui permet de distinguer différentes fractions de pesticides sur et dans la feuille. Dans cette partie, les résultats obtenus grâce à la comparaison du comportement du chlorothalonil et de l'epoxiconazole seront tout d'abord présentés sous la forme d'un article, précédé d'une synthèse en français, suivis des résultats des expérimentations complémentaires réalisées avec la fenpropidine. Ce travail a aussi fait l'objet d'une présentation orale lors de la conférence Pesticide Behavior in Soils, Water and Air (Septembre 2013, UK), dont le résumé est fourni en annexe 3. La seconde partie de ce chapitre concerne l'étude de la photodégration des pesticides en conditions contrôlées de laboratoire sur un dispositif expérimental simplifié en utilisant des films de cire de paraffine pour représenter la cuticule des feuilles. Ces expérimentations ont été effectuées en se basant sur le protocole expérimental développé par Ter Halle et al. (2006). Ce protocole consiste à une irradiation des films de cire traités avec des pesticides dans un simulateur solaire Suntest qui émet une source lumineuse dont la distribution spectrale est la plus proche du rayonnement solaire. Les résultats montrent que, pour les conditions expérimentales et les fongicides choisis le processus de photodégradation s'est révélé négligeable. En effet, dans le cas du chlorothalonil les pertes par photodégradation sont faibles et pas significatives car aucun photoproduit n'a été détecté, alors que pour la fenpropidine, la quantification des pertes par photodégradation est très délicate à cause des fortes pertes par volatilisation au cours des manipulations.

2. Etude expérimentale du processus de pénétration foliaire

2.1. Etude du devenir du chlorothalonil et de l'epoxiconazole sur les feuilles de blé: Measured leaf penetration and volatilization of chlorothalonil and epoxiconazole applied on wheat leaves (Lichiheb et al.).

➢ *Synthèse de l'article*

- ***Mesures de la volatilisation et de la distribution des pesticides sur et dans la feuille***

Nous avons conçu un dispositif expérimental au laboratoire qui comporte trois chambres de volatilisation fonctionnant en parallèle durant les expérimentations. Trois feuilles de blé traitées avec du fongicide marquée au ^{14}C ont été déposées à l'intérieur de chaque chambre. Le piégeage de la phase gazeuse des fongicides a été effectué par adsorption sur un support solide en utilisant des mousses en polyuréthane (PUF). Nous avons proposé une fréquence de prélèvement des feuilles et des PUF de 1, 3, 6 et 24 h après l'application du produit. Après chaque durée de prélèvement, les feuilles et les PUF ont été retirés et ont été extraits. Les PUF ont été extraits avec de l'éthanol. Concernant les feuilles, nous avons développé un protocole d'extraction séquentielle qui distingue quatre fractions différentes de pesticides faisant l'hypothèse de la sélectivité des extractants en fonction de l'état et de la localisation des pesticides dans la feuille : une fraction de pesticide lessivable à l'eau, une fraction de pesticide adsorbée à la surface de la cuticule extractible avec de l'éthanol, une fraction de pesticide ayant pénétrée à l'intérieur de la cuticule extractible avec de l'hexane, et la fraction de pesticide ayant pénétrée à l'intérieur du tissu foliaire non extractible avec les solvants précédents. Dans cette étude expérimentale nous avons examiné l'effet de la formulation en testant l'epoxiconazole et la fenpropidine sous forme de produits pures et de formulations commerciales. Les coefficients de pénétration foliaire ont été également mesurés pour les fongicides testés.

Nous avons montré une bonne reproductibilité des résultats avec des bilans de masses entre 88.6 et 105.2 %. L'hypothèse de travail qui a été proposée afin de développer un protocole d'extraction des feuilles s'est avérée pertinente. Cette dernière a permis une interprétation du processus de pénétration des pesticides dans les différents compartiments de la feuille. De plus, nous avons mis en évidence le fort effet de la formulation sur la pénétration foliaire dans le cas des produits systémiques (epoxiconazole, fenpropidine). En effet, nous avons calculé les valeurs des coefficients de pénétration de 0.17 j^{-1} et 0.33 j^{-1} pour l'epoxiconazole pure et la fenpropidine pure, respectivement, à comparer avec les valeurs de 0.47 j^{-1} et 14.86 j^{-1} pour l'epoxiconazole formulé et la fenpropidine formulée, respectivement. Par ailleurs des écarts de températures survenus au cours de quelques expérimentations sur la fenpropidine formulée ont permis de mettre en évidence l'impact significatif de ce paramètre

sur le processus de pénétration foliaire. En effet un accroissement de la température de 5.5°C provoque un doublement de la fraction ayant pénétrée à l'intérieur de la cuticule. Ce résultat est lié à la dépendance du processus de diffusion des composés organiques au niveau de la cuticule à la température (Baur et Schönherr, 1995).

- ***Identification des relations entre les propriétés physico-chimiques des pesticides et le processus de pénétration foliaire***

En se basant sur les résultats expérimentaux obtenus, nous avons identifié une relation entre la fraction de pesticide adsorbée à la surface de la cuticule et le logarithme décimal du coefficient de partage octanol/eau des pesticides. Ce résultat confirme l'hypothèse émise par Wang et Liu (2007) qui ont signalé que le processus d'adsorption des pesticides est lié à leur caractère lipophile, décrit par le coefficient de partage octanol/eau. Nous avons également identifié une relation entre le coefficient de pénétration des pesticides et leur solubilité dans l'eau. Ce résultat confirme l'hypothèse décrite par Briggs et Bromilow (1994) : étant donné le caractère aqueux du tissu foliaire, ces auteurs ont envisagé une dépendance de la pénétration foliaire des pesticides à leur solubilité dans l'eau.

Measured leaf penetration and volatilization of chlorothalonil and epoxiconazole applied on wheat leaves

Nebila LICHIHEB, Carole BEDOS[*], Erwan PERSONNE[*], Pierre BENOIT, Valérie BERGHEAUD, Olivier FANUCCI, Jihene BOUHLEL, Enrique BARRIUSO

INRA-AgroParisTech, Environment and Arable Crops Research Unit, F-78850, Thiverval-Grignon, France.

[*] Corresponding authors

Article soumis pour publication dans le journal Environmental Science and Pollution Research

2.1.1. Abstract

Behavior on leaves of intercepted pesticide affects both the efficacy of foliar pesticides and their losses to the atmosphere by volatilization. The pesticide behavior prediction remains difficult because of our poor understanding of leaf penetration, which governs the pesticide amount available for volatilization. This study aims at measuring simultaneously in controlled conditions volatilization and leaf penetration of two fungicides applied on wheat leaves, ^{14}C-chlorothalonil and ^{14}C-epoxiconazole. The formulation effect was studied by comparing formulated and pure epoxiconazole. The fungicide penetration into leaves was characterized using a well-defined sequential extraction procedure distinguishing the pesticide fraction residing at the different foliar compartments: the plant leachable pesticide, the pesticide adsorbed on the leaf surface, the pesticide having penetrated into the cuticle, and the pesticide having penetrated into the leaf tissue. The experimental results show that pesticide physicochemical properties are key factors in understanding the leaf penetration of pesticide and its volatilization. Moreover we highlight the great effect of the formulation on the penetration of pesticides into the leaves in the case of a systemic product. Using data from the leaf tissue compartment a first order kinetic was identified. Penetration half-life values of 3 and 1.47 days were calculated for formulated chlorothalonil and epoxiconazole respectively in contrast to 4 days for pure epoxiconazole, thus providing parameters for mechanistic models describing volatilization of fungicides applied on plants.

Keywords: fungicides, volatilization, leaf penetration, wheat, atmospheric pollution

2.1.2. Introduction

The pesticide interception and their consequent physico-chemical interactions with vegetal constituents are decisive processes influencing the effectiveness and the fate of pesticides after their application to plants. These processes determine the penetration and the persistence into the leaves through the membrane transport and other dissipation process as volatilization, wash-off by rainfall or photodegradation. Due to the lower adsorption capacity of plants (Boehncke et al., 1990) as well as to the larger surface of exchange than soil, (Rüdel, 1997) it has been demonstrated experimentally that the volatilization rates from plant surfaces are higher than from soil surfaces. Besides volatilization, also leaf penetration has to be taken into account since it is the most immediate process just after the application of pesticides (Breeze et al., 1992). The factors influencing this process are: (i) the plant properties, especially the permeability of the leaf cuticle (Chamel, 1986; Schönherr and Baur, 1994); it was demonstrated that the cuticle is the main barrier for the leaf penetration of pesticides (Kirkwood, 1999; Wang and Liu, 2007), (ii) the physico-chemical properties of the pesticides, especially the lipophilicity (octanol/water partition coefficient) (Baker et al., 1992; Kerler and Schönherr, 1988), and (iii) the meteorological conditions (temperature and relative humidity) (Satchivi et al., 2001; Willis and McDowell, 1987).

Despite its complexity, the pesticide volatilization from plants can be experimentally determined at different scales, ranging from the field scale, via semi field experiments to laboratory studies (Kromer et al., 2004; Kubiak, 2002; Stork et al., 1994; Wolters, 2003). Furthermore, measured volatilization rates at semi field and field scale can be used to test models describing the volatilization process: e.g., measured volatilization rates of fenpropimorph from bean and radish in a wind tunnel have been used to test the PEARL model (Leistra and Wolters, 2004), and measured volatilization rates of chlorothalonil and fenpropidin applied on wheat at the field scale have been used to test the SURFATM-Pesticides model (Lichiheb et al., 2014). In these models, leaf is often considered as a black box and pesticide leaf penetration is described with empirical functions, mainly because experimental measurements of this process is still complex. In most cases the pesticide extraction is simplified, such as shaking leaves with solvent to estimate pesticides residues (Bedos et al., 2010; Leistra et al., 2005), and only considering the penetration of pesticides in plant cuticle and isolating it enzymatically (Kirsch et al., 1997; Santier and Chamel, 1998). Therefore a refined measurement method distinguishing the pesticide fractions residing in the different compartments of the plant leaf (deposit, adsorbed and penetrated into leaf cuticle or plant tissue) is needed in order to better describe the penetration process and to allow a more advanced model parameterization for the latter.

Finally, both volatilization and leaf penetration are affected by the pesticide formulation (Gauvrit and Dufour, 1990; Leistra, 2005). Adjuvants -defined as a substance without significant pesticide properties but added to aid or modify the activity of a pesticide- can fulfill different functions in order to enhance the effectiveness of a pesticide. Furthermore, it is well known that adjuvants

promote substantially the penetration of pesticides into the leaves, reducing consequently the availability for volatilization from the leaf surface (de Ruiter et al., 2003).

In this work, dynamics of leaf penetration process of two fungicides applied on wheat leaves were measured in a volatilization chamber allowing to obtain simultaneously the pesticide volatilization flow. Two current wheat fungicides, chlorothalonil and epoxiconazole, representing different modes of action, were chosen. Chlorothalonil is a contact pesticide whereas epoxiconazole has a systemic action. In order to describe the fungicide distribution in leaves, a working assumption has been proposed: the dynamics of the pesticide penetration can be characterized by the localization of pesticide in three compartments of the plant leaf (leaf surface, leaf cuticle and leaf tissue) which can be estimated by successive extractions using adapted solvents. To investigate the effect of formulation, the epoxiconazole was tested as pure substance and formulated product. Experiments were carried out using ^{14}C labeled pesticides to allow the overall balances including the bound residues defined as residues which are not extractable by organic solvent (Khan, 1982).

The aim of this work was to obtain realistic experimental rate coefficients of leaf penetration through the description and quantification of the different processes over time.

2.1.3. Materials and methods

a. Laboratory system

A laboratory system (Fig. 15) was composed of three cylindrical volatilization chambers of approximately 5 L functioning in parallel during the experiments, which represent three replicates per experiment. Each volatilization chamber was made of a glass jar with a steel perforated support installed about 7 cm above the chamber bottom. Three treated leaves with fungicide were placed above this support, which comprises two handles at both ends easily removable for sampling purposes. The outlet of each chamber was connected to a trapping system consisting of four pre-cleaned polyurethane foam plugs (PUF, diameter 22 mm, length 76 mm; Sigma-Aldrich Supelco, France) introduced in series inside two glass tubes where volatilized pesticide is adsorbed. The three volatilization chambers, kept at a temperature between 20-22°C, were related to the same air pump which establishes a constant air stream inside the system (46.2 ± 2.3 L min^{-1}). Experiments were performed in the dark in order to avoid the photodegradation process.

At the end of four durations, 1, 3, 6 and 24 h, leaves and PUF plugs were recovered and extracted with suitable solvents (see below). Moreover, the different parts of the volatilization chamber were rinsed with ethanol and analyzed for ^{14}C. In our study the volatilization rates were calculated on the bases of the volatilized fraction adsorbed on PUF plugs and the fraction deposit on the internal walls of the volatilization chamber assuming that this fraction was related to volatilization losses.

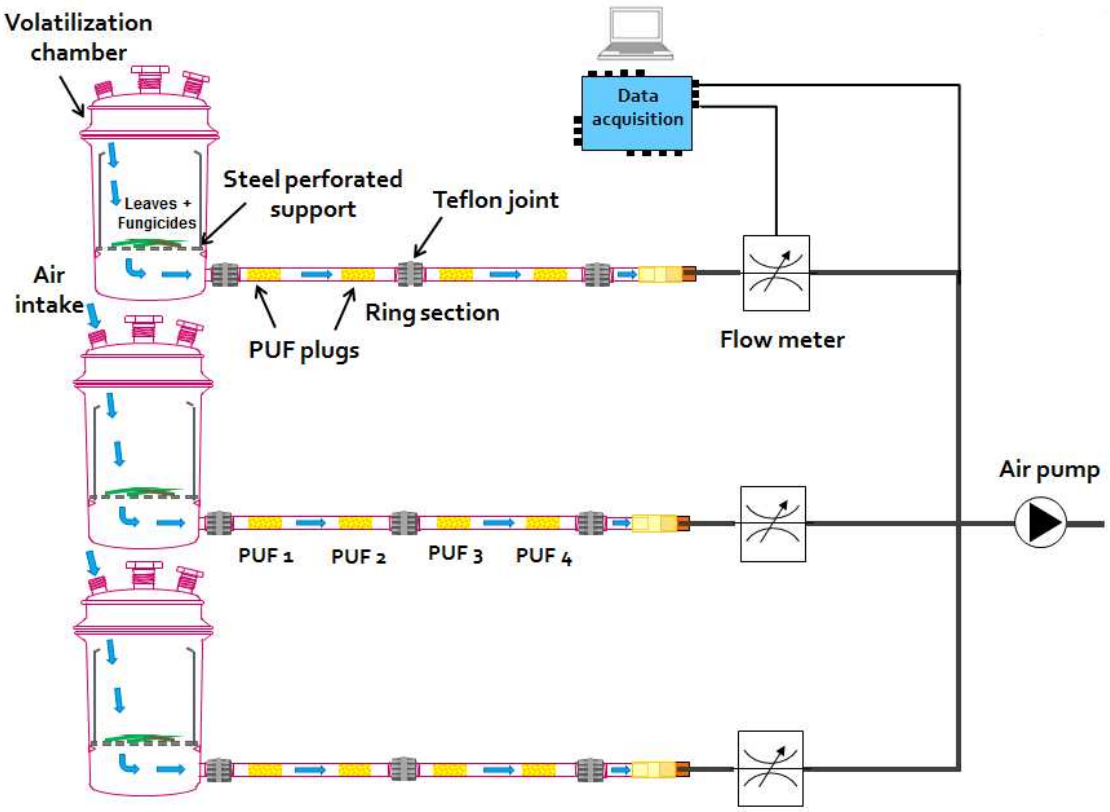


Figure 15: Scheme of the experimental set-up in laboratory.

b. Plant material

All experiments were conducted using wheat leaves sampled from plants (winter wheat, cultivar Premio) cultivated at Grignon experimental field site (48.51° N / 1.58° E), located 30 km southwest of Paris (France). Leaves were detached from the wheat at the classical period of fungicide treatment in the field, corresponding to the 30-31 growth stage and the 50-51 growth stage.

c. Pesticide application

Two fungicides chlorothalonil and epoxiconazole were used (Table 6). Commercial formulations of chlorothalonil, Banko 500 (500 g L^{-1} chlorothalonil; Arysta Lifescience, France) and epoxiconazole, Opus New (83 g L^{-1} epoxiconazole; BASF Agro SAS, France) were dissolved in Milli-Q water in an equivalent application volume of 150 L ha^{-1}. The concentration of chlorothalonil and epoxiconazole in the formulated solutions were 5 g L^{-1} and 0.83 g L^{-1} respectively, which corresponds to the agronomic homologated dose of 750 g ha^{-1} and 125 g ha^{-1} respectively. These solutions were spiked with ^{14}C labeled fungicides to reach 19.13±0.7 MBq L^{-1}. [U-phenyl^{14}C]chlorothalonil was obtained from Syngenta (Greensboro, USA; 2.11 MBq mg^{-1}

specific radioactivity, 96.8% radiopurity) and [U-triazole-^{14}C]epoxiconazole was purchased from Izotop (Budapest, Hungary; 4.01 MBq mg^{-1} specific radioactivity, 97.9% radiopurity).

To study the effect of the formulation, a solution of pure ^{14}C-epoxiconazole was also prepared in a 50:50 (volume:volume) mixture of methanol: water by isotopic dilution with non-labeled epoxiconazole (99.2 % purity; Sigma-Aldrich, France) with a concentration of 0.04 g L^{-1}. The mass of applied fungicide per unit surface of leaves was calculated as described by Bedos et al. (2010):

$$M_s = \frac{D \times S}{LAI} \quad \text{(III.1)}$$

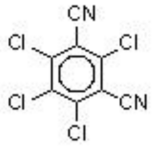
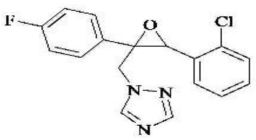
With $$S = \frac{M_L \times (100 - e)}{M_d \times 100} \quad \text{(III.2)}$$

With $\mathbf{M_s}$ the mass of pesticide per unit surface of leaves (g), **D** the agronomic homologated dose (g ha^{-1}), **S** the surface of leaves considered (m²), **LAI** the leaf area index (m² m^{-2}), $\mathbf{M_L}$ the mass of leaves sampled (g), $\mathbf{M_d}$ the dry mass of plant per unit surface of leaves (g m^{-2}), and **e** the mass fraction of water in the plant (%).

The volume of solution to be applied per unit surface of leaves was experimentally determined. In fact, to cover homogenously the whole leaf surface, thirty droplets of 2µl (final volume: 60µl per leaf) were deposited onto the adaxial surface of each wheat leaf using an electronic Eppendorf micropipette (Dominique Dutscher SAS, Brumath, France). Due to the low solubility of chlorothalonil in this solvent, only the epoxiconazole was tested as a pure substance.

In order to get an adjuvant concentration conform to the one used in crop treatments, the concentration of formulated fungicide solutions was higher than the pure fungicide solution. The mass of a.i. in the formulations thus applied per leaf was 30 10^{-5} g and 5 10^{-5} g respectively for the chlorothalonil and the epoxiconazole, to be compared to 0.24 10^{-5} g of epoxiconazole for the pure substance.

Table 6: Physico-chemical properties of chlorothalonil and epoxiconazole given by ANSES (2013) except parameters with a star * which are given by Gouzy and Farret (2005).

Physico-chemical properties	**Unit**	**chlorothalonil**	**epoxiconazole**
Empirical formula	(—)	$C_8Cl_{14}N_2$	$C_{17}H_{13}ClFN_3O$
Structural formula	(—)		
Molar mass	(g mol^{-1})	265.9	329.8
Water solubility (25°C, pH 7)	(mg l^{-1})	0.81	7.1
Vapor pressure	(Pa)	7.6 10^{-5} (25°C)	1 10^{-5} (20°C)
Henry's constant	(Pa m^3 mol^{-1})	2.5 10^{-2} (25°C)	4.7 10^{-4} (20°C)
Log (K_{ow}) (25°C, pH 7)	(—)	2.94	3.3
Half-life time (air)*	(h)	2.1 10^4	14.6

d. Extraction of polyurethane foam plugs

At each time step, each PUF plug was transferred to a 120 mL Corex tube (Dupont Instruments, USA) and extracted separately with 20 mL of ethanol, shaking manually for 1 min, then squeezing the PUF plug for 1 min using a metal spatula. This procedure was repeated five times, ensuring that ^{14}C-residues trapped in the PUF plugs were totally extracted. The extraction of each PUF plug was individually analyzed in order to verify the functionality of the trapping system. The ^{14}C-fungicides were predominantly found in the first PUF plug. For chlorothalonil, the most volatile compound used, more than 80% of the total volatilization was found on the first PUF plug (Table 7).

Table 7: Extraction of formulated ^{14}C-chlorothalonil, formulated ^{14}C-epoxyconazole and pure ^{14}C- epoxyconazole from polyurethane foams (PUF) plugs.

Compound		Formulated chlorothalonil				Formulated epoxiconazole				Pure epoxiconazole			
Experimental duration		1h	3h	6h	24h	1h	3h	6h	24h	1h	3h	6h	24h
PUF 1 (%)[a]	Extr[c].1	1.1	2.1	2.6	9.1	0.0	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.4
	Extr.2	0.2	0.5	0.7	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
	Extr.3	0.0	0.3	0.2	0.7	n.d.	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	n.d.	0.0
	Extr.4	0.0	0.3	0.1	0.1	n.d.	0.0	0.0	0.0	n.d.	0.0	n.d.	0.0
	Extr.5	n.d.	0.0	0.0	0.1	n.d.	0.0	n.d.	0.0	n.d.	0.0	n.d.	0.0
PUF 1_SUM (%)		**1.3**	**3.2**	**3.6**	**12.5**	**0.0**	**0.1**	**0.1**	**0.3**	**0.2**	**0.1**	**0.2**	**0.6**
PUF 2 (%)	Extr.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
	Extr.2	n.d.	0.0	0.0	0.0	n.d.	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Extr.3	n.d.	0.0	0.0	0.0	n.d.	0.0	n.d.	n.d.	n.d.	0.0	n.d.	0.0
	Extr.4	n.d.	n.d.	0.0	0.0	n.d.	0.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.0
	Extr.5	n.d.	n.d.	0.0	0.0	n.d.	0.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.0
PUF 2_SUM (%)		**0.2**	**0.0**	**0.1**	**0.1**	**0.0**	**0.1**	**0.0**	**0.2**	**0.0**	**0.0**	**0.0**	**0.1**
PUF 3 (%)	Extr.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	n.d.	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
	Extr.2	0.0	0.0	0.0	0.0	n.d.	0.0	n.d.	0.0	0.0	0.0	n.d.	0.0
	Extr.3	n.d.	n.d.	0.0	n.d	n.d.	0.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.0
	Extr.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.0
	Extr.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.0
PUF 3_SUM (%)		**0.0**	**0.0**	**0.0**	**0.0**	**0.0**	**0.0**	**0.0**	**0.1**	**0.0**	**0.0**	**0.0**	**0.1**
PUF 4 (%)	Extr.1	0.00	n.d.	0.0	0.0	n.d.	n.d.	n.d.	0.0	0.01	0.0	0.0	0.0
	Extr.2	n.d.	n.d.	0.0	0.0	n.d.	n.d.	n.d.	0.0	n.d.	n.d.	n.d.	0.0
	Extr.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.0
	Extr.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.0
	Extr.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.0
PUF 4_SUM (%)		**0.0**	**0.0**	**0.0**	**0.0**	**0.0**	**0.0**	**0.0**	**0.0**	**0.0**	**0.0**	**0.0**	**0.0**
Total SUM (%)		**1.5**	**3.3**	**3.7**	**12.6**	**0.0**	**0.2**	**0.1**	**0.6**	**0.3**	**0.2**	**0.2**	**0.8**

[a]: total radioactivity applied = 100%

[b]: Volatilized fraction adsorbed on polyurethane foams (PUF)

[c]: extraction

e. Extraction of leaves

An extraction procedure following successive steps was used in order to describe the distribution of pesticide residues on and in plant leaves (Fig. 16). Four fractions of pesticide residues were recovered: (a) the fraction of pesticide susceptible to wash off by rain that was assumed to correspond to the water washable fraction, (b) the fraction of pesticide having adsorbed on the leaf surface that was assumed to correspond to the ethanol extracted fraction, (c) the fraction of pesticide having penetrated into the cuticle that was assumed to correspond to the hexane extracted fraction, and (d) the fraction of pesticide having penetrated into the foliar tissues that was assumed to correspond to the bound residues fraction.

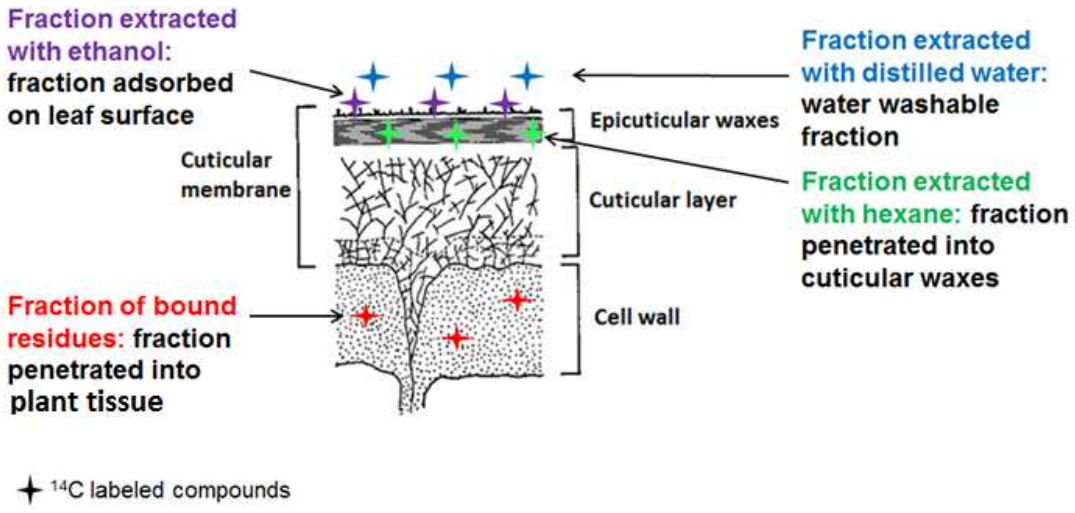


Figure 16: Scheme of the distribution of pesticide residue on and in the leaf quantified at the different steps of the extraction procedure.

The choice of solvents was based on the description proposed by Leistra (2005). Three different fractions of pesticides were measured using solvents with decreasing polarity. The fraction deposit on plant leaves was extracted with polar solvent (water). Ethanol was used as a solvent of intermediate polarity to quantify the pesticide fraction adsorbed on the leaf surface without affecting the leaf cuticle (McCall et al., 1986). Hexane was used to extract the pesticide penetrated into plant cuticle, because it proved to have ideal properties to dissolve cuticular waxes (Rashotte et al., 2001). However, due to its very low polarity, this solvent can dissolve only limited amount of the more polar wax constituents, so that relatively large volumes have to be applied for exhaustive extraction (Jetter et al., 2007). The duration of extraction has varied widely in previous studies, especially according to the duration of extraction of cuticular waxes. As reviewed by Jetter et al. (2007) for a large number of plant species the standard protocol comprising two steps of 30 s was employed and assumed to ensure total extraction of cuticular waxes. Thus, duration of extraction of 60 s was chosen for each extraction step.

The three treated leaves introduced in each volatilization chamber were transferred to a 120 mL Corex tube and extracted simultaneously. Firstly, 20 mL of Milli-Q water was added in the tube and treated leaves were rinsed by shaking manually for 60 s. Then the rinsed leaves were transferred in another test tube, soaked with 20 mL of ethanol followed by a manual shaking for 60 s. Then the leaves were transferred in a third tube, soaked in a volume of 20 mL of hexane and shacked manually for 20 s. This step was repeated three times to apply a larger volume of solvent and to keep the same duration of extraction.

f. Analyses

A volume of 1 mL of each extract was sampled to which 10 mL of scintillating cocktail (Ultima Gold XR "PERKIN") was added and the sample was counted in a Liquid Scintillation Counter (Tri-Carb 2100 TR, Packard). The bound residues was measured after drying the leaves for 24 h at 34°C and measuring their radioactivity content after combustion in an oxidizer (Biological Oxidizer OX 400, Zinsser, Germany) and trapping the $^{14}CO_2$ with of Oxysolve C-400 cocktail (Zinsser, Germany) prior to liquid scintillation counting.

2.1.4. Results and discussion

a. Overall mass balance recovery

Table 8 contains the ^{14}C balance of each experiment with recovery rates within the range of 90.5 - 105.2 %, 92.4 -98.5 % and 99.7 - 105.2 % respectively for the formulated chlorothalonil, formulated epoxiconazole and pure epoxiconazole. A good reproducibility was found for the three tested compounds. The mass balance in these experiments consisted of: (i) the volatilized fraction and (ii) the fraction in leaves including water washable fraction, ethanol extracted fraction, hexane extracted fraction and bound residues. The results indicate that more than 85% of applied fungicides remained associated to the plant leaves. We assumed that the quantified fractions correspond only to the active ingredient without taking into account the derivative metabolites, because for both compound the process of degradation can be considered as negligible for the experiment period of 24h (Bedos et al., 2010; EFSA, 2008).

Table 8: Mass balance of experiments with formulated ^{14}C-chlorothalonil, formulated ^{14}C-epoxyconazole and pure ^{14}C-epoxyconazole.

Compound	**Formulated chlorothalonil**				**Formulated epoxiconazole**				**Pure epoxiconazole**			
Experimental duration	**1h**	**3h**	**6h**	**24h**	**1h**	**3h**	**6h**	**24h**	**1h**	**3h**	**6h**	**24h**
Fraction volatilized [a] (%)	2.8 ±0.5	4.6 ±0.7	5.2 ±0.2	14.5 ±3.1	2.3 ±0.3	1.7 ±0.3	1.6 ±0.1	3.2 ±0.5	0.3 ±0.0	0.2 ±0.0	0.2 ±0.0	0.8 ±0.0
Fraction in leaves [b] (%)	87.7 ±1.1	99.7 ±2.2	100.0 ±2.2	86.7 ±5.9	96.2 ±2.4	94.2 ±11.6	90.8 ±8.8	90.7 ±7.6	101.2 ±1.8	99.5 ±2.4	105.0 ±7.2	104.2 ±0.8
Σ ^{14}C (%)	90.5 ±1.0	104.3 ±2.3	105.2 ±2.3	101.2 ±5.2	98.5 ±2.7	95.9 ±11.4	92.4 ±4.4	93.9 ±7.9	101.5 ±1.8	99.7 ±2.2	105.2 ±1.8	105.0 ±1.1

[a]: Volatilized fraction calculated on the bases of the volatilized fraction adsorbed on PUF plugs and the fraction deposed on the internal walls of the volatilization chamber

[b]: Fraction in leaves includes water washable fraction, ethanol extracted fraction, hexane extracted fraction and bound residues

b. Pesticide volatilization from plant leaves

The chlorothalonil volatilization rate continuously evolved over time, rising from 2.8 to 14.5% of the applied radioactivity within 24 after application (Fig. 17), which is in agreement with previous results found in the field for this compound (Bedos et al., 2010; Van den Berg et al., 1995). In the case of epoxiconazole, the volatilization remained almost constant and low within 24 h after the application as also found by the EFSA (2008), which concluded that the volatilization is not a relevant pathway for dissipation of epoxiconazole. It was also noted that the volatilization of the formulated product showed the same behavior as observed for the pure substance, although at higher rates (a maximum of 0.8 and 3.2% measured after 24 h for pure and formulated epoxiconazole respectively). The higher volatilization rate of chlorothalonil than epoxiconazole is related to the higher vapor pressure of chlorothalonil (Table 6). This result is in accordance with previous results given by Watanabe (1993) who measured the volatilization rates of 14 pesticides from rice leaves and found a positive correlation between the volatilization rate and the vapor pressure of the pesticides. In relation to the mode of action of the two fungicides, the epoxiconazole is intended to penetrate into the leaves to ensure its effectiveness, thus resulting in a restricted volatilization. Whereas the chlorothalonil should provide rather long contact-action on the leaf surface and is therefore more available for volatilization.

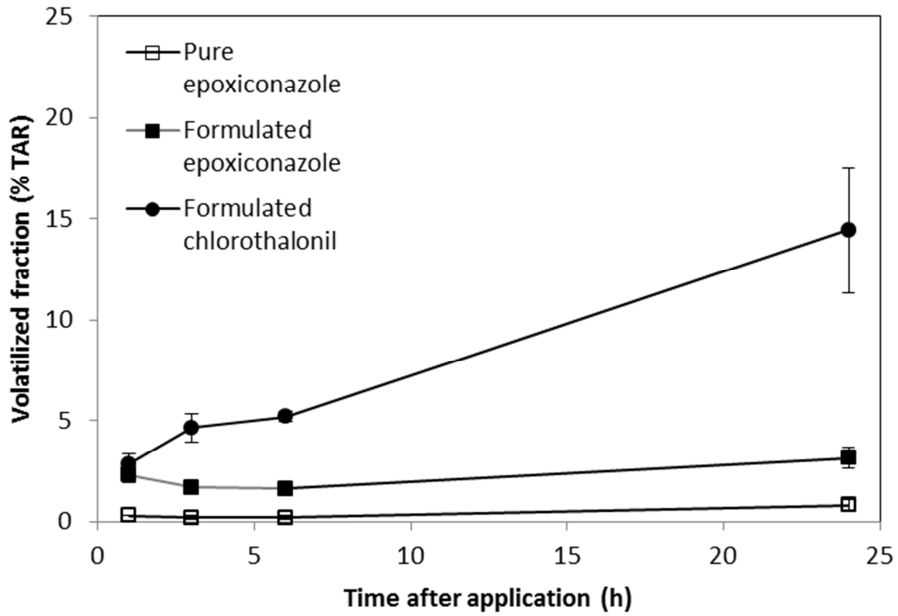


Figure 17: Kinetics of volatilization of chlorothalonil and epoxiconazole after application on wheat leaves. TAR is the total applied radioactivity (y-axis). The error bars represent the standard deviations based on three replicates.

c. Pesticide fate in plant leaves

Figure 18 shows the overall balance of the distribution of fungicides between the different extracted fractions from leaves including water, ethanol and hexane extracted fractions and bound residues fraction. Concerning the formulated chlorothalonil, the water washable fraction recovered just after application is lower than for formulated epoxiconazole (respectively 59 % and 85%). This behavior is expected due to the higher water solubility of the epoxiconazole (nine times higher than chlorothalonil water solubility). Whereas this fraction was equivalent for both formulations after 24 h, indicating that the pesticide fraction susceptible to wash off by rain was equivalent for both products after 24 h. Just after fungicide application the water-washable fraction of the formulated epoxiconazole is higher by a factor of almost 3 than the water-washable fraction of the pure epoxiconazole with 85 % and 31% respectively, while these fractions became equivalent 24 h after application (Fig. 18.b, c). These results are in agreement with observations of Reddy and Locke (1996) on imazaquin herbicide founding that in the presence of adjuvants, rainfall washed off more than 80% of foliar residues 1 h after application but only 60% 24 h after application. This was explained by the fact that, regardless the presence or the absence of adjuvants, a longer time contact with leaf surface is needed for leaf penetration of pesticides.

The ethanol extractions (Fig. 18) showed that the adsorbed fraction of the formulated chlorothalonil increased between 1 h to 6 h after application rising from 18 % to 41 %. Then this fraction decreased to 25% of applied amount. In contrast, this fraction for the formulated epoxiconazole was the lowest remaining practically constant during the 24 h experiment (around 5% of the applied epoxiconazole). This result is directly related to the formulation effect. Indeed, the adsorbed fraction of the pure epoxiconazole is higher by a factor of 6 than the one of the formulated epoxiconazole. This result suggests a faster penetration of the formulated epoxiconazole into the leaves compared to the pure epoxiconazole, thus resulting in a restricted adsorbed fraction on the leaf surface. This formulation effect is in agreement with findings of Stock and Holloway (1993) that concluded that the increase of pesticide penetration into the leaves is considered to be an important mechanism of adjuvant action.

The penetrated fraction into cuticular waxes (Fig. 18) shows a low evolution over time with almost the same order of magnitude for both compounds. Due to the lipoidal nature of the plant cuticle – defined as a thin continuous layer (<0.1-10 µm) of predominantly lipid material synthesized by the epidermal cells and deposed on their outer walls (Kirkwood, 1999) - penetration into this layer tends to increase with increasing of the compound lipophilicity and vice versa (Baker et al., 1992). Moreover, as reported by Wang and Liu (2007), this lipophilicity is described by the octanol/water partition coefficient (K_{ow}). In fact, the close order of magnitude of this fraction for both compounds may be linked to their close values of K_{ow} (Table 6). Furthermore no significant difference was noted between pure and formulated epoxiconazole. This proves that the rate of the fraction penetrated into the cuticular waxes is mainly cuticular-depending, being almost independent of the nature of tested products.

The penetrated fraction into foliar cells (Fig. 18) is lower for the formulated chlorothalonil than those measured for pure and formulated epoxiconazole (only 25% after 24h compared to 29 and 49 % respectively for pure and formulated epoxiconazole). The main effect of formulation, in the case of the epoxiconazole, was the quick increase of cell penetration and bound residues formation during the first 3 h. Then, this bound residues fraction increased significantly over time with higher percentages for the formulated epoxiconazole than for pure epoxiconazole (49.0 % and 28.7% respectively after 24h). As reported by de Ruiter (2004), these observations suggest that the function of adjuvants differs in order to enhance the efficacy of the product. As chlorothalonil is a contact product (Caux et al., 1996), the formulation promoted its availability on the leaf surface resulting in a low fraction penetrated into foliar cells comparatively to epoxiconazole. Furthermore, as epoxiconazole is a systemic product (Pareja et al., 2012), the formulation promoted its penetration into plant tissue, resulting in a high penetrated fraction into foliar cells and a low adsorbed fraction at the leaf surface (Fig. 18.b) compared to chlorothalonil.

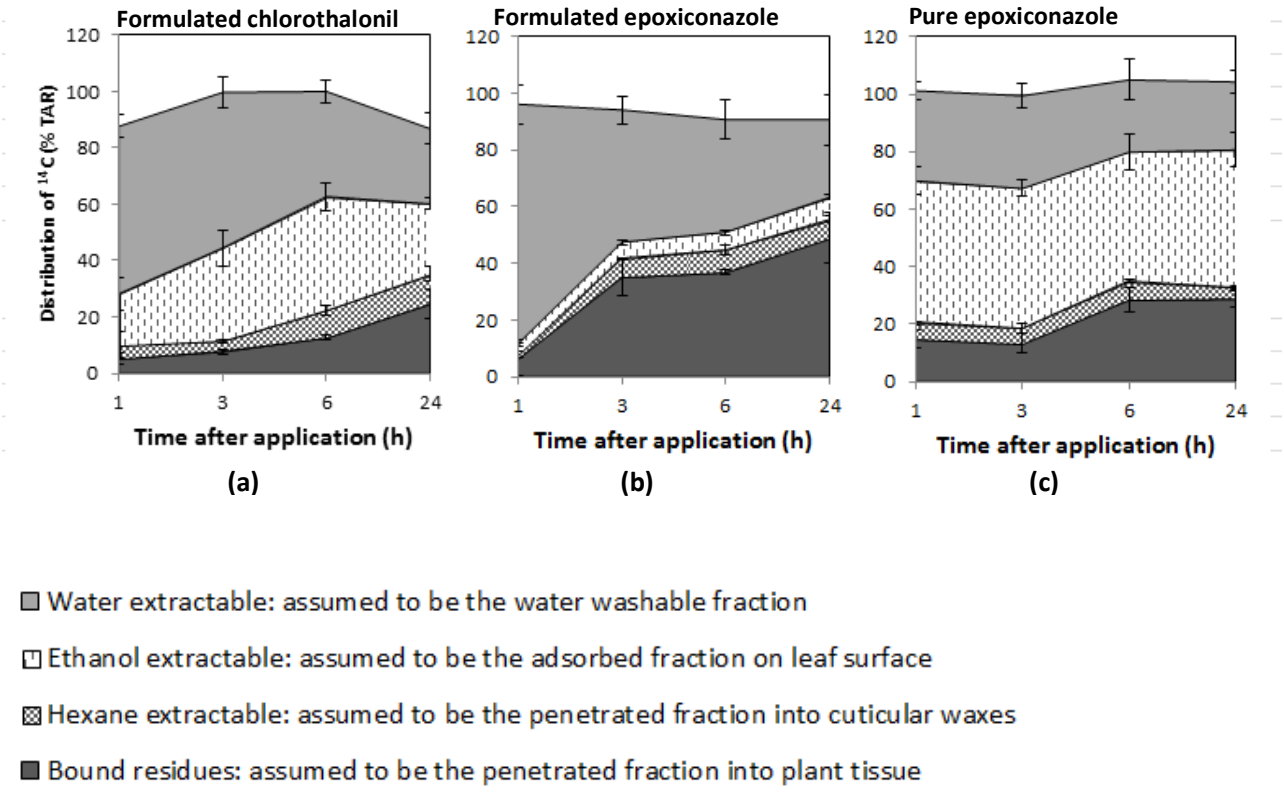


Figure 18: Distribution kinetics of ^{14}C-labelled fungicides between the different extracted fractions from leaves including water, ethanol and hexane extracted fractions and bound residues fraction: (a) formulated chlorothalonil, (b) formulated epoxiconazole, and (c) pure epoxiconazole. TAR is the total applied radioactivity (y-axis). The error bars represent the standard deviations based on three replicates.

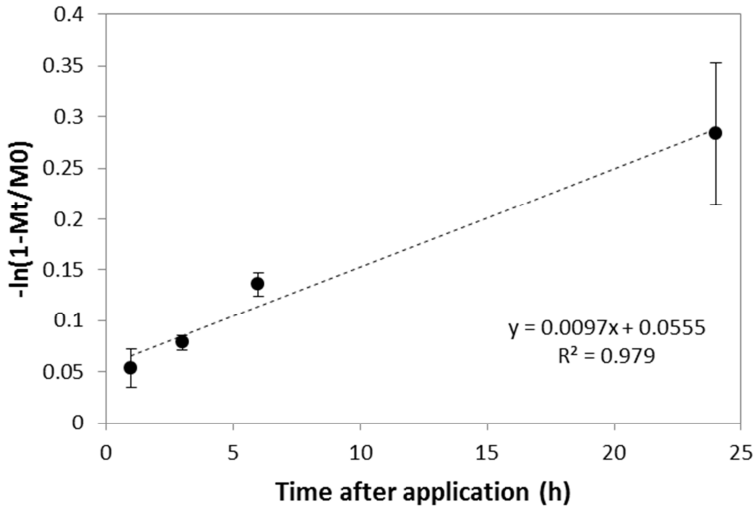
d. Estimation of the effective fungicide penetration rate constant into foliar tissue

With the results shown, it is possible to estimate the effective fungicide penetration rate when a competitive volatilization process is present. The pesticide penetration into leaf cuticle is considered as a reversible process explainable by the diffusion mechanism (Schreiber and Schönherr, 1993). In fact the reverse movement is possible and can occur when the pesticide concentration on the leaf surface is lower than that inside the plant (Leistra, 2005). The pesticide penetration into plant tissue is considered to be an irreversible process as reported by Leistra (2005). The kinetic of pesticide penetration into plant tissue was described by McCall (1989) as a first-order process as follows:

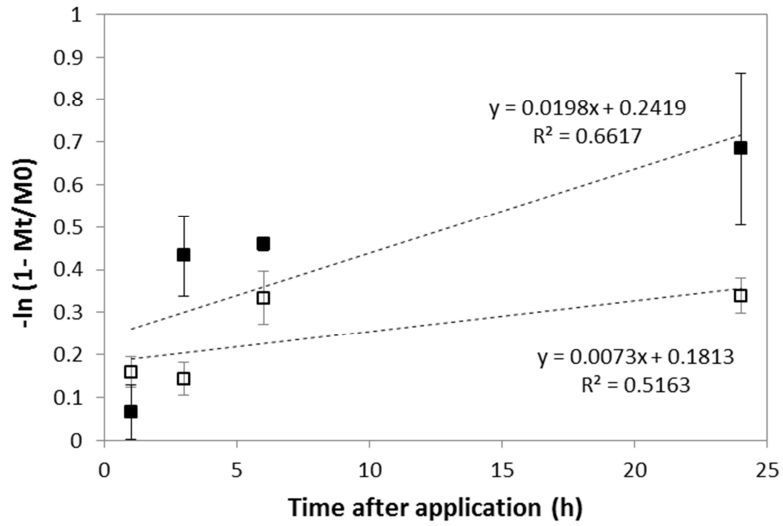
$$M(t) = M_0 \times \left(1 - e^{-k_{pen}t}\right) \qquad \text{(III.3)}$$

With **M(t)** the percentage of pesticide penetrated into plant tissue at time t, $\mathbf{M_0}$ the total percentage of pesticide applied on leaf surface (=100 %), $\mathbf{k_{pen}}$ the rate constant of penetration (h^{-1}) and **t** the time (h^{-1}).

The rate constants of tested compounds k_{pen} were calculated given the slopes of the regression curves plotting -Ln ($1-M_t/M_0$) against t (Fig. 19). Pure epoxiconazole presents a penetration rate constant (k_{pen}) of 0.17 ± 0.07 d^{-1} (R^2 = 0.52), which corresponds to a penetration half-life ($PT_{1/2}$) of 4 days. Formulated epoxiconazole presents a k_{pen} of 0.47 ± 0.20 d^{-1} ($PT_{1/2}$ = 1.5 days) (R^2 = 0.66). As argued above, the fact that penetration rate constant of formulated epoxiconazole is almost three times that of pure epoxiconazole is related to the effect of the formulation. Formulated chlorothalonil presents a k_{pen} of 0.23 ± 0.09 d^{-1} ($PT_{1/2}$ = 3 days) (R^2 = 0.97). Following the estimation of Leistra and Van den Berg (Leistra and Van den Berg, 2007) for potato leaves, leaf penetration of formulated chlorothalonil was lower with a k_{pen} = 0.14 d^{-1} ($PT_{1/2}$ = 5 days). This difference may be explained by the differentiated morphological characteristics of leaf surface for potatoes and wheat. In fact, potato leaves are densely covered with glandular hairs (Cutter, 1992) whereas in most wheat genotypes leaf hairs are absent (Mansing, 2010). This morphological characteristic governs thus the wettability of the leaf surface which affects pesticide penetration into the leaves (Xu et al., 2011). In fact, in the case of potatoes leaf penetration could have a minor role, as a fraction of sprayed droplets could bead up and roll off and not adhere to cuticular waxes and then leaf tissue. Furthermore, according to the classification proposed by Leistra (2005) for formulated pesticides, the penetration of epoxiconazole occurs at moderate rate, while the penetration of chlorothalonil occurs at slow rate which is in accordance with their mode of action.



(a)



(b)

Figure 19: Penetration into plant tissue of chlorothalonil and epoxiconazole applied on wheat leaves as a function of time. ● formulated chlorothalonil, □ pure epoxiconazole ■ formulated epoxiconazole. The dashed lines represent the first-order kinetics. The error bars represent the standard deviations based on three replicates.

2.1.5. Conclusions

The experiment described here allows direct simultaneous measurements of volatilization and penetration of pesticides applied on leaf surface with good reproducibility under identical controlled conditions. Moreover, the observed high recovery rates within the range of 90.5-105.2 % of the applied radioactivity demonstrate the functional performance of the system, in particular verifying the functionality of the trapping system of gaseous emission, which allowed the quantification of low rates of volatilization. In parallel to volatilization, the adopted working assumption for the extraction procedure allowed a refined description of leaf penetration process. The results obtained confirm that aside from wash off process, leaf penetration is a process competing with volatilization. In fact the greater penetration of pesticides into plant leaves restrict their availability for volatilization. The effect of the formulation was also investigated in this study. As experimentally demonstrated the adjuvants promote substantially the penetration of pesticides into the leaves. The movement of the tested pesticides occurred mainly from the leaf surface to the leaf tissue because the pesticide fraction penetrated into the cuticular waxes did not show significant evolution over time. Therefore the cuticle is appeared to serve only as a barrier to penetration from the surface to within the plant. In addition, pesticide distribution in plant leaves could be explained as a combination of several factors, mainly the physico-chemical properties of pesticides and their mode of action (contact or systemic pesticide).

The experimental data presented in this paper allow analyzing the leaf penetration of pesticides giving a procedure to obtain penetration rate constants which are necessary to modeling the pesticide fate in plants and its volatilization. The integration of these data in a model which handles the main factors affecting emission of pesticides after application (physico-chemical properties of the compound, environmental conditions and plant surface properties) to simulate pesticide volatilization from leaf surfaces allow mechanistic parameterization of processes competing with volatilization such as leaf penetration.

However, using cut leaves obliged us to conduct experiments with limit duration of 24 h to not have dried leaves and assume that they were functioning normally. Due to this short duration, pesticide photodegradation process was not investigated in this study because 24h is too short for quantitative measurements of photodegradation.

2.1.6. Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support provided by French Ecology Minister through their Pesticide program. The authors also acknowledge Syngenta for supplying ^{14}C-labelled chlorothalonil.

2.2.Etude du devenir de la fenpropidine sur les feuilles de blé

The behavior of ^{14}C-fenpropidin on wheat leaves was studied using the same experimental protocol described previously. To investigate the effect of formulation, the fenpropidin was tested as pure substance and formulated product. Simultaneous measurements of volatilization and leaf penetration were carried out. The volatilization rates were calculated on the basis of the fraction deposit on the internal walls of the volatilization chamber and the volatilized fraction adsorbed on PUF plugs using the same extraction procedure. To study the leaf penetration process, leaves were extracted following a well-defined sequential extraction procedure detailed previously. Realistic penetration rate constants of pure and formulated fenpropidin were also calculated.

2.2.1. Materials and methods : pesticides used and experiments carried out

Experiments were carried out using an active ingredient described in Table 9. Commercial formulation of fenpropidin, Gardian (750 g L^{-1} fenpropidin; Syngenta, France) was dissolved in Milli-Q water in an equivalent application volume of 150 L ha^{-1}. The concentration of fenpropidin in the formulated solution was 3.75 g L^{-1} which corresponds to the agronomic homologated dose of 563 g ha^{-1}. This solution was spiked with ^{14}C labeled fenpropidin to reach 16.6±1.6 MBq L^{-1}. [U-piperidine ^{14}C]fenpropidin was obtained from Syngenta (Greensboro, USA; 1.75 MBq mg-1 specific radioactivity, 98.4 % radiopurity). To study the effect of the formulation, a solution of pure ^{14}C-fenpropidin was also prepared in a 50:50 (volume:volume) mixture of methanol:water by isotopic dilution with non-labelled fenpropidin (97 % purity; Cluzeau Info Labo, France) with a concentration of 0.18 g L^{-1}. The mass of applied fungicide per unit surface of leaves was calculated as described by Bedos et al. (2010). A survey of the experiments carried out is given in Table 10.

Table 9: Physicochemical properties of fenpropidin given by ANSES (2013) except parameters with a star * which are given by Gouzy and Farret (2005).

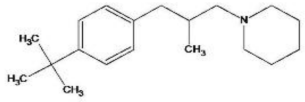
Physico-chemical properties	**Unit**	**Fenpropidin**
Empirical formula	(—)	$C_{19}H_{31}N$
Structural formula	(—)	
Molar mass	(g mol^{-1})	273.5
Water solubility (25°C, pH 7)	(mg l^{-1})	530
Vapor pressure	(Pa)	1.7 10^{-2} (25°C)
Henry's constant	(Pa m^3 mol^{-1})	10.7 (25°C)
Log (K_{ow}) (25°C, pH 7)	(—)	2.9
Half-life time (air)*	(h)	1.1

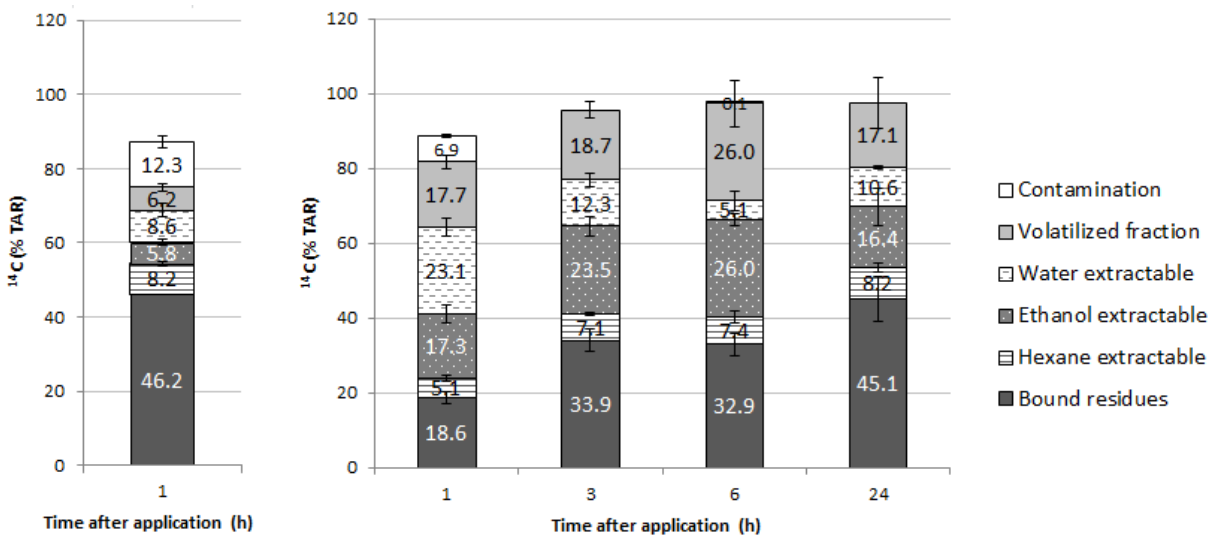
Table 10: Complementary experiments carried out for fenpropidin.

Compound	Number of replicates	Experimental duration (h)
Pure fenpropidin	3	1, 3, 6 and 24
Formulated fenpropidin	2	1

2.2.2. Results and discussion

a. Overall mass balance recovery and fenpropidin fate after application on wheat leaves

Recovery of ^{14}C-labeled formulated fenpropidin was about 87.3 % of the total applied radioactivity (TAR) (Fig. 20.a), thus approximating the guideline values for registration purposes ranging from 90 to 110 % of the total applied amount. As regards ^{14}C balance of pure fenpropidin, the recovery rates were within the range of 88.6 – 97.5 % of the total applied radioactivity (Fig. 20.b). The results indicate that more than 60% of applied fungicides remained associated to the plant leaves. We assume that the quantified fractions correspond only to the active ingredients without taking into account the derivative metabolites.



(a) **(b)**

Figure 20: Distribution kinetics of ^{14}C-labelled fenpropidin between the volatilized fraction and the different extracted fractions from leaves including water, ethanol and hexane extracted fractions and bound residues fraction. Contamination of the steel perforated support is also taken into account: (a) formulated fenpropidin and (b) pure fenpropidin. TAR is the total applied

radioactivity –y-axis). The error bars represent the standard deviations based on two replicates for formulated fenpropidin and three replicates for pure fenpropidin.

A high volatilization rate of pure fenpropidin was measured within 1 h after the application (around 18% of the applied radioactivity). No significant evolution in the volatilization rate was detected, the same volatilization rate was therefore measured within 24h after the application (17% of the applied radioactivity) (Fig. 20.b). This is in agreement with previous results found in the literature for this compound (Bedos et al., 2010). The behavior of fenpropidin just after the application may be linked to the high vapor pressure of this compound (Table 9). This result was observed by Bedos et al. (2010) and Leistra and Van den Berg (2007) who measured the volatilization fluxes from plants of fungicides with differentiated vapor pressures. Indeed, they concluded that compounds with high vapor pressure present a high initial volatilization rate. For the formulated fenpropidin, the volatilization rate measured 1h after the application is lower than for pure fenpropidin (respectively 6.2 % and 17.7 %). This result is in accordance with experimental observations of McCall (1989) who measured simultaneously the volatilization and penetration of pure and formulated haloxyfop-methyl applied on *Seteria Iutescens*. He demonstrated that the volatility loss was reduced to approximately 10 % in the presence of adjuvants and surfactants.

Concerning the distribution of pure fenpropidin in wheat leaves, Fig. 20.b shows that the percentage of extractable residues, consisting of the sum of the fractions: (a) water-washable, (b) extracted with ethanol and (c) extracted with hexane, significantly declined over time (the percentage decreased from 45.5 to 35.2 % between 1h and 24h). In parallel to this, the bound residues increased to a greater extent from 18.6 to 45.1 % within 24h after application. This can be explained by the fact that the increase of the time contact between the fungicides and the leaves led to a decrease of the residues extractable with organic solvent. In case of the formulated fenpropidin, the penetrated fraction into foliar cells (bound residues) was measured to be 46.2 % compared to only 18.6 % for pure fenpropidin 1h after the application. This result is directly related to the formulation effect. Indeed, as fenpropidin is a systemic product (Syngenta, 2013), the formulation promoted its penetration into plant tissue in order to enhance its effectiveness.

b. Estimation of the effective fungicide penetration rate constant into foliar tissue

Realistic rate constants of penetration were calculated for pure and formulated fenpropidin as detailed previously. For pure fenpropidin, the rate constant was calculated given the slope of the regression curve plotting –Ln (1- M_t/M_0) against t (Fig. 21). In fact, pure fenpropidin presents a penetration rate constant (k_{pen}) of 0.33 ± 0.1 d^{-1} (R^2 = 0.78), which corresponds to a penetration half-life ($PT_{1/2}$) of 2 days. Based on the quantified fraction of bound residues 1h after the application (46.2 % of the applied radioactivity), the k_{pen} was estimated to be 14.86 ± 0.04 d^{-1}, which corresponds to a penetration half-life ($PT_{1/2}$) of 0.05 day. According to the classification proposed by Leistra (2005) for formulated pesticides, the penetration of fenpropidin occurs at very fast rate. As argued above, the fact that penetration rate constant of formulated fenpropidin

is much higher than of pure fenpropidin is related to the effect of the formulation. This result is in agreement with observations of McCall (1989) who measured simultaneously the volatilization and penetration of pure and formulated haloxyfop-methyl applied on *Seteria Iutescens*. He calculated a k_{pen} of 0.19 d^{-1} for pure haloxyfop-methyl. While k_{pen} for formulated haloxyfop-methyl was measured to be 9.84 d^{-1}.

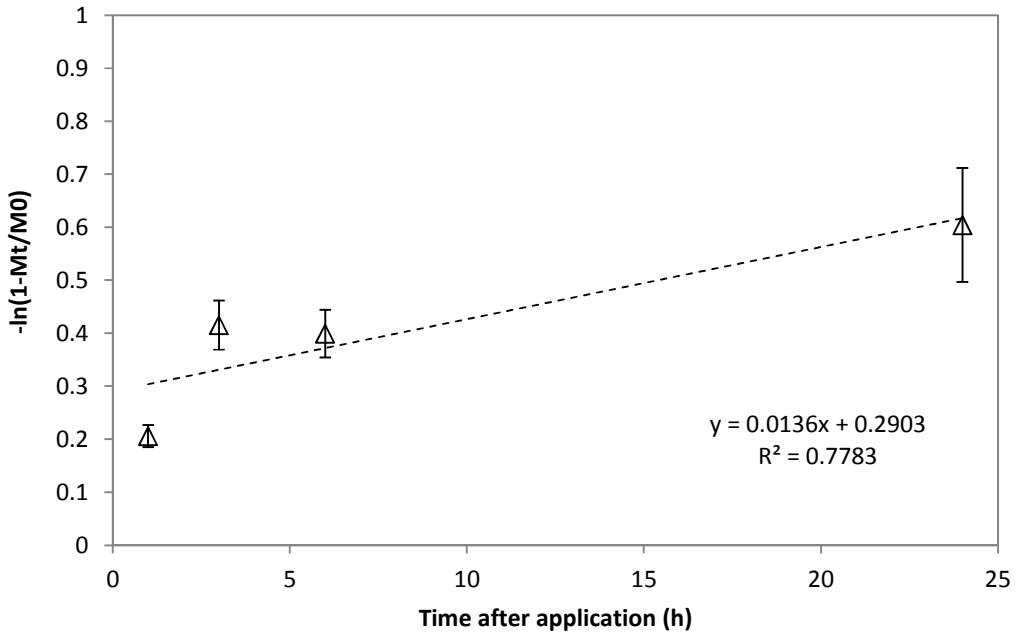


Figure 21: Penetration into plant tissue of pure fenpropidin applied on wheat leaves as a function of time. The dashed lines represent the first-order kinetics. The error bars represent the standard deviations based on three replicates.

c. Relationships between physicochemical properties of pesticides and leaf penetration process

In order to develop a generic description of leaf penetration process, we identified relationships between the rate of penetration into plant leaves and the physicochemical properties of pesticides. As the physicochemical properties of the pesticide in the formulation are not known (data not published due to confidentiality reasons), these relationships concern only pure compounds. Based on the literature and experimental data for pure compounds (epoxiconazole and fenpropidin) two relationships were identified. As reported by Wang and Liu (2007), pesticide adsorption on the cuticle surface depends on their lipophilicity which is described by the octanol/water partition coefficient (k_{ow}). In analogy with the working assumption of the leaves extraction procedure detailed previously, the ethanol extracted fractions of the epoxiconazole and fenpropidin quantified for the four experimental durations (which assumed to be the adsorbed fraction on the leaf surface) are expressed as a function of decimal logarithm of k_{ow}. Fig. 22

shows that the higher ethanol extracted fraction of epoxiconazole is related to the higher log (k_{ow}) of this compound compared to fenpropidin. This result confirms that the adsorption on cuticle surface tends to increase with increasing of the compound lipophilicity (Riederer and Friedmann, 2007).

As described by Briggs and Bromilow (1994), the pesticide penetration into plant tissue depends on water solubility of compound. In analogy with our experimental data, the calculated rate constant of penetration (k_{pen}) of pure epoxiconazole and pure fenpropidin is expressed as a function of water solubility (WS) (Fig. 23). The results show that k_{pen} increases for pesticide with high water solubility. Based on this linear relationship, k_{pen} of pure chlorothalonil was estimated to be 0.17 d^{-1} ($PT_{1/2}$ = 4 days).

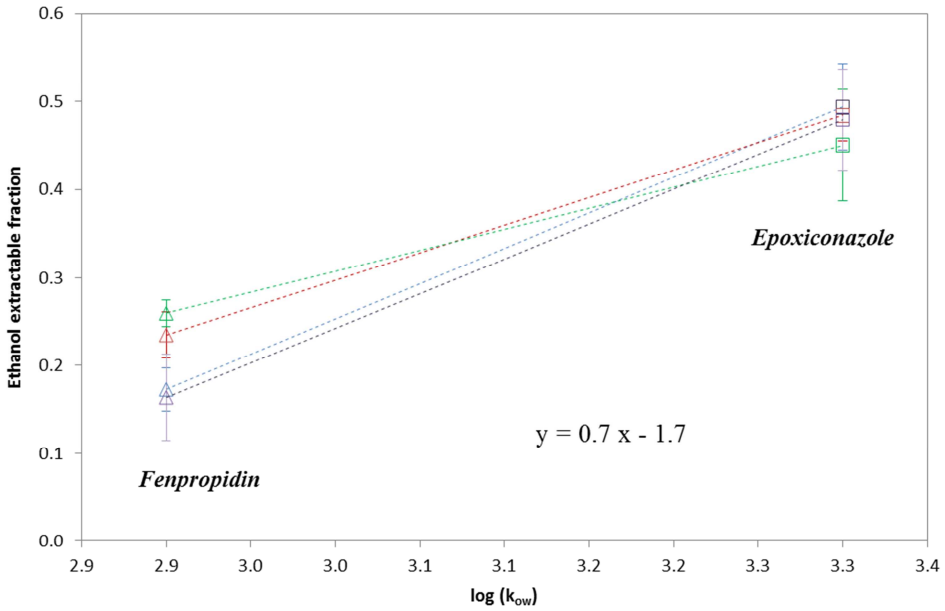


Figure 22: Lipophilicity dependence of the pesticide adsorption on the cuticle surface. ∆ Pure fenpropidin, □ pure epoxiconazole. The blue, red, green and violet dashed lines represent the relationship between the ethanol extracted fractions of pure compounds and the decimal logarithm of k_{ow} 1h, 3h, 6h and 24h after the application, respectively.

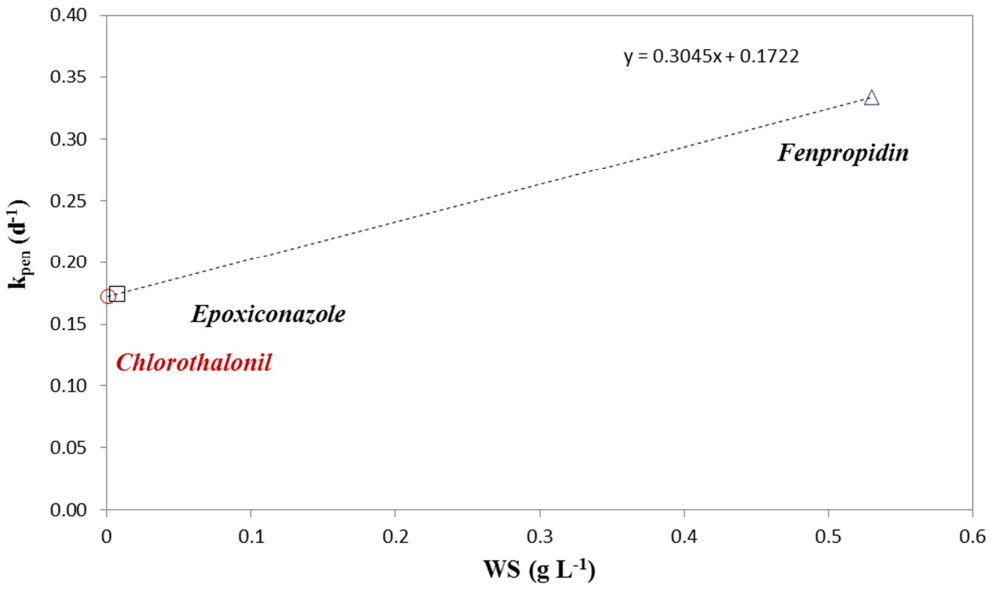


Figure 23: Water solubility dependence of the rate constant of penetration (k_{pen}). ∆ Pure fenpropidin, □ pure epoxiconazole, O pure chlorothalonil. WS is water solubility of pesticides.

2.2.3. Conclusion

The experimental results obtained for the pure fenpropidin enabled to identify relationships between the rate of penetration into plant leaves and the physicochemical properties of pesticides. Furthermore, the experimental data of formulated fenpropidin allowed us to examine the effect of the formulation on the behavior of a systemic compound with significant volatilization losses. Nevertheless, it should be noted that dynamics of volatilization and leaf penetration of formulated fenpropidin were carried out for experimental duration of 3h and 24h. A discrepancy in the distribution kinetics between the different extracted fractions from leaves is observed (Fig. 24). This discrepancy is linked to a temperature decrease of 5.5°C. The lower temperature has led to a decrease of the hexane extractable fraction and the bound residues fraction. The decrease of these fractions is compensated by an increase of the water extractable fraction and the ethanol extractable fraction. These results are in agreement with previous results found by Baur et al. (1997), suggesting that organic chemical mobilities through the cuticle increases with increasing temperature. This may be related to the increase of cuticle adsorption (Schönherr and Riederer, 1989) and the increase of the diffusion coefficients through the cuticle (Baur and Schönherr, 1995) which are temperature dependent. We previously demonstrated that the hexane extractable fraction (which is assumed to be the penetrated fraction into cuticular waxes) has no significant evolution over time, this fraction is mainly cuticular-depending. Indeed, Fig. 25 shows that a temperature decrease of 5.5 °C led to a 2-fold decrease of the hexane extracted fraction. This result confirms the importance of taking into account the impact of temperature when measuring the pesticide leaf penetration process.

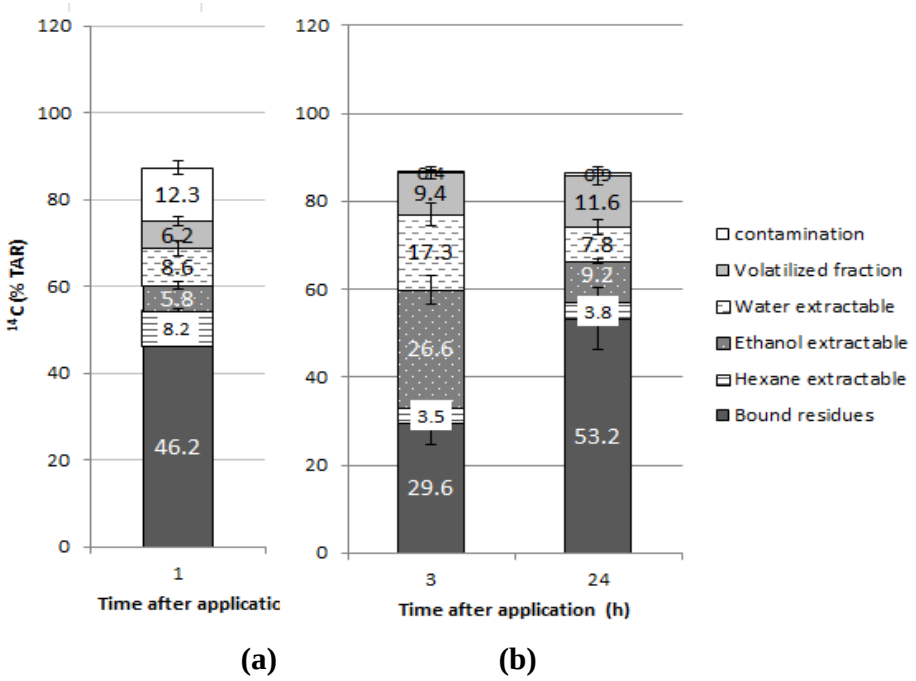


Figure 24: Distribution kinetics of ^{14}C-labelled formulated fenpropidin between the volatilized fraction and the different extracted fractions from leaves including water, ethanol and hexane extracted fractions and bound residues fraction. Contamination of the steel perforated support is also taken into account: (a) distribution kinetic at 22.5 °C and (b) distribution kinetic at 17°C. TAR is the total applied radioactivity –y-axis).

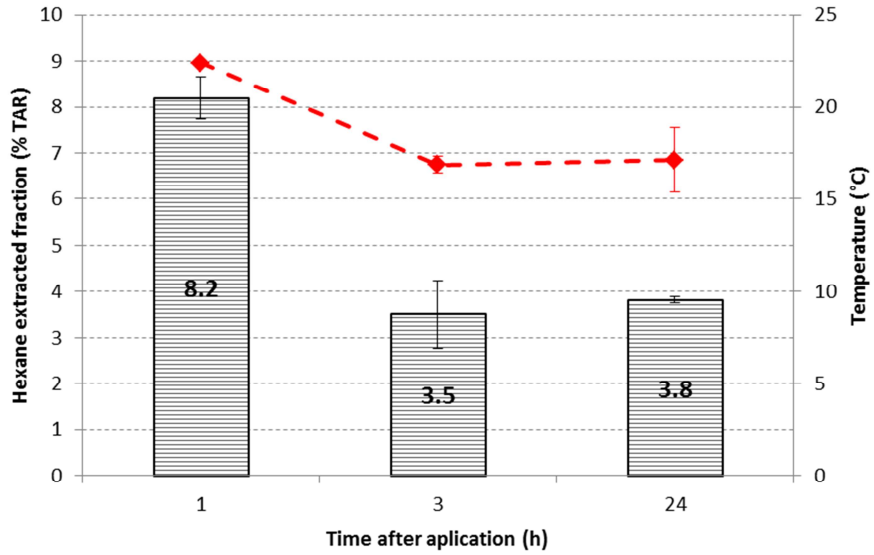


Figure 25: Temperature dependence of the hexane extracted fraction of the formulated fenpropidin.

3. Etude expérimentale du processus de photodégtadation des pesticides

L'étude du processus de photodégradation va nous permettre de déterminer la contribution relative de la photodégradation parmi l'ensemble des phénomènes de dissipation et de compléter le bilan de dissipation des pesticides à la surface des feuilles. En raison de la complexité de la composition chimique des cires épicuticulaire et de son influence sur la vitesse de photodégradation des pesticides en surface, l'approche expérimentale la plus adaptée dans cette étude est d'étudier la cinétique de photodégradation sur des feuilles de blé. Cependant, les manipulations devraient alors être de très courte durée (1 heure) pour éviter le dessèchement rapide des feuilles exposées. Cette durée n'est pas suffisamment longue pour pouvoir étudier la cinétique de photodégradation des molécules ciblées. Par conséquent, nous avons choisi de travailler avec des films de cire pour représenter les surfaces foliaires. Par ailleurs à cause de la complexité des interactions pesticides-cuticule, nous avons choisi de travailler dans un premier temps avec une cire commerciale (cire de paraffine) pour représenter la surface des feuilles de blé. Il s'agit de supports abiotiques représentatifs de la fine couche de cire présente sur la cuticule des plantes et sur laquelle s'adsorbent les pesticides. Le protocole expérimental utilisé pour ces expérimentations a été élaboré par Ter Halle et al. (2006).

3.1.Produits chimiques utilisés

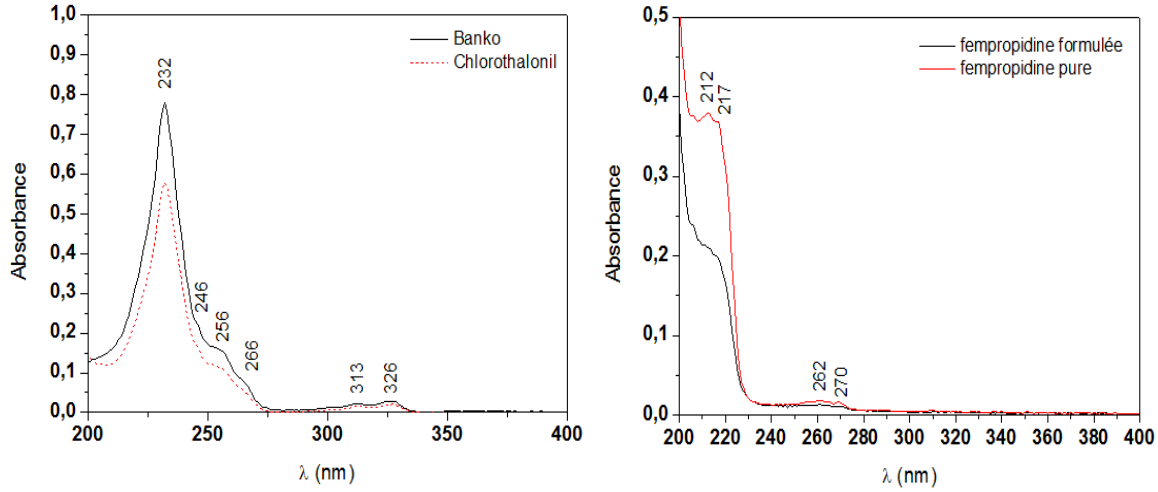
- ***Les matières actives (MA) pures***
  - Chlorothalonil SYNGENTA
  - Fenpropidine SYNGENTA
- ***Les produits formulés***
  - BANKO SYNGENTA AGRO S.A.S (Chlorothalonil): 500 g MA / L
  - GARDIAN SYNGENTA AGRO S.A.S (Fenpropidine): 750 g MA / L
- ***La cire commerciale***
  - Cire de paraffine, point de fusion : 70-80°C (ASTMD 127), Sigma Aldrich

3.2.Caractéristiques spectrales des molécules ciblées

Les spectres d'absorption des solutions étudiées ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 3 à double faisceau ayant une précision de ± 0.002 en absorbance. L'enregistrement des spectres d'absorption des molécules ciblées, nous a permis de fixer la longueur d'onde de détection de chaque molécule et d'examiner l'intensité d'absorption des molécules dans le domaine du spectre solaire (au-delà de 290 nm).

Les figures 26.a et 26.b illustrent les spectres d'absorption du chlorothalonil et de la fenpropidine purs et formulés. On remarque que pour les deux molécules les produits purs n'ont pas le même profil d'absorption que les formulations. Ceci s'explique par le fait que les formulations ne sont pas enregistrées à la concentration voulue ($C=10^{-5}$ M) à cause de leur inhomogénéité.

La figure 26.a présente le spectre d'absorption des solutions de chlorothalonil pur et de Banko. Ces deux spectres présentent un maximum à 232 nm (longueur d'onde de détection). Ces spectres montrent aussi que le chlorothalonil et le Banko absorbent la lumière dans le domaine du spectre solaire à 313 et 326 nm. La figure 26.b présente le spectre d'absorption des solutions de fenpropidine pure et de Gardian. Ces spectres présentent un maximum à 217 nm. Ces spectres montrent que la fenpropidine et le Gardian absorbent faiblement la lumière dans le domaine du spectre solaire. Ce qui pourrait laisser envisager que le processus de photodégradation pourrait être négligeable dans le cas de la fenpropidine. Cependant, il est tout de même important d'étudier ce processus car la vitesse de photodégradation ne dépend pas seulement de l'absorbance des molécules dans le domaine du spectre solaire mais dépend aussi du rendement quantique qui exprime la capacité de la molécule à se dégrader.



(a) **(b)**

Figure 26: Spectres d'absorption du chlorothalonil et de la fenpropidine purs et formulés en solution dans un mélange 30% eau / 70% méthanol, $C_{chlorothalonil} = C_{Banko} = C_{fenpropidine} = C_{Gardian} = 10^{-5}M$: (a) spectre d'absorption du chlorothalonil pur et formulé (Banko), et (b) spectre d'absorption de la fenpropidine pure et formulée (Gardian).

3.3.La démarche proposée

Notre travail s'est déroulé en 2 étapes :

- Etude de la photodégradation des produits purs : La masse en matière active à apporter par feuille a été calculée afin d'atteindre une quantité de matière active proche de la dose agricole recommandée.
- Etude de la photodégradation des produits formulés : nous avons choisi de travailler aux mêmes concentrations en matière active que les produits purs pour pouvoir comparer les vitesses de photodégradation.

Les différentes étapes de la préparation et du traitement des échantillons étudiés sont présentées sur le schéma de la figure 27 :

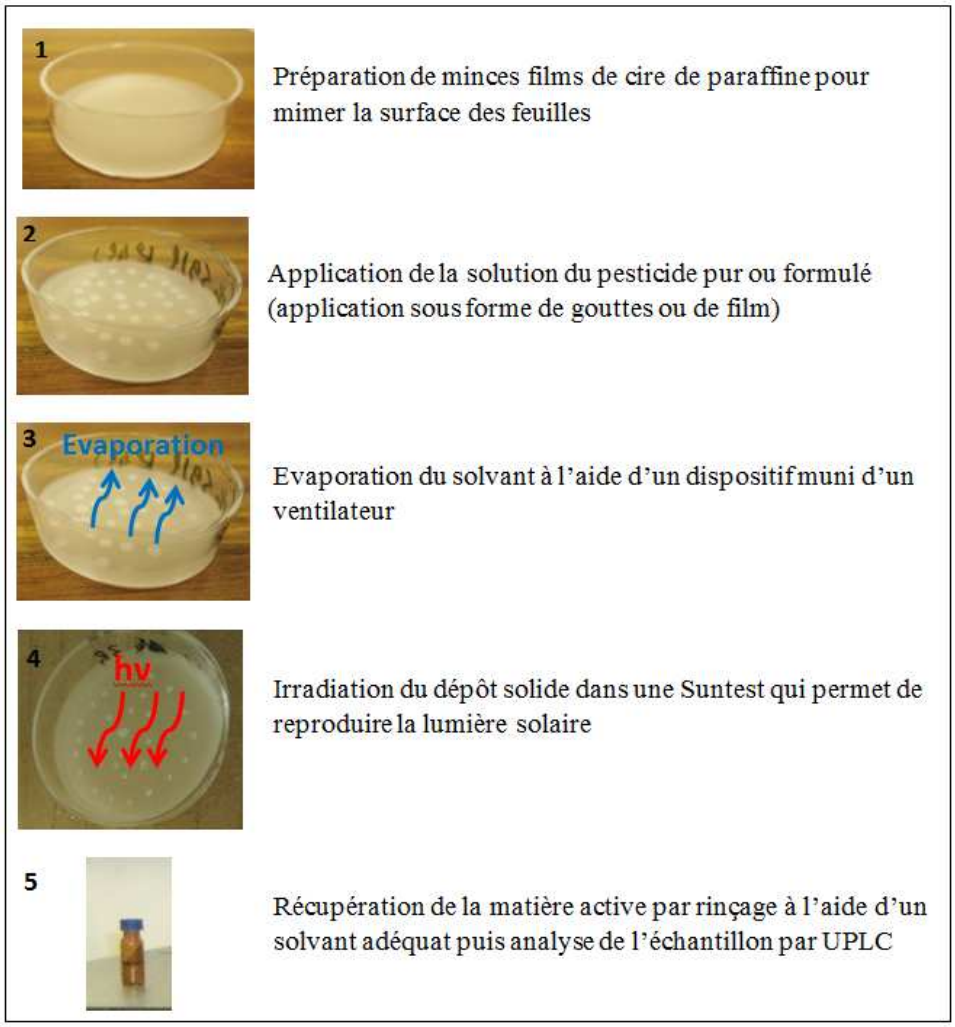


Figure 27: Les étapes de préparation et du traitement des échantillons étudiés.

3.4.Préparation des films de cire

Les films de cire de paraffine ont été préparés dans des cristallisoirs en polyéthylène d'une surface de 9 cm². Le protocole utilisé est le suivant :

- 0.8 g de cire de paraffine ont été déposés dans chaque cristallisoir ;
- la cire est chauffée à 100°C dans une étuve pendant 1 h ;
- la cire est refroidie graduellement pendant 2 h pour avoir une surface homogène ;
- après refroidissement l'épaisseur du film de cire est d'environ 1 mm (Figure 28).



Figure 28: Cristallisoir contenant un film de paraffine d'une épaisseur de 1mm.

3.5.Traitement des films de cire

3.5.1. Préparation des solutions

La concentration des solutions de pesticides purs a été déterminée comme suit :

a. Détermination de la masse de matière active par feuille : la masse de composé à apporter par feuille a été calculée pour atteindre une quantité de matière active comparable à la dose agronomique recommandée (750 g ha^{-1} pour le chlorothalonil et 562 g ha^{-1} pour la fenpropidine). Ce calcul a été effectué en se basant sur l'équation proposée par Bedos et al. (2010) :

$$M_s = \frac{D \times S}{LAI} \quad \text{(III.4)}$$

Avec

$$S = \frac{M_L}{M_W} \quad \text{(III.5)}$$

$$M_W = \frac{M_d \times 100}{100 - e} \quad \text{(III.6)}$$

$\mathbf{M_s}$ est la masse de produit à apporter par feuille (g), **D** est la dose agricole recommandée (g ha^{-1}), **S** est la surface de la feuille (m^2), **LAI** est indice de surface foliaire (m^2 m^{-2}), **S** est la surface de la feuille (m^2), $\mathbf{M_L}$ est la masse de la feuille (g), $\mathbf{M_W}$ est la masse fraîche surfacique (g m^{-2}), $\mathbf{M_d}$ est la masse sèche surfacique (g m^{-2}), et **e** est le taux d'eau dans la plante.

b. Détermination du volume à apporter par feuille : Afin de couvrir d'une façon homogène la surface foliaire du blé, 30 gouttes de 2 µL ont été appliqué par feuille (un volume de 60 µL parfeuille).

Suite à la détermination de la masse de matière active et du volume à apporter par feuille, la concentration de la solution de chlorothalonil est donc de 0.24 g L^{-1} et celle de la fenpropidine est de 0.18 g L^{-1}. Ces concentrations sont inférieures à celles appliquées en plein champ car dans les conditions agronomiques le volume apporté par feuille est beaucoup plus faible (après la pulvérisation du pesticide les gouttelettes qui atteignent la surface des feuilles sont beaucoup plus fines). Concernant les produits formulés, nous avons choisi de travailler à la même concentration en matière active que les produits purs pour pouvoir comparer les vitesses de photodégradation. Par conséquent, l'effet de la formulation sera moins prononcé puisque la concentration en adjuvants de nos solutions est plus diluée que celle appliquée en plein champ. La préparation des produits purs et formulés se fait dans une pièce sous éclairage spécifique (lumière jaune : 589 nm) permettant d'éviter la photodégradation des échantillons au cours de la préparation.

En raison de la faible solubilité dans l'eau du chlorothalonil (0.81 mg L^{-1}), nous avons choisi de diluer les pesticides purs dans du méthanol (solubilité du chlorothalonil dans le méthanol est de 1.36 g L^{-1} à 25°C, et celle de la fenpropidine est > 250 g L^{-1} à 25°C). Les formulations commerciales ont été diluées dans de l'eau milli-Q de façon à être au plus proche des conditions agronomiques. En raison de la viscosité et de l'inhomogénéité des formulations, le prélèvement est imprécis par pesée et par pipetage. Les concentrations des solutions ont donc été contrôlées par analyses UPLC à l'aide d'une courbe de calibration. Celle-ci a été tracée à partir des aires obtenues pour différentes concentrations en molécule pure. Les préparations des pesticides purs et leurs formulations ont été agitées avec un barreau magnétique pendant 12 h.

3.5.2. Application du fongicide

Les solutions sont déposées à l'aide d'une micropipette électronique soit sous forme de gouttes de 2 µL soit sous forme de film à partir d'un volume de 1 mL (testé seulement pour le chlorothalonil pur et formulé). Le nombre de gouttes à appliquer sur les cristallisoirs a été déterminé en se référant aux expérimentations effectuées sur les processus de volatilisation et de pénétration foliaire. Pour les expérimentations sur les processus de volatilisation et de pénétration foliaire, nous avions appliqué 30 gouttes de 2 µL sur une surface foliaire de 7.55 cm^2, sachant que les cristallisoirs présentent une surface de 9 cm^2, nous avons donc appliqué 36 gouttes de 2µL par cristallisoir. Les 36 gouttes appliquées permettent de couvrir d'une manière homogène toute la surface du cristallisoir.

Une fois la solution appliquée sur le film de cire, l'évaporation du solvant est faite à température ambiante et est accélérée par un dispositif muni d'un ventilateur. Puisque les solvants de dilution choisis pour les produits purs et leurs formulations sont différents, la durée de séchage des produits purs est de 3 à 4 h alors que celle des formulations est de 12 h.

3.5.3. Irradiation des films traités

A cette étape du traitement de nos échantillons, le dépôt formé à la surface des cires est constitué du principe actif seul ou accompagné d'adjuvants. Nous étudions donc un dépôt solide et ce qui importe c'est la quantité de matière déposée représentative de la dose agronomique recommandée. Les échantillons sont irradiés dans un simulateur solaire Suntest CPS (Atlas) équipé d'une lampe à arc xénon et de filtres supprimant les radiations de longueur d'onde inférieures à 290 nm (Figure 29). Cette source a été élaborée de façon à avoir un spectre d'émission le plus proche de celui du spectre solaire. Le simulateur Suntest est réglé sur une puissance de 500 W m^{-2}. Cette puissance est équivalente à un rayonnement solaire sous nos latitudes au mois de juin en milieu de journée. Les échantillons sont placés dans le compartiment échantillon du Suntest sur un support métallique refroidit à une température de 15°C à l'aide d'un système de circulation d'eau (cryostat). La température à l'intérieur du volume contenant les échantillons est proche de 35°C. Les échantillons sont ensuite recouverts par une plaque en quartz ayant pour rôle de les isoler du flux d'air de refroidissement du Suntest.

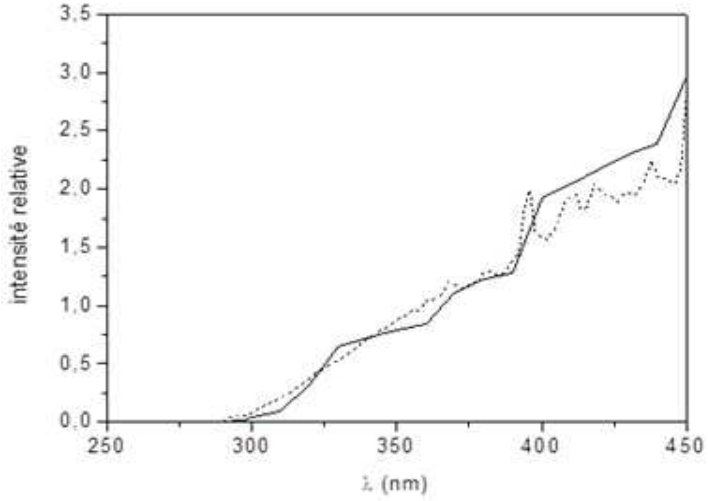


Figure 29: Distribution spectrale de la lampe Xénon du Suntest qui est munie de filtres UV et IR.

Pour les produits purs et leurs formulations, 3 répétitions ont été réalisées pour chaque temps d'irradiation. Afin de séparer l'effet dû à la photodégradation de celui du à la volatilisation, nous avons conservé un échantillon à l'obscurité pour chaque temps d'irradiation. Ce dernier a été introduit dans le Suntest, a été recouvert par une plaque de quartz et a été soumis aux mêmes conditions de température et de ventilation que les échantillons irradiés (Figure 30).

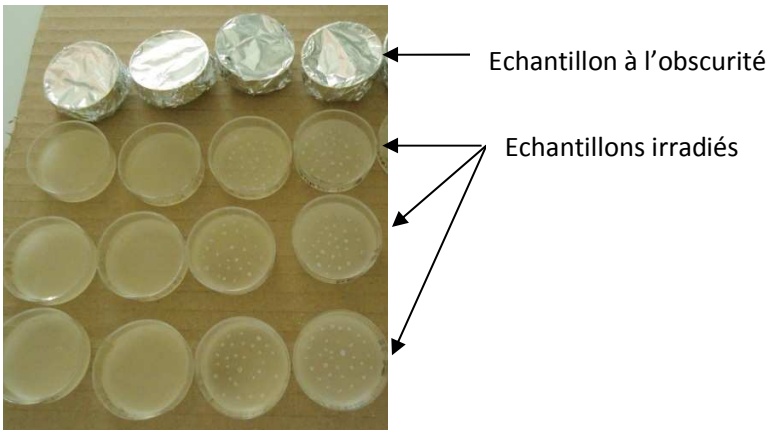


Figure 30: Les cristallisoirs traités et introduits dans le Suntest.

3.5.4. Rinçage des films de cire

Les échantillons ont été prélevés après différents temps d'irradiation afin de déterminer les vitesses de photodégradation. Les échantillons ont été analysés après 1, 3, 6 et 24 h d'irradiation au Suntest. Pour chaque prélèvement, les films de cire étaient rincés avec 2 mL de méthanol suivi d'une agitation manuelle d'environ 1 minute. Cette étape était répétée trois fois pour le chlorothalonil en raison de sa faible solubilité. La fenpropidine était rincée une seule fois avec 2 ml de méthanol. L'efficacité du rinçage est de 95 ± 5 % (Monadjemi et al., 2011).

3.5.5. Analyse des échantillons

Les échantillons récupérés sont déposés dans des flacons et analysés par chromatographie liquide et détection UV-Visible (UPLC-UV). Il s'agit d'une UPLC Acquity (Waters) équipée d'un passeur d'échantillon thermostaté, d'un dégazeur, d'une pompe, d'une barrette de diodes et d'un four à colonne thermostaté. La séparation des composés a été réalisée sur une colonne ACQUITY UPLC ® HSS T3 1.8 µm, 2.1 x 100 mm. Le matériel utilisé pour l'analyse ainsi que les conditions chromatographiques utilisées sont listés dans le tableau 11.

Table 11: Conditions chromatographiques utilisées pour l'analyse des échantillons.

	Longueur d'onde de détection (nm)	**Volume d'injection (µL)**	**Elution MeOH-H_2O**	**Temps de rétention (min)**	**Durée séquence (min)**	**Débit (mL min^{-1})**
Chlorothalonil	232	10	70%-30%	1er pic : 2.7 $2^{éme}$pic : 2.9	3.5	0.5
Banko	232	10	70%-30%	3	3.5	0.5
Fenpropidine	217	10	70%-30%	5.4	10	0.5
Gardian	217	10	70%-30%	5.9	10	0.5

3.6.Etude de la cinétique de photodégradation

Pour décrire la cinétique de photodégradation des pesticides étudiés, nous avons suivi le pourcentage de matière active restant à la surface du film de cire en fonction du temps. Afin d'estimer la vitesse de photodégradation du pesticide, les pertes par volatilisation ont été évaluées grâce aux échantillons conservés à l'obscurité dans le Suntest au cours de l'irradiation. Dans ces manipulations le phénomène de pénétration n'a pas été évalué en faisant l'hypothèse que la fraction de matière active restante après irradiation est totalement récupérable à la surface des films de cire de paraffine (Lavieille, 2008). La concentration prise comme référence (le point t_0 de la cinétique de photodégradation) résulte des échantillons conservés à l'obscurité et non pas de la solution de dépôt. Le t_0 correspond donc aux échantillons non irradiés préparés dans les mêmes conditions que les échantillons irradiés mais qui ont été rincés juste après évaporation du solvant.

3.7.Exploitation des résultats

Les expérimentations ont été effectuées suivant les deux étapes suivantes :

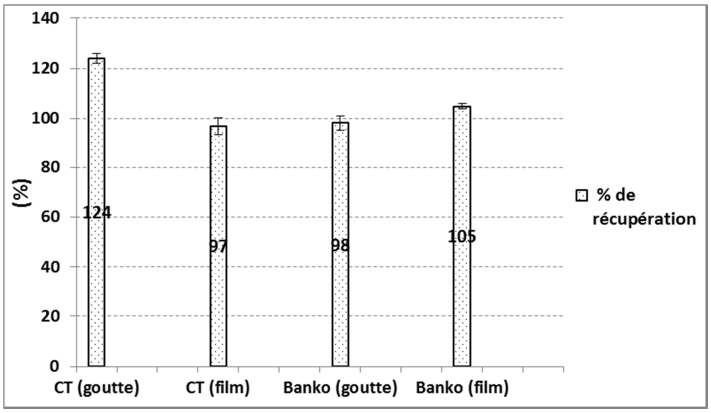
- Etude de la cinétique de photodégradation du chlorothalonil pur et formulé. Afin d'évaluer l'influence de la technique d'application du produit sur les films de cire, on a étudié le processus de photodégradation pour une solution déposée sous forme de gouttes et sous forme d'un film de 1 m L sur le film de cire.
- Etude de la cinétique de photodégradation de la fenpropidine pur et formulée appliquée sous forme de gouttes sur le film de cire.

3.7.1. Détermination de la concentration de référence

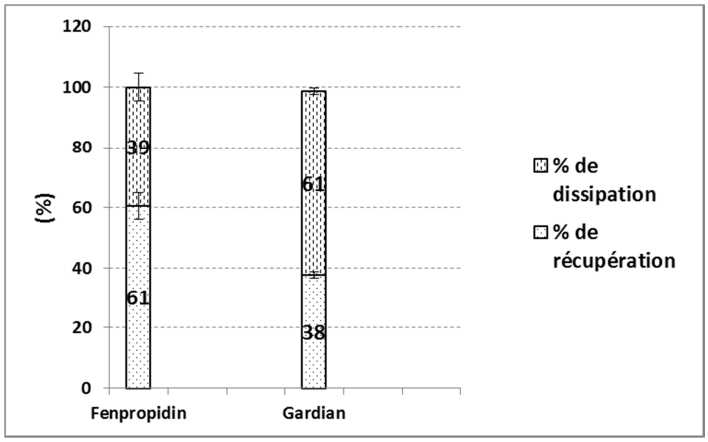
Pour chaque série de manipulation, des tests de récupération ont été effectués pour les échantillons conservés à l'obscurité juste après évaporation du solvant (phase de séchage). Ces tests nous permettent de déterminer le pourcentage de récupération des molécules étudiées (le pourcentage théorique de récupération est de 95 ± 5 %), et la concentration moyenne de référence C_0 (le point t_0). Pour s'assurer de la reproductibilité de récupération, trois répétitions ont été réalisées pour chaque manipulation.

Les figures 31.a et 31.b illustrent les pourcentages de récupération des différentes manipulations effectuées avec les pesticides purs et leurs formulations. Ces pourcentages représentent la fraction de matière active restante pour les échantillons conservés à l'obscurité après séchage du solvant. Dans le cas du chlorothalonil (Figure 31.a), le phénomène de volatilisation s'est révélé négligeable. Le pourcentage de récupération est de 100 ± 5% sauf pour le chlorothalonil pur appliqué sous forme de gouttes pour lequel la fraction récupérée est supérieure à la quantité déposée. Ceci est probablement dû à une erreur expérimentale. Concernant la fenpropidine (Figure 31.b), il y a une importante fraction de la matière active initialement appliquée qui est perdue par dissipation au cours du séchage du solvant. Etant donné que la fenpropidine a une

forte pression de vapeur saturante, on peut supposer que cette fraction représente les pertes par volatilisation du produit au cours de la phase de séchage. En effet, 39% et 61% de la solution déposée sont perdus par volatilisation pour la fenpropidine et le Gardian respectivement. L'écart entre la fraction perdue par volatilisation pour la fenpropidine pure et sa formulation peut être expliqué par la durée de séchage des solvants de dilution choisi pour les produits purs et les formulations (la durée de séchage est de 3 à 4 h pour la fenpropidine pure et de 12 h pour le Gardian). Cet écart pourrait être expliqué aussi par l'effet de la formulation. Au vue de l'importance du processus de volatilisation pour cette molécule, on a été confronté à un problème de perte du produit par volatilisation durant l'étape de rinçage. Pour remédier à ce problème, le rinçage des réplicas doit être effectué simultanément. La reproductibilité de récupération du Gardian s'est révélée assez bonne (cv=2%) par rapport à celle de la fenpropidine (cv=11.5%).



(a)



(b)

Figure 31: Pourcentage de récupération des produits purs et des produits formulés après évaporation du solvant : (a) chlorothalonil (CT) pur et formulé (Banko) et, (b) fenpropidine pur et formulé (Gardian).

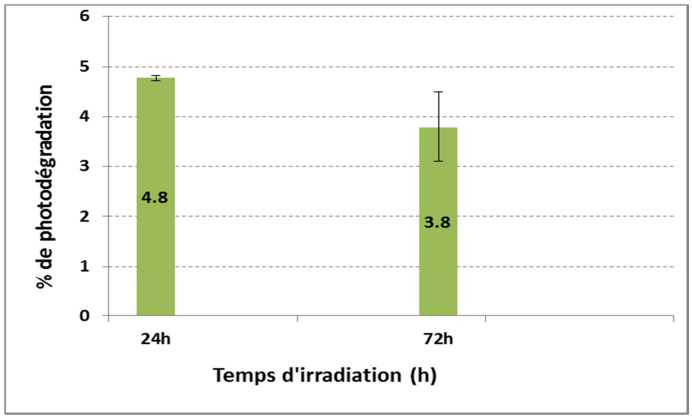
3.7.2. Etude de la cinétique de photodégradation

Pour chaque échantillon, les pourcentages des fractions perdues par photodégradation et par volatilisation ont été calculés pour chaque temps d'irradiation. Afin d'estimer la vitesse de photodégradation du pesticide, l'évolution du logarithme du rapport C_t/C_0 en fonction du temps a été représentée (C_t représente la concentration restante à la surface du film au temps t et C_0 représente la concentration de référence), ce qui nous permet d'identifier l'ordre de réaction. Lorsque l'évolution ainsi représentée est linéaire, on admet que la cinétique est de pseudo-premier ordre. La régression linéaire permet donc d'estimer la constante de vitesse de réaction apparente (Lavielle, 2008).

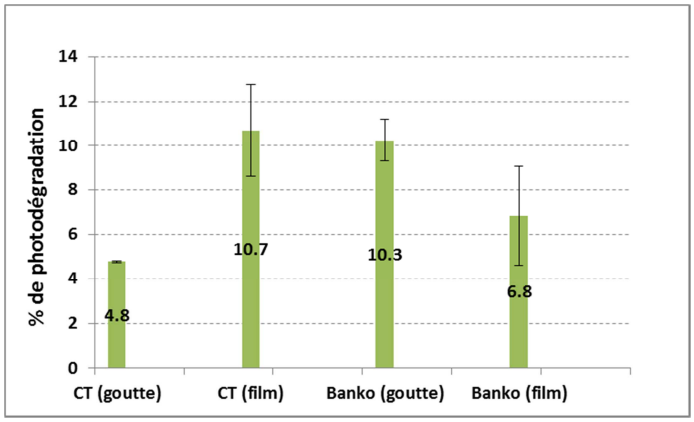
La figure 32.a représente le pourcentage de la fraction perdue par photodégradation du chlorothalonil pur appliqué sous forme de gouttes à la surface du film de cire. Cette figure montre que le pourcentage de la fraction perdue par photodégradation est inférieur à 5% après 72 h d'irradiation. Etant donné que ce pourcentage correspond à l'erreur expérimentale de récupération et en sachant qu'aucun photoproduit n'a été détecté après 72 h d'irradiation (pas de détection de pics chromatographiques autre que celui du chlorothalonil), on peut donc déduire que les pertes par photodégradation pour le chlorothalonil sont quasiment nulles dans les conditions expérimentales choisies.

Afin d'estimer l'influence de la technique d'application sur la cinétique de photodégradation, on a évalué le pourcentage de la fraction perdue par photodégradation pour le chlorothalonil pur et formulé appliqué sous forme de gouttes et sous forme d'un film de 1 mL après 24 h d'irradiation (figure 32.b). Les résultats montrent que 4.8 % et 10.7% de la solution déposée sont perdus par photodégradation pour le chlorothalonil pur appliqué sous forme de gouttes et sous forme de film respectivement. Ceci démontre que l'étalement de la solution sur toute la surface du cristallisoir favorise le processus de photodégradation. En revanche, cet effet n'a pas été observé pour le chlorothalonil formulé (Banko). Par ailleurs, on remarque que la photolyse du chlorothalonil de la formulation Banko appliqué sous forme de gouttes est plus rapide que la photolyse du chlorothalonil pur appliqué sous forme de gouttes (4.8% et 10.3% de la solution déposée sont perdus par photodégradation pour le chlorothalonil pur et le Banko respectivement). Il est important de préciser aussi qu'aucun photoproduit n'a été détecté après 24 h d'irradiation pour le chlorothalonil pur et sa formulation. Par conséquent, les faibles pertes par photodégradation pour le chlorothalonil pur et formulé n'ont pas d'explication. Ces observations nous amène à déduire que les pertes par photodégradation du chlorothalonil pur et formulé ne sont pas significatives dans nos conditions expérimentales. Par ailleurs, nous n'avons pas observé d'effet significatif ni de la formulation ni de la technique d'application (goutte/film). En revanche, une étude récente a été menée dans le Laboratoire de Photochimie de Clermont-Ferrand sur la photodégradation du chlorothalonil sur des films de cire de paraffine ; elle a montré que la photodégradation pourrait être une voie de perte non négligeable du chlorothalonil à la surface des feuilles. Par ailleurs, cette étude a démontré que dans leurs conditions expérimentales la photolyse du chlorothalonil

formulé était plus rapide que la photolyse du chlorothalonil pur. En effet, la demi-vie de photolyse du chlorothalonil formulé est de 2 jours (k_{deg} = 0.33 j^{-1}), alors que celle du chlorothalonil pur est de 10 jours (k_{deg} = 6.5 10^{-2} j^{-1}) (Monadjemi et al., 2011). Il est important de préciser que ces résultats ont été obtenus en appliquant un film de 1.5 mL d'une solution 10 fois plus diluées que celle appliquées dans nos expérimentations et en utilisant une formulation commerciale différente.



(a)

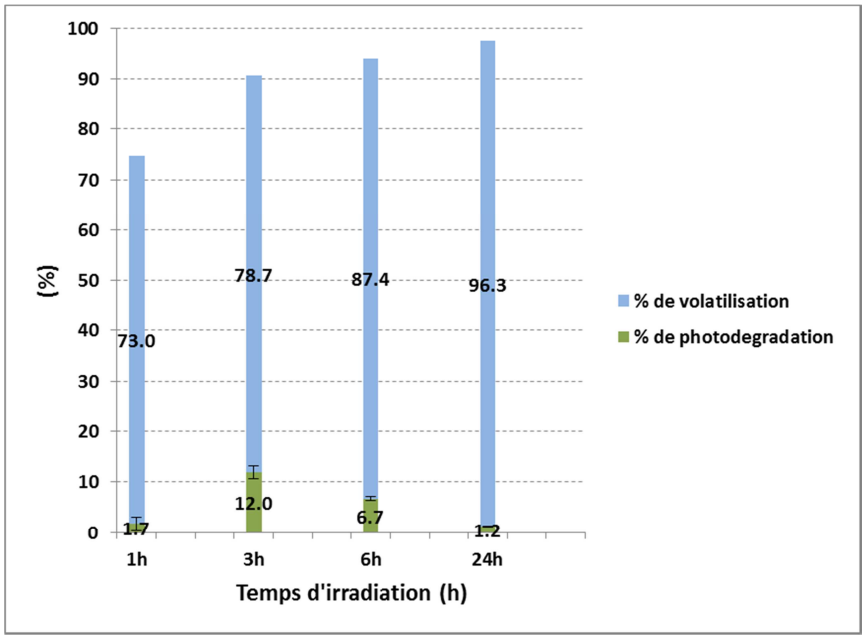


(b)

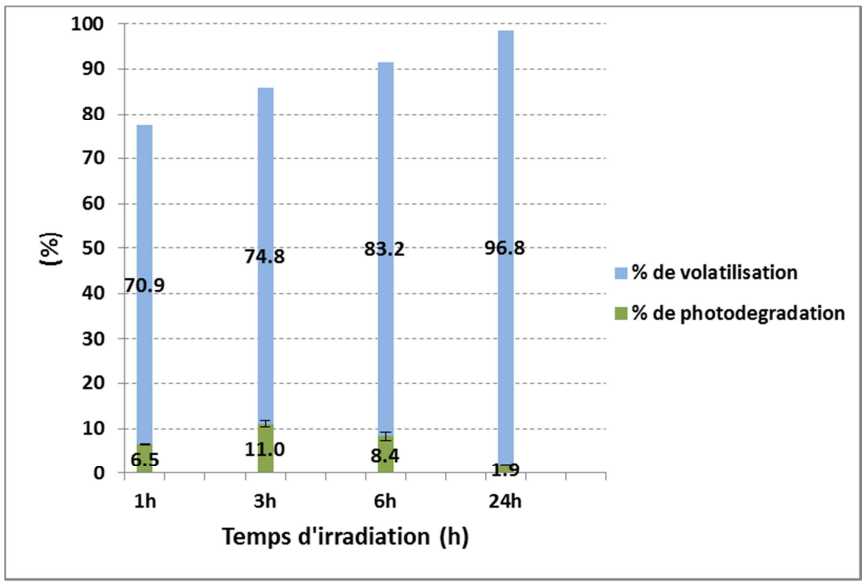
Figure 32: Evaluation du processus de photodégradation du chlorothalonil pur (CT) et formulé (Banko): (a) Pourcentage de photodégradation du chlorothalonil pur après 24 h et 72 h d'irradiation et, (b) pourcentage de photodégradation du chlorothalonil pur et formulé appliqués sous forme de gouttes (goutte) et sous forme d'un film de 1mL (film) après 24 h d'irradiation.

En ce qui concerne la technique d'application du produit à la surface des cires, Shen et al. (2010) ont étudié la compétition existant entre la vitesse de séchage du solvant et la vitesse de migration des particules dissoutes. Ils ont démontré que plus le volume de la goutte est important plus les particules migrent facilement sur les bords de la goutte. Ce paramètre conditionne donc en partie l'étalement du produit sur une surface donnée, et par conséquent, sa photodégradation. Par ailleurs, Deegan et al. (1997) ont démontré que ce phénomène est lié à la forme et l'épaisseur de la goutte et ne dépend pas de la nature chimique de la solution déposée ni de celle du support en question. Trivella et Richard (2014) ont étudié l'impact du volume de la goutte sur le processus de photogédradation. Ils ont démontré que la photolyse de la sulcotrione appliquée sous forme d'un film de 3 mL sur la cire de carnauba et plus rapide que celle appliquée sous forme de 25 gouttes de 10 µL.
Quant à l'influence de la concentration, Lavielle (2008) a étudié l'effet de la concentration sur la photodégradation de la mésotrione formulée. Elle a démontré que plus la concentration en matière active dans la solution appliquée augmente plus la photodégradation est rapide jusqu'à un certain seuil au-delà duquel la photodégradation est quasiment nulle. Trivella et Richard (2014) ont démontré que la vitesse de photodégradation de la sulcotrione formulée est multipliée par un facteur 6 en passant d'une concentration de 8 à 109 mg L^{-1}. Cependant, à une concentration de 1.5 g L^{-1} cette vitesse est quasiment nulle. Ce résultat est en accord avec nos observations. Le ralentissement de la photodégradation pourrait s'expliquer par le fait qu'en présence d'une solution à forte concentration, les radiations UV ne peuvent atteindre que les molécules placées à la surface des gouttes alors que celles placées en profondeur sont protégées contre ces radiations.

Concernant la fenpropidine (Figure 33.a), on remarque que le processus de volatilisation est beaucoup plus important que le processus de photodégradation. En effet, 78.7% de la solution déposée a été perdu par volatilisation après 3 h d'exposition tandis que seulement 12% a été photodégradé. Par ailleurs, on note qu'au-delà de 3 h il n'y a plus de produit disponible à la photodégradation, avec un épuisement total de la quantité de produit par volatilisation ; c'est-à-dire que la cinétique de photodégradaton s'arrête à 3 h d'exposition. La même tendance a été observée pour le Gardian (Figure 33.b) avec les mêmes ordres de grandeur des fractions perdues par volatilisation et photodégradation.
La figure 34 présente le logarithme du rapport C_t/C_0 pour la fenpropidine pure et formulée en fonction du temps en se limitant à 3 h d'irradiation. En analysant cette figure, on remarque qu'il n'y a pas de différence significative entre la vitesse de photodégradation de la fenpropidine et du Gardian. Par ailleurs, avec seulement 3 points (t_0, 1 h et 3 h) on ne peut pas déterminer l'ordre de réaction ni la valeur précise de la constante de vitesse apparente. En revanche, on peut déduire que la vitesse de photodégradation de la fenpropidine pure et formulée est assez faible. Ces observations sont en accord avec les résultats expérimentaux obtenus concernant la photodégradation de la fenpropidine dans le sol et les milieux aquatiques (EFSA, 2007 ; Feigenbrugel et al., 2006). Nous pouvons donc conclure que la photodégradation ne peut pas etre considéré comme un processus qui pourrait influencer significativement la dissipation de la fenpropidin dans l'environnement.



(a)



(b)

Figure 33: Suivi de la disparition de la fenpropidine pure et formulée (Gardian) en fonction du temps d'irradiation : (a) fenpropidine, et (b) Gardian.

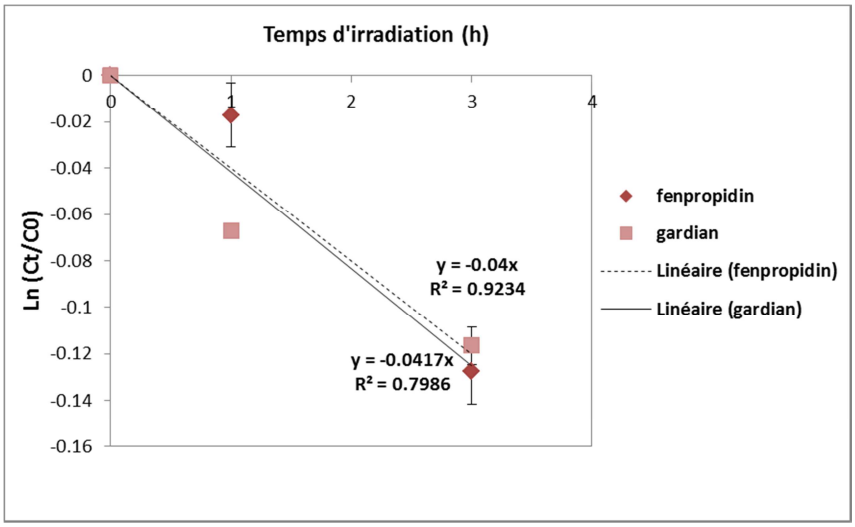


Figure 34: Evolution du logarithme du rapport C_t/C_0 pour la fenpropidine pure et formulée (Gardian) en fonction du temps d'irradiation.

3.7.3. Détermination de la vitesse de photodégradation

Afin d'estimer la vitesse de photodégradation des pesticides étudiés, nous avons tracé la courbe d'étalonnage avec les matières actives purs dans la gamme de concentration étudiée et dans les conditions chromatographiques utilisées pour l'analyse des échantillons (Table 11). Dans le cas du chorothalonil pur et formulé nous avons déterminé la vitesse de photodégradation après 24 h d'irradiation. Quant à la fenpropidine pure et formulée, nous nous sommes limité à 3 h d'irradiation (Table 12). Les vitesses de photodégradation ont été obtenues en se référant aux concentrations de références (C_0) obtenues au temps t_0.

Table 12: Vitesse de photodégradation des pesticides étudiés

Pesticides	**Durée d'irradiation (h)**	**Vitesse de photodégradation (mol L^{-1} s^{-1})**
Chlorothalonil	24	$2.27\ 10^{-11}$
Banko	24	$1.18\ 10^{-11}$
Fenpropidine	3	$1.17\ 10^{-9}$
Gardian	3	$1.18\ 10^{-9}$

Le tableau 12 montre que la vitesse de photodégradation des pesticides étudiés est faible (elle est de l'ordre de 10^{-11}et 10^{-9} mol L^{-1} s^{-1} pour le chlorothalonil et la fenpropidine respectivement). Par ailleurs, on remarque que la différence de vitesse de photodégradation entre les produits purs et les produits formulés n'est pas significative.

3.8.Conclusion

En étudiant le processus de photodégradation des pesticides ciblés dans de nouvelles conditions expérimentales (concentration, technique d'application, formulations) nous avons pu compléter les expérimentations effectuées sur les processus de pénétration foliaire et de volatilisation. Nous avons montré que dans nos conditions expérimentales, les pertes par photodégradation du chlorothalonil sont négligeables pour le produit pur et le produit formulé. Concernant la fenpropidine, les pertes par photodégradation semblent très faibles. Cependant, le suivi expérimental du processus de photodégradation dans les conditions utilisées dans cette étude était assez délicat à cause des fortes pertes par volatilisation de ce produit au cours de l'irradiation.

Références

ANSES, 2013. AGRITOX-Base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques. Retrieved from http://www.dive.afssa.fr/agritox/index.php (accessed on 2 May 2013).

Baker, E.A., Hayes, A.L. and Butler, R.C., 1992. Physicochemical properties of agrochemicals: Their effects on foliar penetration. Pesticide Science, 34: 167-182.

Baur, P., Buchholz, A. and Schönherr, J., 1997. Diffusion in plant cuticles as affected by temperature and size of organic solutes: similarity and diversity among species. Plant, Cell & Environment, 20: 982-994.

Baur, P. and Schönherr, J., 1995. Temperature dependence of the diffusion of organic compounds across plant cuticles. Chemosphere, 30: 1331-1340.

Bedos, C., Rousseau-Djabri, M.F., Loubet, B., Durand, B., Flura, D., Briand, O. and Barriuso, E., 2010. Fungicide volatilization measurements: Inverse modeling, role of vapor pressure, and state of foliar residue. Environmental Science & Technology, 44: 2522-2528.

Boehncke, A., Siebers, J. and Nolting, H.G., 1990. Investigations of the evaporation of selected pesticides from natural and model surfaces in field and laboratory. Chemosphere, 21: 1109-1124.

Breeze, V.G., Simmons, J.C. and Roberts, M.O., 1992. Evaporation and uptake of the herbicide 2,4- D-butyl applied to barley leaves. Pesticide Science, 36: 101-107.

Briggs, G.G. and Bromilow, R.H., 1994. Influence of physicochemical properties on uptake and loss of pesticides and adjuvants from the leaf surface, in: Holloway, P.J., Rees, R.T., Stock, D. (Eds.), Interactions Between Adjuvants, Agrochemicals and Target Organisms. Springer Berlin Heidelberg, pp. 1-26.

Caux, P.Y., Kent, R., Fan, G. and Stephenson, G., 1996. Environmental fate and effects of chlorothalonil: a Canadian perspective. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 26: 45-93.

Chamel, A., 1986. Absorption of herbicides: study of the cuticular penetration using isolated cuticule. Physiol Vég, 24: 491-508.

Cutter, E., 1992. Structure and development of the potato plant. In: P. Harris (Editor), The Potato Crop. World Crop Series. Springer Netherlands, pp. 65-161.

de Ruiter, H., Holterman, H.J., Kempenaar, C. and Zande, v.d.J.C., 2003. Influence of adjuvants and formulations on the emission of pesticides to the atmosphere : a literature study for the Dutch Research Programme Pesticides and the Environment (DWK) theme C-2, Plant Research International, Wageningen.

de Ruiter, H., Kempenaar, C. and Blom-Zandstra, M., 2004. Foliar absorption of crop protection agents: influence of cpa properties, formulation and plant species : a literature study for the Dutch research programme pesticides and the environment (DWK-359) theme B-2, Plant Research International, Wageningen.

Deegan, R., Bakajin, O., Dupont, T., Huber, G., Nogel, S. and Witten, T. 1997. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. Nature 389:827-829.

EFSA, 2007. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance –Fenpropidin, 124, 84p.

EFSA, 2008. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance: epoxiconazole, 138, 80 p.

Feigenbrugel, V., Le Calvé, S. and Mirabel, P., 2006. Molar absorptivities of 2,4-D, cymoxanil, fenpropidin, isoproturon and pyrimethanil in aqueous solution in the near-UV. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 63: 103-110.

Gauvrit, C. and Dufour, J., 1990. Effects of adjuvants on herbicidal action. I. Effects of a mixture of adjuvants on diclofop-methyl retention and penetration in wheat and ryegrass. Agronomie, 10: 759-765.

Gouzy, A. and Farret, R., 2005. Determination Des Pesticides à Surveiller Dans le Compartiment Aérien : Approche Par Hiérarchisation. INERIS-DRC-MECO-CGR-143/2005-AGo, Verneuil-en-Halatte, France: 141pp.

Jetter, R., Kunst, L. and Samuels, A.L., 2007. Composition of Plant Cuticular Waxes, Annual Plant Reviews Volume 23: Biology of the Plant Cuticle. Blackwell Publishing Ltd, pp. 145-181.

Kerler, F. and Schönherr, J., 1988. Accumulation of lipophilic chemicals in plant cuticles: Prediction from octanol/water partition coefficients. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 17: 1-6.

Khan, S., 1982. Bound pesticide residues in soil and plants. In: F. Gunther and J. Gunther (Editors), Residue Reviews. Residue Reviews. Springer New York, pp. 1-25.

Kirkwood, R.C., 1999. Recent developments in our understanding of the plant cuticle as a barrier to the foliar uptake of pesticides. Pesticide Science, 55: 69-77.

Kirsch, T., Kaffarnik, F., Riederer, M. and Schreiber, L., 1997. Cuticular permeability of the three tree species Prunus Iaurocerasus L., Ginkgo biloba L. and Juglans regia L.: comparative investigation of the transport properties of intact leaves, isolated cuticles and reconstituted cuticular waxes. Journal of Experimental Botany, 48: 1035-1045.

Kromer, T., Ophoff, H., Stork, A. and Führ, F., 2004. Photodegradation and volatility of pesticides. Environmental Science and Pollution Research, 11: 107-120.

Kubiak, R., 2002. Experiments in a Volatilization Chamber under Simulated Outdoor Conditions: A Contribution to a Better Understanding of Field Dissipation Studies, Terrestrial Field Dissipation Studies. ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp. 257-272.

Lavieille, D., 2008. Phototransformation d'herbicides tricétoniques et d'insecticides pyréthrinoïdes à la surface de végétaux, Université Blaise Pascal, 191 pp.

Leistra, M., 2005. Estimating input data for computations on the volatilisation of pesticides from plant canopies and competing processes. Alterra-rapport;1256. Alterra, Wageningen.

Leistra, M., Smelt, J.H., Weststrate, J.H., van den Berg, F. and Aalderink, R., 2005. Volatilization of the Pesticides Chlorpyrifos and Fenpropimorph from a Potato Crop. Environmental Science & Technology, 40: 96-102.

Leistra, M. and Van den Berg, F., 2007. Volatilization of Parathion and Chlorothalonil from a Potato Crop Simulated by the PEARL Model. Environmental Science & Technology, 41: 2243-2248.

Leistra, M. and Wolters, A., 2004. Computations on the volatilisation of the fungicide fenpropimorph from plants in a wind tunnel. Water Air and Soil Pollution, 157: 133-148.

Lichiheb, N., Personne, E., Bedos, C. and Barriuso, E., 2014. Adaptation of a resistive model to pesticide volatilization from plants at the field scale: Comparison with a dataset. Atmospheric Environment, 83: 260-268.

Mansing, J.S., 2010. Characterization of wheat (*Triticum spp*.) genotypes through morphological, chemical and molecular markers, University of Agricultural Science Dharward, 95 pp.

McCall, P.J., Stafford, L.E., Zorner, P.S. and Gavit, P.D., 1986. Modeling the foliar behavior of atrazine with and without crop oil concentrate on giant foxtail and the effect of tridiphane on the model rate constants. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 34: 235-238.

McCall, P.J., 1989. Quantitative modelling of the effects of physical and chemical parameters on the foliar penetration of pesticides and its potential for predicting field behaviour. Aspects of applied biology / Association of Applied Biologists, 21: 185-201.

Monadjemi, S., El Roz, M., Richard, C. and Ter Halle, A., 2011. Photoreduction of Chlorothalonil Fungicide on Plant Leaf Models. Environmental Science & Technology, 45: 9582-9589.

Pareja, L., Colazzo, M., Pérez-Parada, A., Besil, N., Heinzen, H., Böcking, B., Cesio, V. and Fernández-Alba, A.R., 2012. Occurrence and Distribution Study of Residues from Pesticides Applied under Controlled Conditions in the Field during Rice Processing. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 60: 4440-4448.

Rashotte, A.M., Jenks, M.A. and Feldmann, K.A., 2001. Cuticular waxes on eceriferum mutants of Arabidopsis thaliana. Phytochemistry, 57: 115-123.

Reddy, K.N. and Locke, M.A., 1996. Imazaquin Spray Retention, Foliar Washoff and Runoff Losses under Simulated Rainfall. Pesticide Science, 48: 179-187.

Riederer, M., Friedmann, A., 2007. Transport of Lipophilic Non-Electrolytes Across the Cuticle, Annual Plant Reviews Volume 23: Biology of the Plant Cuticle. Blackwell Publishing Ltd, pp. 250-279.

Rüdel, H., 1997. Volatilisation of pesticides from soil and plant surfaces. Chemosphere, 35: 143-152.

Santier, S. and Chamel, A., 1998. Reassessment of the role of cuticular waxes in the transfer of organic molecules through plant cuticles. Plant Physiology and Biochemistry, 36: 225-231.

Satchivi, N.M., Stoller, E.W., Wax, L.M. and Briskin, D.P., 2001. A Nonlinear Dynamic Simulation Model for Xenobiotic Transport and Whole Plant Allocation Following Foliar Application. III. Influence of Chemical Properties, Plant Characteristics, and Environmental Parameters on Xenobiotic Absorption and Translocation. Pesticide Biochemistry and Physiology, 71: 77-87.

Schönherr, J. and Baur, P., 1994. Modelling penetration of plant cuticles by crop protection agents and effects of adjuvants on their rates of penetration. Pesticide Science, 42: 185-208.

Schönherr, J. and Riederer, M., 1989. Foliar Penetration and Accumulation of Organic Chemicals in Plant Cuticles, in: Ware, G. (Ed.), Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Springer New York, pp. 1-70.

Schreiber, L. and Schönherr, J., 1993. Mobilities of organic compounds in reconstituted cuticular wax of barley leaves: Determination of diffusion coefficients. Pesticide Science, 38: 353-361.

Shen, X., Ho, C.-M. and Wong, T.-S., 2010. Minimal Size of Coffee Ring Structure. The Journal of Physical Chemistry B, 114: 5269-5274.

Stock, D. and Holloway, P.J., 1993. Possible mechanisms for surfactant-induced foliar uptake of agrochemicals. Pesticide Science, 38: 165-177.

Stork, A., Witte, R. and Führ, F., 1994. A wind tunnel for measuring the gaseous losses of environmental chemicals from the soil/plant system under field-like conditions. Environmental Science and Pollution Research, 1: 234-245.

Syngenta (2013). Produits phytosanitaires. Retrieved from http://www3.syngenta.com/country/fr/fr/Pages/home.aspx (accessed on 7 May 2013).

Ter Halle, A., Drncova, D. and Richard, C., 2006. Phototransformation of the herbicide sulcotrione on maize cuticular wax. Environ Sci Technol, 40: 2989-95.

Trivella, A. and Richard, C., 2014. New insights into pesticide photoprotection. Environ Sci Pollut Res Int, 21: 4828-36.

Van den Berg, F., Bor, G. and Smidt, R.A., 1995. Volatilization of parathion and chlorothalonil after spraying onto a potato crop. Report / DLO-Winand Staring Centre;102. DLO Winand Staring Centre, Wageningen.

Wang, C.J. and Liu, Z.Q., 2007. Foliar uptake of pesticides - Present status and future challenge. Pesticide Biochemistry and Physiology, 87: 1-8.

Willis, G. and McDowell, L., 1987. Pesticide persistence on foliage. In: G. Ware (Editor), Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Springer New York, pp. 23-73.

Wolters, A., 2003. Pesticide volatilization from soil and plant surfaces: Measurements at different scales versus model predictions, Institute of chemistry and dynamics of the geosphere, Julich, Germany.

Xu, L., Zhu, H., Ozkan, H.E., Bagley, W.E. and Krause, C.R., 2011. Droplet evaporation and spread on waxy and hairy leaves associated with type and concentration of adjuvants. Pest Management Science, 67: 842-851.

Chapitre IV : Description du processus de pénétration foliaire à partir des propriétés physico-chimiques des pesticides: amélioration du modèle SURFATM-Pesticides

1. Introduction

Ce chapitre reprend à la fois les approches décrites dans le chapitre 2 et les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 3 afin d'améliorer la description du processus de volatilisation des pesticides depuis les plantes dans le modèle SURFATM-Pesticides. Grâce aux résultats expérimentaux obtenus précédemment, une nouvelle version du modèle SURFATM-Pesticides est proposée intégrant une paramétrisation plus mécaniste du processus de pénétration foliaire. En revanche, suite aux résultats expérimentaux de photodégradation, processus de faible importance dans les conditions d'expérimentation de ce travail, ce processus est encore décrit d'une manière empirique. Une description plus affinée de la photodégaradtion des pesticides à la surface des feuilles nécessitera des travaux supplémentaires et l'identification de pesticides (purs et formulés) pertinents par rapport à ce processus.

La capacité de la nouvelle version du modèle SURFATM-Pesticides a décrire des résultats expérimentaux est analysée grâce à deux jeux de données acquis dans deux sites différents sur trois pesticides avec des caractéristiques physico-chimiques et des modes d'action différents : (i) un jeu de données français obtenu dans le cadre d'une expérimentation de mesure en plein champ de flux de volatilisation de deux fongicides de blé, le chlorothalonil et la fenpropidine (Bedos et al., 2010) et (ii) un jeu de donnée néerlandais obtenu dans le cadre d'une expérimentation de mesure en plein champ de flux de volatilisation du chlorothalonil et du parathion appliqués sur la pomme de terre (van den Berg et al., 1995). Dans le cas du premier jeu de données, les flux de volatilisation ont été quantifiés en utilisant deux méthodes de mesure, la méthode aérodynamique des gradients et l'approche du modèle inverse par le modèle FIDES. Pour le jeu de données néerlandais les flux de volatilisation ont été quantifiés en utilisant la méthode aérodynamique des gradients et la méthode du rapport du Bowen.

Le chapitre est construit sous la forme d'un article qui sera soumis pour publication au journal *Science of the Total Environment*, une synthèse en français présenteé ci-après reprend les points les plus saillants de cet article.

2. Implementation of the effects of physicochemical properties on the foliar penetration of pesticides and its potential for estimating pesticide volatilization from plants (Lichiheb et al.).

➢ Synthèse de l'article

- ***Amélioration du modèle SURFATM-Pesticides***

La résistance de couche limite intégrée dans la première version du modèle, qui se base sur un ajustement de l'épaisseur de la couche limite, a été remplacée par l'approche proposée par Hicks et al. (1987). Cette dernière permet une description plus mécaniste du transfert laminaire des pesticides à l'intérieur du couvert. De plus la nouvelle version de SURFATM-Pesticides intègre une répartition des pesticides dans trois compartiments de la feuille : la surface de la cuticule, la cuticule et le tissu foliaire. Selon cette approche la fraction du pesticide non adsorbée à la surface de la cuticule est disponible à la volatilisation, à la pénétration foliaire, à la photodégradation et au lessivage par la pluie. Quant à la fraction du pesticide adsorbée à la surface de la cuticule, elle est disponible à la pénétration foliaire et à la photodégradation. Cette approche de compartimentation est combinée avec les relations déduites entre les propriétés physico-chimiques des pesticides et les processus qui contrôlent le processus de pénétration foliaire. Par ailleurs la paramétrisation développée dans la nouvelle version du modèle permet de prendre en compte l'effet de la formulation en intégrant des facteurs empiriques représentant l'effet de la formulation sur le processus de volatilisation et de pénétration foliaire.

- ***Simulation des flux de volatilisation***

Les flux de volatilisation du chlorothalonil, de la fenpropidine et du parathion sont simulés avec et sans prise en compte de l'effet de la formulation. Pour les produits de contact (chlorothalonil et parathion), l'ordre de grandeur et la dynamique des flux sont bien simulés par le modèle même sans tenir compte de l'effet de la formulation. En revanche pour le produit systémique testé (fenpropidine), l'intégration des facteurs représentant l'effet de la formulation sur le processus de volatilisation et de pénétration foliaire est nécessaire pour reproduire les flux de volatilisation. En effet, pour le jeu de données français, le pic de flux de volatilisation du chlorothalonil juste après l'application simulé par le modèle est de 26 ng m^{-2} s^{-1} contre 20 ng m^{-2} s^{-1} en prenant en compte l'effet de la formulation, pour un pic de flux de volatilisation mesuré par l'approche de modèle inverse de 18 ng m^{-2} s^{-1}. Concernant la fenpropidine, le pic de flux de volatilisation juste après l'application simulé par le modèle est de 800 ng m^{-2} s^{-1} contre 159.6 ng m^{-2} s^{-1} en prenant en compte l'effet de la formulation, pour un pic de flux de volatilisation mesuré par l'approche de modèle inverse de 54 ng $m^{-2}s^{-1}$.

- ***Analyse de sensibilité du modèle***

Une forte incertitude porte sur l'estimation des grandeurs physico-chimiques des pesticides a été signalée dans la littérature (Marino, 2006). Une étude de sensibilité du modèle aux propriétés physico-chimiques des pesticides pouvant influencer significativement l'estimation de la volatilisation depuis les plantes montre une forte sensibilité du modèle à la pression de vapeur saturante et au coefficient de partage octanol/eau.

Même si la confrontation du modèle à d'autres jeux de données est nécessaire, notre modèle permet une simulation mécaniste des flux de volatilisation des molécules pures et des produits de contact depuis les plantes. Par ailleurs, SURFATM-Pesticides est un outil de prospection des processus impliqués dans la volatilisation des pesticides depuis les plantes.

Implementation of the effects of physicochemical properties on the foliar penetration of pesticides and its potential for estimating pesticide volatilization from plants

Nebila LICHIHEB[1], Erwan PERSONNE[1*], Carole BEDOS[1*], Frederik VAN DEN BERG[2], Enrique BARRIUSO[1]

[1]INRA-AgroParisTech, Environment and Arable Crops Research Unit, F-78850, Thiverval-Grignon, France.

[2]Alterra, Wageningen University and Research Centre, PO Box 47, 6700 AA Wageningen, the Netherlands

[*] Corresponding authors

Article en préparation pour soumission dans le journal Science of the Total Environment

2.1.Abstract

Volatilization from plant foliage is known to have a great contribution to pesticide emission to the atmosphere. However, its estimation is still difficult because of our poor understanding of processes occurring at the leaf surface. A compartmental approach for dissipation processes of pesticides applied on the leaf surface was developed on the base of experimental study performed under controlled conditions using laboratory volatilization chamber. This approach was combined with physicochemical properties of pesticides and was implemented in SURFATM-Pesticides model in order to predict pesticide volatilization from plants in a more mechanistic way. The new version of SURFATM-Pesticide model takes into account the effect of formulation on volatilization and leaf penetration. The model was evaluated in terms of 3 pesticides applied on plants at the field scale (chlorothalonil, fenpropidin and parathion) which display a wide range of volatilization rates. The comparison of modelled volatilization fluxes with measured ones shows an overall good agreement for the three tested compounds. Furthermore the model confirms the considerable effect of the formulation on the rate of the decline in volatilization fluxes especially for systemic products. However, due to the lack of public information on the substances in the formulations, factors accounting for the effect of formulation are described empirically. A sensitivity analysis shows that in addition to vapor pressure, the octanol-water partition coefficient represent important physicochemical properties of pesticides affecting pesticide volatilization from plants. Finally the recent version of SURFATM-Pesticides is a prospecting tool for key processes involved in the description of pesticide volatilization from plants.

Key words: Atmospheric pollution, modelling, pesticides, physicochemical properties, leaf penetration, formulation.

2.2.Introduction

Volatilization of pesticides from plant surfaces is one of the main pathways for their emission to the atmosphere (Bedos et al., 2002). Measurements on pesticide volatilization from plants at different scales, ranging from the field scale, via semi field scale to laboratory studies (Kubiak, 2002; Wolters, 2003) are laborious and expensive. In addition, the process of pesticide volatilization from plants involves complex interactions between agronomic and environmental conditions. Mechanistic modelling has become an important tool to better understand the complex processes which mediate the pesticide volatilization from plants (Leistra and Wolters, 2004; Scholtz et al., 2002 a, b; Lichiheb et al., 2014).

Despite modelling efforts to describe the volatilization of pesticides from plants in a mechanistic way, the pesticide fraction available for volatilization is still not well quantified. This is related to the empirical description of processes occurring at the leaf surface and competing with volatilization such as leaf penetration, degradation due to chemical and photo-chemical reactions, and wash off by rain (Leistra, 2005). Pesticide penetration across the leaf cuticle is the most immediate process just after the application of pesticide (Breeze et al., 1992). It is therefore the primary process which governs the pesticide amount available for volatilization. In addition this process conditions the effectiveness of foliar pesticides (McCall, 1989). In fact, describing pesticide penetration through leaf cuticle can give insight into expected pesticide performance in the field. The main factors affecting leaf penetration of pesticides are their physicochemical properties (Baker et al., 1992; Kerler and Schönherr, 1988), the formulation composition (Gauvrit and Dufour, 1990; Leistra, 2005) and the meteorological conditions (Satchivi et al., 2001; Willis and McDowell, 1987).

Most of the existing models assume that the mass of pesticide on the leaf surface penetrate into the leaf following a first order kinetic reaction using empirical rate coefficients (Leistra and van den Berg, 2007; Trapp and Matthies, 1995; Trapp et al., 1994). These rate coefficients are measured or estimated on the basis of experimental results found in the literature. Scholtz et al. (2002 a, b) had simplified the leaf penetration process by considering only the diffusivity of the pesticide within the cuticle, while neglecting the penetration of pesticides in plant tissue. Compartmental models for leaf penetration have been developed which distinguish four leaf compartments in which a pesticides can reside (McCall, 1989; McCall et al., 1986). This modelling approach seems the most appropriate because it identifies the dominant processes which control the transport of pesticide within the plant leaf. However this approach describes the transport process between compartments with first order kinetics reactions using rate coefficients which are difficult to measure. Therefore, useful model should combine the compartmental approach with the physicochemical properties of pesticides in order to develop a generic description of the pesticide leaf penetration process.

SURFATM, a biophysical model described by Personne et al. (2009) based on the concept of resistances, was recently adapted to pesticides (Lichiheb et al., 2014). In the current version of the SURFATM-Pesticides model the leaf penetration process is described as a first order process, for which an empirical rate coefficient was introduced. Moreover, the canopy boundary layer resistance is described in a simplified way.

The aim of this work is to include mechanistic process descriptions allowing accurate quantification of pesticide fraction on the leaf surface available for volatilization. In fact, relationships between physicochemical properties of pesticides and key processes regulating pesticide transfer after their application on crops were identified. Firstly, this study focuses on a description of a compartmental modelling system that interprets data collected under controlled conditions using a laboratory volatilization chambers (Lichiheb et al., submitted). Secondly, the effect of formulation was investigated in this study in order to take into account the effect of adjuvants on volatilization and leaf penetration of pesticides. A more mechanistic description of the canopy boundary layer resistance was also included in the model. The new version of SURFATM-Pesticides model describes the process of volatilization and leaf penetration in a mechanistic way but photodegradation process is still empirically described. As a first step, we do not take into account the rainfall wash-off process. In this study, SURFATM-Pesticides is evaluated with two datasets comprising the volatilization rates measured from plants at the filed scale: (i) a French dataset which involves chlorothalonil and fenpropidin volatilization after application on wheat crop (Bedos et al., 2010) and (ii) a Dutch dataset which involves chlorothalonil and parathion volatilization after application on potato crop (Van den Berg et al., 1995). This test involved a comparison of modelled fluxes with measured ones. Then, a sensitivity analysis on selected physicochemical properties of pesticides was carried out. The impact of the high uncertainty of physicochemical properties of pesticides on the evaluation of pesticide emission in the atmosphere is discussed. We discussed also the effect of formulation which may have a great effect on leaf penetration and consequently on volatilization from plants.

2.3.Material and methods

2.3.1. Model description

The description chosen here is based on results obtained from an experimental study in controlled conditions (Lichiheb et al., submitted), three main leaf compartments were identified in addition to the air surrounding the leaf: the cuticle surface, the cuticle itself and the leaf tissue (Figure 35). Following the application, the amount of pesticide residing on the cuticle surface (Q_{surf}) is assumed to be decomposed into two fractions: (i) a pesticide fraction adsorbed on the cuticle surface ($Q_{surf.ads}$), and (ii) a pesticide fraction non-adsorbed on the cuticle surface ($Q_{surf.non-ads}$). From the pesticide fraction non-adsorbed on the cuticle surface, the pesticide can: (a) volatilize into the air (F_{vol}), (b) penetrate into foliar tissue ($F_{pen.non-ads}$), (c) be photodegraded by solar radiation ($F_{deg.non-ads}$) and (d) be washed by rain (F_w) (process neglected in this study). The pesticide fraction adsorbed on the cuticle surface is available for: (a) photodegrdation ($F_{deg.ads}$) and (b) penetration into foliar tissue ($F_{pen.ads}$).

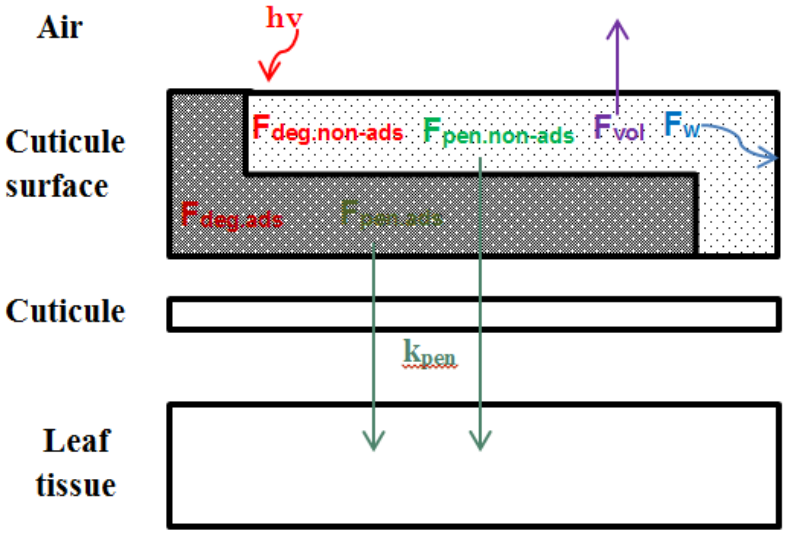


Figure 35: Compartmental model for dissipation processes of pesticides applied on the leaf surface.

Based on this proposed description, we assume that molecules adsorbed on the cuticle surface cannot transfer into the atmosphere. Concerning the photodegradation process, since solar radiation may reach molecules non-adsorbed on the cuticle surface as well as those adsorbed on the cuticle surface, we assume that molecules adsorbed on the cuticle surface can be photodegrated.

It was demonstrated experimentally that the cuticle does not contain a significant amount of pesticide and is represented as a barrier to penetration (McCall, 1989; Lichiheb et al., submitted). Therefore, the pesticide amount initially residing on the cuticle surface is assumed to penetrate directly into the leaf tissue. Depending on the availability of the pesticide on the cuticle surface, the pesticide fraction non-adsorbed on the cuticle surface and the pesticide fraction adsorbed on the cuticle surface penetrate following a first order kinetics using the same rate constant. In this parameterization we take into account the lipoidal nature of the cuticle (Jeffree, 2007) described with $Q_{surf.ads}$ and we neglect the storage capacity of the cuticle.

Once in the plant tissue, the pesticide penetrated fraction is accumulated into the plant tissue compartment (Q_{leaf}). The pesticide metabolization within the leaf as well as its transport to other plant parts is not considered in this study because we focused our work on the pesticide fraction available for volatilization on the leaf surface.

a. Mass balance and decomposition of leaf compartments

The total pesticide amount residing in the different leaf compartments ($Q_{tot,}$ µg m^{-2}) is given by:

$$Q_{tot} = Q_{surf} + Q_{leaf} \quad \text{(IV.1)}$$

With Q_{surf} the amount of pesticide residing on the cuticle surface (µg m^{-2}) and Q_{leaf} the amount of pesticide accumulated in the leaf tissue (µg m^{-2}).

As described previously, the amount of pesticide residing on the cuticle surface (Q_{surf}) is assumed to be decomposed into two fractions:

$$Q_{surf} = Q_{surf.non\text{-}ads} + Q_{surf.ads} \quad \text{(IV.2)}$$

With $Q_{surf.non\text{-}ads}$ the amount of pesticide non-adsorbed on the cuticle surface (µg m^{-2}) and $Q_{surf.ads}$ the amount of pesticide adsorbed on the cuticle surface (µg m^{-2}).

As reported by Wang and Liu (2007), pesticide adsorption on the cuticle surface depends on their lipophilicity which is often described by the octanol/water partition coefficient (k_{ow}) (its decimal logarithm).

$$Q_{surf.ads} = f\left(\log\left(k_{ow}\right)\right) \quad \text{(IV.3)}$$

Based on results obtained from an experimental study in controlled conditions for chlorothalonil and epoxiconazole applied on wheat leaves (Lichiheb et al., submitted) and complementary experiments for fenpropidin using the same experimental protocol, it was confirmed that the adsorption on cuticle surface tends to increase with increasing compound lipophilicity and vice versa. For pure compounds $Q_{surf.ads}$ is related to k_{ow} by the following relationship:

$$Q_{surf.ads} = (0.7 \log (k_{ow}) - 1.7) Q_{surf} \quad \text{(IV.4)}$$

With $\log (k_{ow}) \geq 2.43$, the factors 0.7 and 1.7 are assumed to be constant for all pure compounds.

b. Flux parameterization

- **Volatilization flux**

The pesticide volatilization from crop surface is calculated based on the transfer resistance concept (aerodynamic and boundary layer). The volatilization process is described using the pesticide vapor pressure, which is recommended as the best physicochemical property to predict volatilization from plants (Guth et al., 2004), and by taking into account the amount of pesticide on the leaf surface and the effect of pesticide formulation.

In fact, pesticide volatilization flux from plant surface F_{vol} ($\mu g\ m^{-2}s^{-1}$) is evaluated by:

$$F_{vol} = -\frac{1}{R_{bcp}} (\chi_c - \chi_{leff}) \quad \text{(IV.5)}$$

With R_{bcp} the canopy boundary layer resistance applied to pesticides ($s\ m^{-1}$), χ_c the air pesticide concentration close to the top of the canopy ($\mu g\ m^{-3}$) and χ_{leff} the pesticide concentration available for volatilization ($\mu g\ m^{-3}$).

In order to describe the effects of surface conditions on volatilization in a more mechanistic way, the laminar boundary layer resistance approach initially chosen in the previous version of the model is replaced here by an alternative description given by Hicks et al. (1987):

$$R_{bcp} = \frac{2}{ku_*}\left(\frac{Sc}{\Pr}\right)^{2/3} \quad \text{(IV.6)}$$

With

$$Sc = \frac{\nu}{D_p} \quad \text{(IV.7)}$$

With k the Von Karman constant (=0.4) (-), u_* the friction velocity (m s^{-1}), Pr the Prandtl number (=0.72) (-), Sc Schmit number for pesticides (-), ν the kinematic viscosity of air (m^2 s^{-1}) and D_p the pesticide diffusivity in the air (m^2 s^{-1}).

The pesticide concentration available for volatilization is described as a function of the amount of pesticide on the leaf surface. Recent version of SURFATM-Pesticides replaces the amount of pesticide on the cuticle surface (Q_{surf}) with the amount of pesticide non-adsorbed on the cuticle surface ($Q_{surf.non\text{-}ads}$).

$$\chi_{leff} = \chi_l \frac{Q_{surf.non\text{-}ads}}{\lambda} \quad \text{(IV.8)}$$

With

$$\chi_l = \frac{P_{sat}(T)}{RT} M \quad \text{(IV.9)}$$

With λ the reference areic amount of pesticide on the plants (=10^5 µg m^{-2}) (Leistra and Wolters, 2004), χ_l the air pesticide concentration just above the leaf surface (µg m^{-3}) which is calculated using the general gas law, T the temperature (K), R the molar gas constant (= 8.32 Pa m^3 mol^{-1} K^{-1}), M the molar mass (g mol^{-1}) and $P_{sat}(T)$ the saturated vapor pressure of the pesticide (Pa) which is calculated with an dapted form of Clausius-Clapeyron equation (Grain, 1982).

The pesticide concentration in the air just above the leaf surface is calculated by using the general gas law:

$$P_{sat}(T) = P_{sat\ (ref)} \exp\left(\frac{\Delta H_{vap}\left(1/T_{ref} - 1/T_l\right)}{R}\right) \quad \text{(IV.10)}$$

with P_{sat}(ref) the reference satured vapor pressure of the pure pesticide (Pa) at the reference temperature (T_{ref}), ΔH_{vap} the enthalpy of vaporisation (=95 000 J mol^{-1}: resulting from the average over 15 pesticides – from 58 000 to 146 000 J mol^{-1} (Smit et al., 1997)), and T_l the leaf temperature (K).

The effect of formulation on volatilization is taken into account as follows:

$$P_{sat.for(ref)} = \frac{P_{sat(ref)}}{f_{for.vol}} \quad \text{(IV.11)}$$

With $P_{sat.for(ref)}$ the reference satured vapor pressure of the formulated pesticide (Pa) and $f_{for.vol}$ the factor accounting for the effect of formulation on volatilization (-).

Details on the description of volatilization flux can be taken from Lichiheb et al. (2014).

- **Leaf penetration**

The leaf penetration process is described by taking into account the effect of formulation. The penetration flux of the pesticide fraction non-adsorbed on the cuticle surface $F_{pen.non\text{-}ads}$ ($\mu g\ m^{-2}\ s^{-1}$) and the penetration flux of the pesticide fraction adsorbed on the cuticle surface $F_{pen.ads}$ ($\mu g\ m^{-2}\ s^{-1}$) are described following a first order kinetic reaction using the same rate constant of penetration k_{pen} (d^{-1}) :

$$F_{pen} = F_{pen.non\text{-}ads} + F_{pen.ads} \quad \text{(IV.12)}$$

with

$$F_{pen.non\text{-}ads} = k_{pen}\ Q_{surf.non\text{-}ads} \quad \text{(IV.13)}$$

$$F_{pen.ads} = k_{pen}\ Q_{surf.ads} \quad \text{(IV.14)}$$

With F_{pen} the total fluxes of pesticide penetration into the leaf tissue ($\mu g\ m^{-2}\ s^{-1}$).

The leaf tissue is described as an aqueous compartment (Briggs and Bromilow, 1994). Indeed, pesticide penetration into foliar tissue depends on water solubility of compound. This process increases for pesticide with high water solubility. In fact the rate constant of penetration is expressed as a function of water solubility WS (g L^{-1}). This behavior was experimentally observed using data collected under controlled conditions for chlorothalonil and epoxiconazole applied on wheat leaves (Lichiheb et al., submitted) and complementary experiments for fenpropidin using the same experimental protocol. For pure compounds k_{pen} is related to WS by the following relationship:

$$k_{pen} = 0.3\,WS + 0.17 \quad \text{(IV.15)}$$

The effect of formulation on penetration is taken into account as follows:

$$k_{pen.for} = k_{pen}\ f_{for.pen} \quad \text{(IV.16)}$$

With $k_{pen.for}$ the rate constant of penetration of the formulated pesticide (d^{-1}) and $f_{for.pen}$ the factor accounting for the effect of formulation on penetration (-).

- **Photodegradation**

The photodegradation process is described following a first order kinetic reaction:

$$F_{deg} = F_{deg.non\text{-}ads} + F_{deg.ads} \quad \text{(IV.17)}$$

with

$$F_{deg.non\text{-}ads} = k_{deg}\ Q_{surf.non\text{-}ads} \quad \text{(IV.18)}$$

$$F_{deg.ads} = k_{deg}\ Q_{surf.ads} \quad \text{(IV.19)}$$

With F_{deg} the total flux of pesticide photodegradation on the cuticle surface (µg m^{-2} s^{-1}). $F_{deg.non\text{-}ads}$ the photodegradation flux of molecules non-adsorbed on the cuticle surface (µg m^{-2} s^{-1}), $F_{deg.ads}$ the photodegradation flux of molecules adsorbed on the cuticle surface (µg m^{-2} s^{-1}) and k_{deg} the rate constant of photodegradation (d^{-1}).

The rate constant of photodegradation k_{deg} is dependent on the intensity of solar radiation as follows:

$$k_{deg} = \frac{I_{act}}{I_{ref}} k_{deg\,(ref)} \qquad \text{(IV.20)}$$

With I_{act} the actual solar radiation intensity (W m^{-2}), I_{ref} the reference solar radiation intensity (= 500 Wm^{-2}) and $k_{deg\ (ref)}$ the rate constant of photodegradation at reference radiation intensity (d^{-1}).

2.3.2. Datasets used for the volatilization study

The model was tested with two different datasets obtained at the field scale under different environmental conditions detailed in Bedos et al. (2010) and Van den Berg et al. (1995). The first dataset (Bedos et al., 2010) involves chlorothalonil and fenpropidin volatilization after application over a 20 ha field with a wheat crop located in the Paris Basin (France). Volatilization fluxes were monitored from 4 May (Day Of Year 124) to 9 May 2006 (DOY 129). Application took place between 9h19 UT and 10h23 UT on DOY 124. The volatilization fluxes were estimated using the Aerodynamic Gradient method (AG method) and the inverse modelling method (using the FIDES model). Leaf cuttings were used to quantify pesticides intercepted by the foliage just after the application and the evolution of pesticide residues on/in plant leaves afterwards. The pesticide dose reaching the soil surface was also measured using filters set in Petri dishes placed on the soil surface. Measurements of volatilization and pesticide residues on plant foliage were carried out for 6 days after the application.

The second dataset (Van den Berg et al., 1995) involves chlorothalonil and parathion volatilization after application over a 2.5 ha field with a potato crop near Biddinghuizen, located in the province of Flevoland (The Netherlands). Volatilization fluxes were monitored from 18 August (DOY 230) to 25 August 1993 (DOY 237). Application took place between 12h36 CEST (Central European Summer Time) and 12h55 CEST on DOY 230. The volatilization fluxes were estimated using the AG method and the Bowen Ratio method (BR method). The pesticide intercepted by the foliage just after the application and the rate of decline of the pesticides on/in the plant leaves were measured by taking samples of fully exposed leaves. In this study the soil is fully covered by the potato foliage, therefore, the pesticide dose reaching the soil was not measured. Measurements of volatilization and pesticides residues on plant foliage were carried out for 7 days after the application.

For the French dataset we used the volatilization fluxes obtained with the inverse modelling methods (using the FIDES model), as volatilization fluxes were continuously measured during the experiment using this measurement method. Concerning the Dutch dataset, the volatilization fluxes obtained with both measurement methods (AG and BR methods) were averaged and the cumulated volatilization fluxes were estimated as described by Leistra and Van den Berg (2007).

2.3.3. Initialization of the model

Table 13 summarizes the data used to initialize the model. For both datasets, simulations were performed with an application fixed at the time of the ending of the field application (10h30 UT for the French dataset and 13h CEST for the Netherlands dataset) and with the doses measured just after the application on the plant leaves at the upper part of the foliage. Measured meteorological data collected at 1 m above the displacement height were used as input data at a time step of 30 min and 60 min for the French and the Netherlands datasets, respectively.

Table 13: Input data for the reference scenarios in France and the Netherlands

	France 2006		Netherlands 1993	
Simulation period (DOY)	124.02-129.75		230.04-237.62	
Day of application (DOY)	124		230	
Time of application (h)	10.5		13	
Time step (min)	30		60	
Crop	Wheat		Potato	
LAI (m^2 m^{-2})	4		3	
Pesticides	Chlorothalonil	Fenpropidin	Chlorothalonil	Parathion
Dose (g ha^{-1})	524	86	1650	740
Molar mass (g mol^{-1})[a]	265.9	273.5	265.9	291.3
Vapor pressure (Pa)[a]	7.6 10^{-5} at 25°C	1.7 10^{-2} at 25°C	7.6 10^{-5} at 25°C	8.9 10^{-4} at 20°C
Log (k_{ow})	2.94[b] at 25°C	2.90[b] at 25°C	2.94[b] at 25°C	3.15[c] at 20°C
Water solubility (mg L^{-1})[a]	0.81 at 25°C	530 at 25°C	0.81 at 25°C	11 at 20°C
Molar enthalpy of vaporization (J mol^{-1})[d]	95 000	95 000	95 000	95 000

[a] (Tomlin, 2003)
[b] (ANSES, 2013)
[c] (Gouzy and Farret, 2005)
[d] Average value for many pesticides (Smit, 1997)

Simulations of the volatilization fluxes were carried out in two steps. The first simulations ignored the effects of formulation (on volatilization and leaf penetration) and the second one took them into account. For simulations ignoring the effects of formulations, the reference satured vapor pressure of the pure pesticide (P_{sat}(ref)) was integrated in the model. The rate constant of penetration (k_{pen}) was calculated based on the water solubility of the compounds following the equation (IV.15) (0.33 d^{-1}, 0.17d^{-1} and 0.18 d^{-1} for pure fenpropidin, pure chlorothalonil and pure parathion, respectively).

Concerning simulation taking into account the effects of formulation, factors accounting for the effect of formulation on volatilization ($f_{for.vol}$) and on leaf penetration ($f_{for.pen}$) were therefore required as inputs (Table 14). The factors accounting for the effect of formulation on

volatilization ($f_{for.vol}$) is assumed to be the ratio between the volatilized fraction of the pure pesticide and the volatilized fraction of the formulated pesticide. The factors accounting for the effect of formulation on leaf penetration is assumed to be the ratio between the measured rate constant of penetration of the formulated pesticide ($k_{pen.for}$) and the calculated rate constant of penetration of the pure pesticide (k_{pen}).

For fenpropidin, using data collected from complementary experiments carried out for pure and formulated fenpropidin, the factors accounting for the effect of formulation on volatilization and leaf penetration were considered to be 3 and 45 respectively.

For chlorothalonil, the volatilization and leaf penetration kinetics were measured only for the formulated pesticide (Lichiheb et al., submitted). Due to the lack of data on the volatilized fraction of pure chlorothalonil, the factor accounting for the effect of formulation on volatilization is assumed to have the same value as the factor accounting for the effect of formulation on leaf penetration ($f_{for.vol} = f_{for.pen} = 1.3$).

For parathion, no data could be found in the literature on measurements of volatilization and leaf penetration kinetics for the pure or formulated pesticide. However, both parathion and chlorothalonil are contact pesticides (Caux et al., 1996; Tomlin, 2003). For contact pesticides the formulation could have a minor effect especially on leaf penetration because the formulation must promote their availability on the leaf surface in order to enhance the efficiency of the commercial product (de Ruiter, 2003). As a first step, we therefore integrate for the parathion the same factors accounting for the effect of formulation on volatilization and leaf penetration measured for the chlorothalonil.

Table 14: Parameter values used in the simulations taking into account the effects of formultion on volatilisation and leaf penetration processes

	Fenpropidin	Chlorothalonil	Parathion
Factor accounting for the effect of formulation on volatilization ($f_{for.vol}$)	3	1.3	1.3
Factor accounting for the effect of formulation on penetration ($f_{for.pen}$)	45	1.3	1.3

Moreover, simulations were carried out by taking into account the photodegradation process which described empirically in similar way for simulations with and without effects of formulation. For the French dataset, the rate constant of photodegradation at reference radiation intensity of chlorothalonil and fenpropidin are considered to be 0 d^{-1}, because for the chosen experimental conditions the photodegradation process seems to play a minor role (Bedos et al., 2010). For Dutch dataset, we selected rate constants of photodegradation at reference radiation intensity of chlorothalonil and parathion proposed by Leistra and Van den Berg (2007) (0.23 d^{-1} and 1.60 d^{-1}). In case of chlorothlonil, the rate constant was estimated

indirectly on the basis of experimental results found in the literature (Bruhn and Fry, 1982). For parathion, they used the rate constant estimated by computer simulation for parathion-methyl (Leistra et al., 2008).

2.3.4. Sensitivity analysis

A sensitivity analysis was performed using the French dataset and was applied to chlorothalonil and fenpropidin, these compounds represent differentiated physicochemical properties. We focused our analysis on two criteria: (i) the maximum volatilization rate and (ii) the cumulated fluxes at the end of the observation in order to further interpret the behavior of these compounds during the experiment. Results are expressed as the ratio between the given value of the selected parameter and its value obtained in the reference scenario (Table 13). The sensitivity analysis dealt with the physicochemical properties of the two compounds which are characterized by a high degree of uncertainty. Three physicochemical properties were chosen: (i) vapor pressure, (ii) log (k_{ow}) and (iii) water solubility. These parameters were selected as they are expected to have huge impact on pesticide fate in the environment. The range of variation of the selected parameters was obtained from Marino (2006) in order to describe a wide range of variability. Tests were performed by varying the physicochemical propriety value of the reference scenario from minimum and maximum values by the corresponding order of magnitude. Two intermediate values between the minimum and maximum were added for each parameter. In fact, (i) the vapor pressure was estimated with an uncertainty of 5 orders of magnitude (vapor pressure ranging from 1.52 10^{-5} to 3.8 10^{-4} Pa and from 3.4 10^{-3} to 8.5 10^{-2} Pa for chlorothalonil and fenpropidin, respectively), (ii) the log (k_{ow}) was estimated with an uncertainty of 3 orders of magnitude (log (k_{ow}) ranging from 2.46 to 3.42 and from 2.42 to 3.38 for chlorothalonil and fenpropidin, respectively) and (iii) the water solubility was estimated with an uncertainty of 5 orders of magnitude (water solubility ranging from 0.16 to 4.05 mg L^{-1} and from 106 to 2650 mg L^{-1} for chlorothalonil and fenpropidin, respectively).

2.4.Results

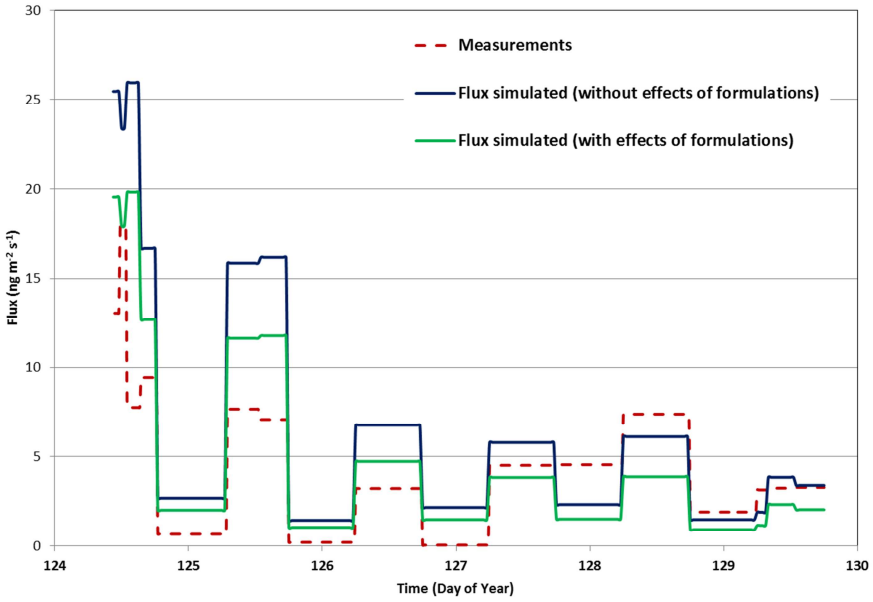
2.4.1. Pesticide volatilization flux

Figs. 36 and 37 present the comparison of modeled and measured volatilization fluxes of chlorothalonil, fenpropidin and parathion for both scenarios. Generally, for both datasets the measured volatilization fluxes follow a diurnal cycle with very low volatilization rates during the night which gradually decreased over the period under study. It should be noted that for the Dutch dataset, spot measurements of the volatilization fluxes were carried out for DOY 230, 231, 232, 233 and 237.

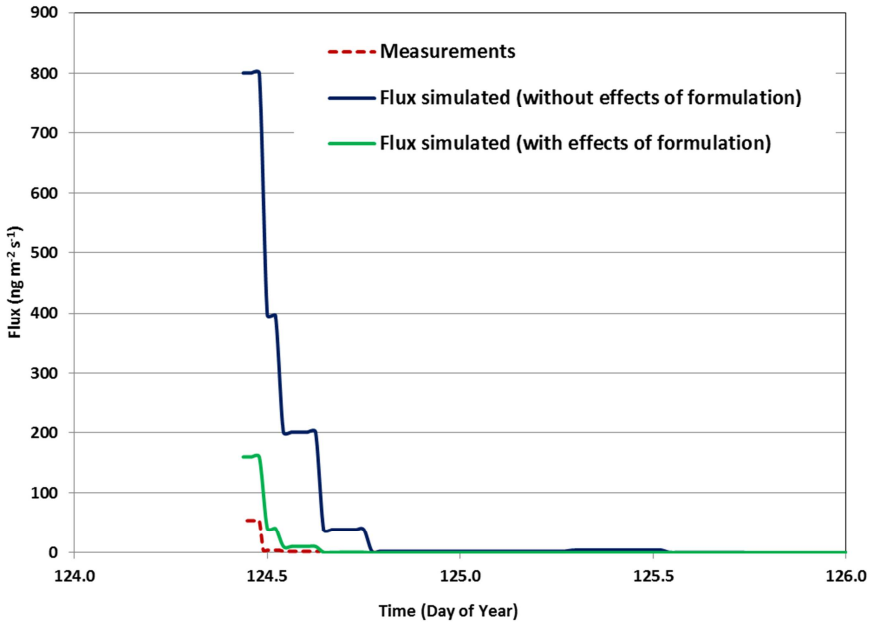
In France, the global trend of chlorothalonil volatilization is well reproduced by the model (Fig. 36.a). Concerning the order of magnitude of volatilization rates, the model overestimates the measurements during the three days after the application. This overestimation is more

pronounced for simulated volatilization fluxes without taking the effects of formulation into account. Indeed, during the first hours after application, the peak of volatilization fluxes is estimated to be around 26 ng m^{-2} s^{-1} when neglecting the effects of formulation and around 20 ng m^{-2} s^{-1} when taking them into account, compared to 18 ng m^{-2} s^{-1} obtained by measurements. Just after the application, the underestimation of the peak of volatilization fluxes by the measurements may be linked to an uncertainty on measurements, which can be related to the averaging of volatilization fluxes during the trapping period. The cumulated volatilization fluxes over six days were estimated by the model to be 26.6 g ha^{-1} when neglecting the effects of formulation and 18.8 g ha^{-1} for volatilization fluxes when taking them into account. In comparison, over six days, the measured cumulated volatilization flux was 17.5 g ha^{-1}.

Simulated volatilization flux of fenpropidin without taking into account the effects of formulation largely overestimates the measurements. As shown in Fig. 36.b, just after the application a very high volatilization peak is estimated to be 800 ng $m^{-2}s^{-1}$ compare to 54 ng $m^{-2}s^{-1}$ obtained by measurements. Both model and measurements describe a drastic decrease in volatilization fluxes following this peak and their disappearance in less than one day. Simulations taking the effects of formulation into account give results closer to the measurements. Indeed, the peak of volatilization flux just after the application is estimated to be 159.6 ng $m^{-2}s^{-1}$ when taking the effects of formulation into account. The cumulated volatilization fluxes over two days were estimated by the model to be 82 g ha^{-1} when neglecting the effects of formulation and 11 g ha^{-1} for volatilization fluxes when taking them into account. In comparison, over two days, the measured cumulated volatilization flux was 2.5 g ha^{-1}.



(a)

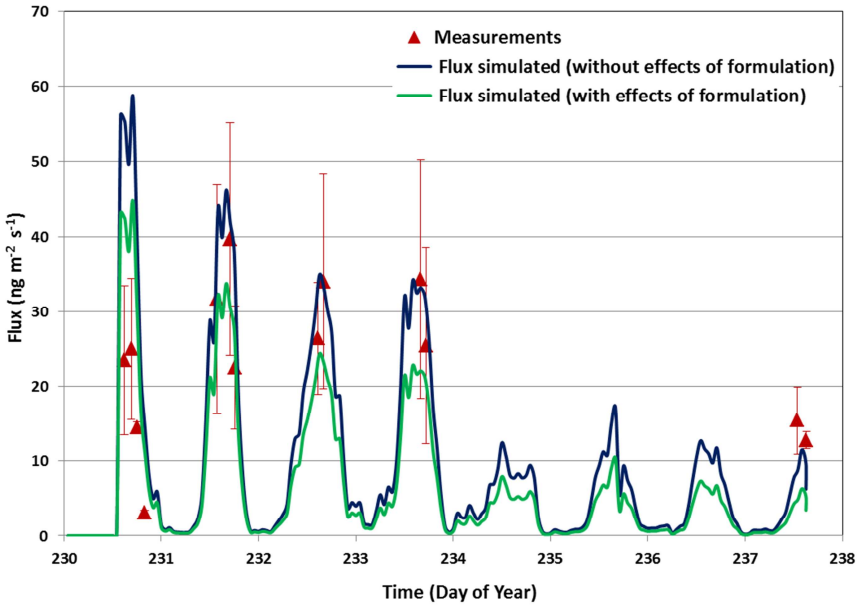


(b)

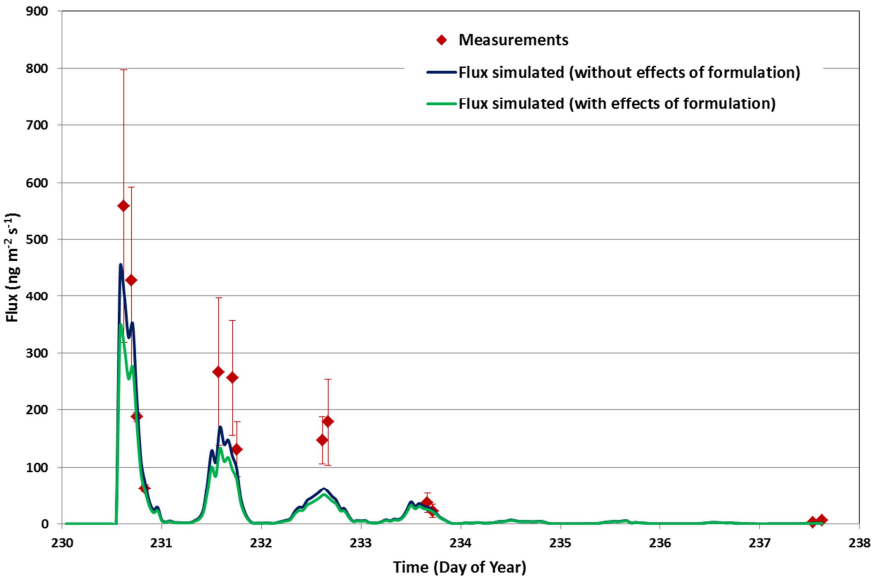
Figure 36: Comparison of measured and modeled flux volatilization in France as simulated without and with effects of formulation: (a) chlorothalonil, and (b) fenpropidin.

In the Netherlands, the global trend of chlorothalonil volatilization is well reproduced by the model, except for the first day after the application (Fig. 37.a). In fact, the model describes a maximum of volatilization fluxes few hours after the application (58.6 ng m^{-2} s^{-1} when neglecting the effects of formulation and 44.8 ng m^{-2} s^{-1} when taking them into account). However, the maximum of volatilization fluxes was detected in the field during the second day after the application (39.6 ng $m^{-2}s^{-1}$). However, error bars in Fig. 37.a show that it is difficult to conclude that simulations taking into account the effects of formulation give results closer to measurements or not due to the precision of the measurements, except, just after the application, when simulations taking into account the effects of formulation seems to be slightly closer to the measurements. The cumulated volatilization fluxes over seven days were estimated by the model to be 62 g ha^{-1} when neglecting the effects of formulation and 42.5 g ha^{-1} for volatilization fluxes when taking them into account.

The general tendency of the volatilization fluxes of parathion is well reproduced by the model (Fig. 37.b). Simulations neglecting the effects of formulation give results slightly closer to measurements. In fact, the peak of volatilization fluxes without taking into account the effects of formulation is estimated to be 451 ng m^{-2} s^{-1} compared to 558 ng $m^{-2}s^{-1}$ obtained by measurements. Nevertheless, a significant underestimation is noted for volatilization fluxes when taking the effects of formulation into account. This may be linked to an overestimation of the effects of formation for this compound. Again, the cumulated volatilization fluxes estimated by the model over seven days is much lower than that derived from measurements even without taking into account the effects of formulation (152.5 g ha^{-1} estimated by the model without taking into account the effects of formulation compared to 324 g ha^{-1} obtained by measurements).



(a)



(b)

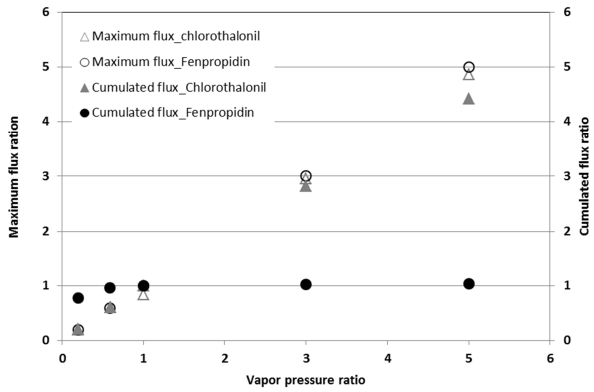
Figure 37: Comparison of measured and modeled flux volatilization in the Netherlands as simulated without and with effects of formulation: (a) chlorothalonil, and (b) parathion. The error bars represent the standard deviations based on the two measurement methods (AG and BR methods

2.4.2. Sensitivity analysis

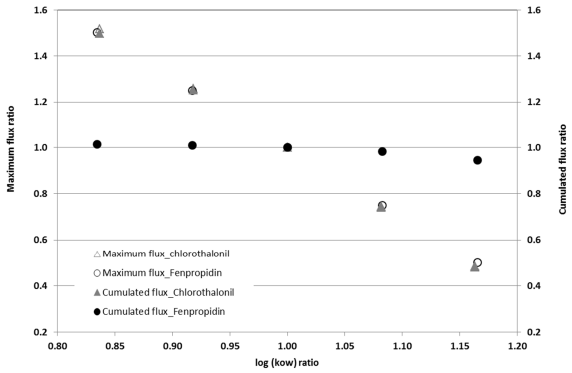
The model displays a significant sensitivity to vapor pressure. As shown in Fig. 38.a, the volatilization rate increases when the vapor pressure increases and vice versa. This seems a logical result as the pesticide concentration available for volatilization is calculated as a function of the vapor pressure using the general gas law (equation (IV.9)). For both compounds, the maximum flux varies linearly with the vapor pressure. However, concerning the cumulated flux the model highlights a large dependence on compounds. Indeed, the linear dependency with the vapor pressure was only observed for chlorothalonil. For fenpropidin, a plateau was reached. This is linked to the differentiated behavior of the two compounds. In fact, due to its higher vapor pressure, fenpropidin presents a fast dissipation just after the application and volatilization fluxes were quantifiable during less than one day after the application. However volatilization fluxes of chlorothalonil were quantifiable six days after the application. Hence, chlorothalonil, which has a stable volatilization rate during six days, is more sensitive to vapor pressure than fenpropidin.

Fig. 38.b shows that the log (k_{ow}) has a noticeable impact on volatilization rate. Indeed, volatilization rate decreases when log (k_{ow}) increases and vice versa. This can be explained by the fact that the amount of pesticide adsorbed on the cuticle surface ($Q_{surf.ads}$) is expressed as a function of log (k_{ow}) following the equation (IV.4). Higher log (k_{ow}) leads to greater pesticide amount adsorbed on the cuticle surface. The increase of $Q_{surf.ads}$ directly decreases the amount of pesticide non adsorbed on the cuticle surface (equation (IV.2)) which is available for volatilization. Again, significant differences were highlighted between the two compounds due to the fast dissipation of the fenpropidin in relation to its higher vapor pressure. For chlorothalonil, the maximum and cumulated fluxes vary linearly with log (k_{ow}). Concerning fenpropidin, this linear dependency was only observed for maximum fluxes. For cumulated fluxes a low sensitivity was noted.

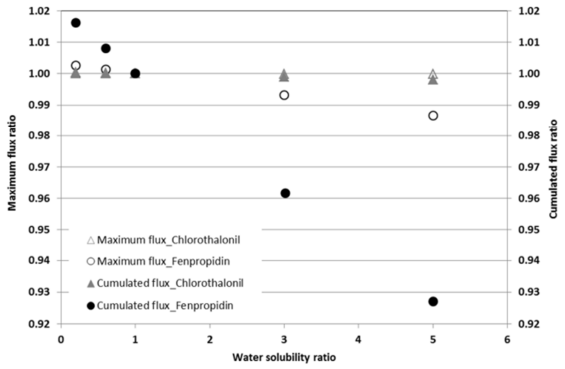
The water solubility has a low impact on volatilization rate, as shown in Fig. 38.c. Sensitivity to water solubility is mainly noticeable in the case of fenpropidin. In fact, multiplying the water solubility value for the reference scenario by a factor of 5 induces a decrease of almost 7 % and 1% in the cumulated flux and the maximum flux, respectively. This is linked to the fact that the rate constant of penetration (k_{pen}) is related to the water solubility according to a linear form (equation (IV.15)). In detail, the rate constant is higher as the water solubility is higher and vice versa. The increase of k_{pen} indirectly decreases the volatilization rate by decreasing the pesticide fraction available on the cuticle surface. For chlorothalonil, the water solubility has no significant impact on volatilization rates. This is due to the very low water solubility of chlorothalonil (0.81 mg L^{-1}) compared to the water solubility of fenpropidin (530 mg L^{-1}).



(a)



(b)



(c)

Figure 38: Sensitivity analysis on: (a) vapor pressure, (b) log (k_{ow}) and (c) water solubility. X-axis represents the ratio between the value of the selected parameter and its value for the reference scenario. Y-axis represents (on the left) the ratio between the maximum flux (ng $m^{-2}s^{-1}$) and its value for the reference scenario and (on the right) the ratio between the cumulated flux at the end of the simulation (g ha^{-1}) and its value for the reference scenario.

2.5.Discussion

The following general conclusions can be drawn: an overall good agreement was found between the simulated volatilization fluxes neglecting the effects of formulation and the experimental data for chlorothalonil and parathion. For these two compounds the effects of formulation seem to have played a minor role. As regards fenpropidin, the results revealed that the effects of formulation were significant. The behavior of these compounds is related to their differentiated mode of actions. As reported by de Ruiter (2003), the adjuvants -defined as a substance without significant pesticide properties but added to aid or modify the activity of a pesticide- can fulfill different functions in order to enhance the efficiency of a pesticide. Fenpropidin is a systemic product (Syngenta, 2013), it exerts it activity after penetration into the leaf tissue. Hence the formulation promoted its penetration into the leaf tissue. This result was observed by Stork et al. (1998) who studied the behavior of a systemic herbicide (clopyralid) sprayed on plants. They demonstrated that the leaf penetration process was a major process. Furthermore, both chlorothalonil and parathion are contact pesticides (Caux et al., 1996; Tomlin, 2003): the formulation must, therefore, promote their availability on the leaf surface.

The sensitivity analysis showed that the model behaved realistically with the tested ranges of variation of the selected parameters. As expected, vapor pressur is fond to be a key factor to govern volatilization losses. In addition, the rate of pesticide volatilization from plants is strongly influenced by the octanol/water partition coefficient because this parameter determines the pesticide amount available for volatilization.

2.5.1. Analysis of the parameterization reliability of leaf penetration coefficient (k_{pen})

A bibliographic review on k_{pen} values was performed in order to further analyze the reliability of the relation between k_{pen} and water solubility implemented in the model.

In the literature, data on the rate coefficient of pesticide penetration are scarce. In addition, the existing values of k_{pen} are mainly estimated indirectly on the basis of experimental results or adjusted to fit experimental findings. As proposed by Wolters et al. (2004), the k_{pen} values for formulated parathion and formulated fenpropimorph were estimated to be 0.5 d^{-1} and 2 d^{-1} respectively in the case of wheat. For formulated chlorothalonil, the average of the k_{pen} values was estimated to be 0.12 d^{-1} in the case of potatoes (Leistra and Van den Berg, 2007; Bruhn and Fry, 1982). The leaf penetration kinetic of haloxyfop-methyl applied on *Seteria Iutescens* and tridipane applied on *Seteria Faberi* was studied by McCall (1989). Direct measurements of k_{pen} were carried out at 30°C using environmental chambers. K_{pen} values of 25.68 d^{-1}, 0.19 d^{-1} and 9.84 d^{-1} were calculated for formulated tridiphane, pure haloxyfop-methyl and formulated haloxyfop-methyl respectively.

As shown in Fig. 39, direct measure of k_{pen} for pure haloxyfop-methyl is compatible with the linear relationship between k_{pen} and water solubility proposed by equation (IV.15). This confirms the reliability of this parameterization for pure compounds. It should also be noted that, k_{pen} value proposed in the literature for formulated chlorothalonil is close to the one determined according to the linear relationship for pure chlorothalonil. This is linked to the fact that the chlorothalonil is a nonsystemic foliar fungicide. Hence, the formulation has a minor effect on leaf penetration process. However, this was not observed for parathion which is also a contact compound. This discrepancy may be linked to an overestimation of the k_{pen} value for formulated parathion due to empirical estimation. As systemic compounds, a significant difference was noted between k_{pen} values for pure and formulated epoxiconazole, haloxyfop-methyl and fenpropidin (McCall, 1989; Lichiheb et al., submitted). According to the classification proposed by Leistra (2005), the penetration process occurs at a moderate rate for epoxiconazole and at a very fast rate for haloxyfop-methyl and fenpropidin.

These results show that the proposed parameterization make it possible to estimate leaf penetration coefficient for pure compounds and nonsystemic formulations. Nevertheless, account must be taken of the fact that in spite of formulation effects, the leaf penetration coefficient can vary to greater degree with the morphological characteristics of leaf surface (leaf pilosity and cuticle thickness) and the meteorological conditions (temperature). Indeed, the differentiated morphological characteristics of leaf surface for potatoes and wheat was discussed by Lichiheb et al. (2014). They demonstrated that the lower value of the k_{pen} for chlorothalonil applied on potato crop compared to the one in the case of wheat is linked to the dense cover of potato leaves with glandular hairs (Cutter, 1992).

McCall (1989) compared the leaf penetration coefficient of tridiphane obtained in an environmental chamber using plants grown in greenhouse and the one obtained in outdoor conditions. The leaf penetration coefficient was estimated to be lower in field conditions due to a thicker cuticle being present in outdoor-grown plants. In the same study, the leaf penetration coefficient of tridiphane applied on *Seteria Faberi* was measured at different temperatures. It was demonstrated that leaf penetration coefficient increases strongly with rising temperature.

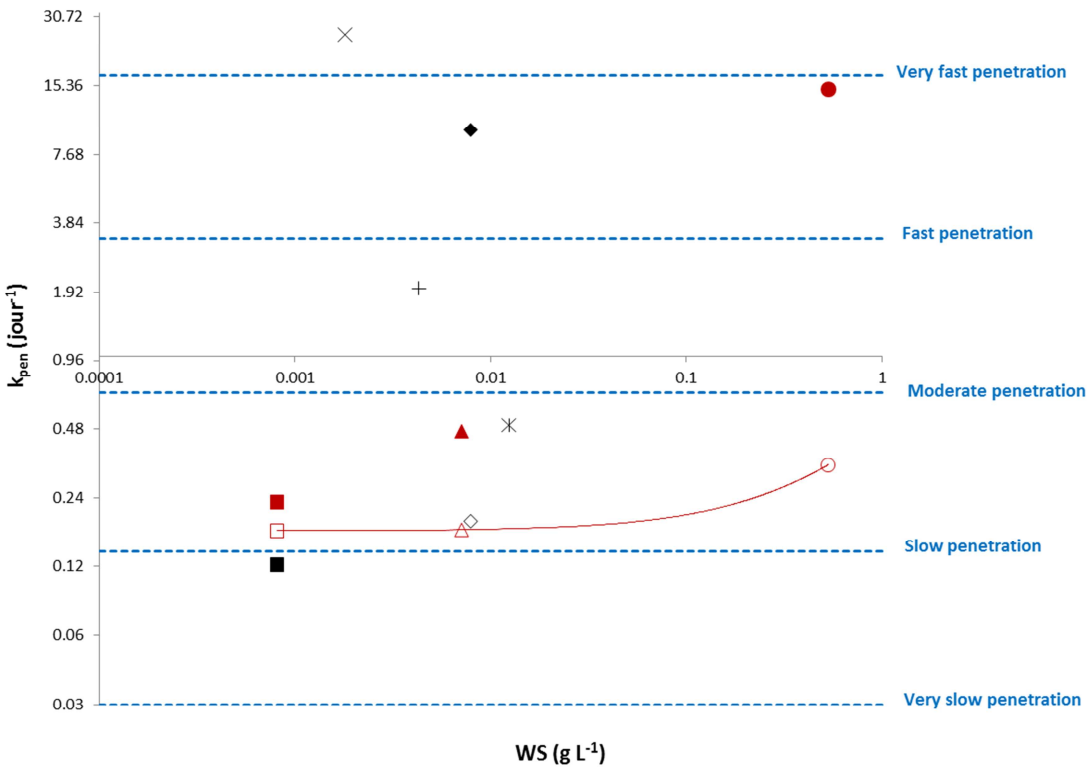


Figure 39: The dependence of the rate coefficient of penetration on water solubility: comparison between experimental data and existing values of k_{pen} in the literature. The solid red line corresponds to the linear relationship between k_{pen} and WS for pure compounds (equation (IV.15)). The horizontal dashed lines represent the five main classes of penetration rate of formulated compounds as proposed by Leistra (2005). (□) experimental value of k_{pen} for pure chlorothalonil, (■) experimental value of k_{pen} for formulated chlorothalonil, (▲) experimental value of k_{pen} for formulated epoxiconazole, (△) experimental value of k_{pen} for pure epoxiconazole, (○) experimental value of k_{pen} for pure fenpropidin, (●) experimental value of k_{pen} for formulated fenpropidin, (■) average value of k_{pen} for formulated chlorothalonil from the literature, (◇) value of kpen for pure haloxyfop-methyl from the literature, (◆) value of k_{pen} for formulated haloxyfop-methyl from the literature, (✳) average value of k_{pen} for formulated parathion from the literature, (+) value of k_{pen} for formulated fenpropimorph from the literature and (×) value of k_{pen} for formulated tridiphane from the literature. X-axis and Y-axis are shown in logarithmic scale.

2.5.2. Effect of the formulation

Experimental studies have shown that adjuvants promote substantially the penetration of pesticides into the leaves (Bentson, 1990; de Ruiter et al., 2004; Roggenbuck et al., 1993; Willis and McDowell, 1987). After the application of the pesticide on crops, adjuvants could have two roles. In fact, they may act as solvents of the active ingredients on the leaf surfaces and they can increase their mobility in addition to their solvent properties (Schönherr and Baur, 1994). Nevertheless, it was experimentally demonstrated that the formulation slightly reduces volatilization losses (McCall, 1989). This was experimentally observed using data collected under controlled conditions for chlorothalonil and epoxiconazole applied on wheat leaves (Lichiheb et al., submitted) and complementary experiments for fenpropidin using the same experimental protocol. We therefore integrate factors accounting for the effect of formulation on volatilization and on leaf penetration in order to take into account the effects of formulation. These factors were determined based on experimental data and allowed a better description of pesticide volatilization from plants. However measurements are needed to quantify these factors especially for systemic compounds for which the formulation has a considerable effect on leaf penetration.

2.5.3. Uncertainties of pesticide physicochemical properties

In the literature, the vapor pressure is found as the essential pesticide property in research on its volatility (Guth et al., 2004). It is however estimated with high uncertainty (Schwarzenbach et al., 1993). An inventory has been carried out on the calculation methods of vapor pressure (Leistra, 2011). It shows that these uncertainties may be linked to measurement difficulties of vapor pressure, especially when the values are low, and to estimation errors. They concluded that vapor pressure values should be selected with care, using all the information and methods available.

Marino (2006) collected values for different physicochemical properties of a wide range of organic chemicals from different sources. Indeed, a considerable variation in data sets was noted for vapor pressure, octanol water partition coefficient, water solubility and Henry’s law constant compared to the other physicochemical properties. These observations confirm that the uncertainty of these pesticide physicochemical properties could have a great potency to affect the estimation of pesticide volatilization from plants.

2.6.Conclusion and perspectives

In this paper, the improvement of the SURFATM-Pesticides model in order to simulate pesticide volatilization from plants in a more mechanistic way has been described, together with an empirical parameterization used to describe pesticide photodegradation on the leaf surface. A comparison with two datasets showed a good agreement between modeled and measured volatilization fluxes. This proves that in addition to the mechanistic resistive approach adopted in our model, the compartmental approach integrated in the model allowed a mechanistic description of dominant processes controlling the fate of pesticide after their application on plant surface. By integrating relationships between physicochemical properties of pesticides and key processes regulating pesticide transfer after their application on crops, model genericity has been improved for pure compounds. As regards commercial formulations, the effects of formulation must be taken into account. For contact products the formulation seems to play a minor role. Concerning systemic products the formulation has a considerable effect on the rate of the decline in volatilization fluxes. However, factors accounting for the effect of formulation are described empirically using experimental measurements. Sensitivity tests showed that the model displays a significant sensitivity to vapor pressure and octanol-water partition coefficient. In regard to the variability noted in the literature for these pesticide properties, the evaluation of these parameter values is recommended in order to lower uncertainty in estimates of pesticide volatilization fluxes from plants.

Even if further validation is desirable, our model can already be used to simulate volatilization fluxes of pure compounds and contact products. The recent version of SURFATM-Pesticides is a prospecting tool for key processes involved in the description of pesticide volatilization from plants. In addition, the way the model is built allows the use of experimental data with a clearer interpretation of pesticide behavior on/in plant leaves. Finally, if we are to model the overall pesticide volatilization at the field scale the contribution of soil volatilization needs to be analyzed and integrated.

Références

ANSES , 2013. AGRITOX-Base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques. Retrieved from http://www.dive.afssa.fr/agritox/index.php (accessed on 2 May 2013).

Baker, E.A., Hayes, A.L. and Butler, R.C., 1992. Physicochemical properties of agrochemicals: Their effects on foliar penetration. Pestic. Sci., 34: 167-182.

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

Bedos, C., Rousseau-Djabri, M.F., Loubet, B., Durand, B., Flura, D., Briand, O. and Barriuso, E., 2010. Fungicide Volatilization Measurements: Inverse Modeling, Role of Vapor Pressure, and State of Foliar Residue. Environ. Sci. Technol., 44: 2522-2528.

Bentson, K., 1990. Fate of Xenobiotics in Foliar Pesticide Deposits, in: Ware, G. (Ed.), Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Springer New York, pp. 125-161.

Breeze, V.G., Simmons, J.C. and Roberts, M.O., 1992. Evaporation and Uptake of the Herbicide 2,4- D-Butyl Applied to Barley Leaves. Pestic. Sci., 36: 101-107.

Briggs, G.G. and Bromilow, R.H., 1994. Influence of Physicochemical Properties on Uptake and Loss of Pesticides and Adjuvants from the Leaf Surface, in: Holloway, P.J., Rees, R.T., Stock, D. (Eds.), Interactions Between Adjuvants, Agrochemicals and Target Organisms. Springer Berlin Heidelberg, pp. 1-26.

Bruhn, J.A. and Fry, W.E., 1982. A mathematical model of the spatial and temporal dynamics of chlorothalonil residues on potato foliage. Phytopathology, 72: 1306-1312.

Caux, P.Y., Kent, R., Fan, G. and Stephenson, G., 1996. Environmental fate and effects of chlorothalonil: a Canadian perspective. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 26: 45-93.

Cutter, E., 1992. Structure and development of the potato plant, in: Harris, P. (Ed.), The Potato Crop. Springer Netherlands, pp. 65-161.

de Ruiter, d.H., Holterman, H.J., Kempenaar, C. and Zande, v.d.J.C., 2003. Influence of adjuvants and formulations on the emission of pesticides to the atmosphere : a literature study for the Dutch Research Programme Pesticides and the Environment (DWK) theme C-2. Plant Research International, Wageningen.

de Ruiter, H., Kempenaar, C. and Blom-Zandstra, M., 2004. Foliar absorption of crop protection agents: influence of cpa properties, formulation and plant species : a literature study for the Dutch research programme pesticides and the environment (DWK-359) theme B-2, Plant Research International, Wageningen.

Gauvrit, C. and Dufour, J., 1990. Effects of adjuvants on herbicidal action. I. Effects of a mixture of adjuvants on diclofop-methyl retention and penetration in wheat and ryegrass. Agronomie, 10 : 759-765.

Gouzy, A. and Farret, R., 2005. Détermination des Pesticides à Surveiller dans le Compartiment Aérien: Approche par Hiérarchisation, in: INERIS-DRC-MECO-CGR-143/2005-AGo (Ed.), Verneuil-en-Halatte, France,141p.

Grain, C.F., 1982. Vapor Pressure, in W.J.Lyman, W.F.Reehl and D.H. Rosenblatt. Handbook of chemical property estimation methods. Environmental behavior of organic compounds, chapter 14, McGraw-Hill, New York, pp. 1-20.

Guth, J.A., Reischmann, F.J., Allen, R., Arnold, D., Hassink, J., Leake, C.R., Skidmore, M.W. and Reeves, G.L., 2004. Volatilisation of crop protection chemicals from crop and soil surfaces under controlled conditions—prediction of volatile losses from physico-chemical properties. Chemosphere, 57: 871-887.

Hicks, B.B., Baldocchi, D.D., Meyers, T.P., Hosker, R.P. and Matt, D.R., 1987. A preliminary multiple resistance routine for driving fry deposition velocities from measured quantities. Water Air Soil Pollution, 36: 311-330.

Jeffree, C.E., 2007. The Fine Structure of the Plant Cuticle, Annual Plant Reviews Volume 23: Biology of the Plant Cuticle. Blackwell Publishing Ltd, pp. 11-125.

Kerler, F. and Schönherr, J., 1988. Accumulation of lipophilic chemicals in plant cuticles: Prediction from octanol/water partition coefficients. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 17: 1-6.

Kubiak, R., 2002. Experiments in a Volatilization Chamber under Simulated Outdoor Conditions: A Contribution to a Better Understanding of Field Dissipation Studies, Terrestrial Field Dissipation Studies. American Chemical Society, pp. 257-272.

Leistra, M., 2005. Estimating input data for computations on the volatilisation of pesticides from plant canopies and competing processes. Alterra, Wageningen.

Leistra, M. and van den Berg, F., 2007. Volatilization of Parathion and Chlorothalonil from a Potato Crop Simulated by the PEARL Model. Environ. Sci. Technol., 41: 2243-2248.

Leistra, M. and Wolters, A., 2004. Computations on the volatilisation of the fungicide fenpropimorph from plants in a wind tunnel. Water Air Soil Pollut., 157: 133-148.

Leistra, M., Wolters, A. and van den Berg, F., 2008. Volatilisation and competing processes computed for a pesticide applied to plants in a wind tunnel system. Pest Management Science, 64: 669-675.

Leistra, M., 2011. Methods for Estimating the Vapour Pressure of Organic Chemicals: Application to Five Pesticides. Report 2215. Alterra, Wageningen University and Research center, Wageningen, The Netherlands, p. 60.

Lichiheb, N., Personne, E., Bedos, C. and Barriuso, E., 2014. Adaptation of a resistive model to pesticide volatilization from plants at the field scale: Comparison with a dataset. Atmos. Environ., 83: 260-268.

Marino, D.J., 2006. Variability in Physical Constant Parameter Values from Standard Data Sources and the Implication of This Variability for Risk Analysis. Risk Analysis 26, 555-572.

McCall, P.J., 1989. Quantitative modelling of the effects of physical and chemical parameters on the foliar penetration of pesticides and its potential for predicting field behaviour. Aspects of applied biology / Association of Applied Biologists, 185-201.

McCall, P.J., Stafford, L.E., Zorner, P.S. and Gavit, P.D., 1986. Modeling the foliar behavior of atrazine with and without crop oil concentrate on giant foxtail and the effect of tridiphane on the model rate constants. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 34: 235-238.

Personne, E., Loubet, B., Herrmann, B., Mattsson, M., Schjoerring, J.K., Nemitz, E., Sutton, M.A. and Cellier, P., 2009. SURFATM-NH3: a model combining the surface energy balance and bi-directional exchanges of ammonia applied at the field scale. Biogeosciences, 6: 1371-1388.

Roggenbuck, F.C., Penner, D., Burow, R.F. and Thomas, B., 1993. Study of the enhancement of herbicide activity and rainfastness by an organosilicone adjuvant utilizing radiolabelled herbicide and adjuvant. Pestic. Sci., 37: 121-125.

Satchivi, N.M., Stoller, E.W., Wax, L.M. and Briskin, D.P., 2001. A Nonlinear Dynamic Simulation Model for Xenobiotic Transport and Whole Plant Allocation Following Foliar Application. III. Influence of Chemical Properties, Plant Characteristics, and Environmental Parameters on Xenobiotic Absorption and Translocation. Pest. Biochem. Physiol., 71: 77-87.

Scholtz M.T., Voldner E., Van Heyst B.J., McMillan A.C. and Pattey E., 2002a. A pesticide emission model (PEM) Part I: model development. Atmospheric Environment, 36: 5005-5013.

Scholtz M.T., Voldner E., Van Heyst B.J., McMillan A.C., Pattey E., 2002b. A pesticide emission model (PEM) Part II: model development. Atmospheric Environment 36, 5015-5024.

Schönherr, J. and Baur, P., 1994. Modelling penetration of plant cuticles by crop protection agents and effects of adjuvants on their rates of penetration. Pestic. Sci., 42: 185-208.

Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M. and Imboden, D.M., 1993. Environmental organic chemistry. Wiley. New York, 681 pp.

Smit, A.A.M.F.R., Van den Berg, F. and Leistra, M., 1997. Estimation method for the volatilization of pesticides from fallow soil. Agricultural Research Department, DLO Winand, Wageningen, The Netherlands, 94 pp.

Stork A., Ophoff H., Smelt J. and Führ F., 1998. Volatilization of clopyralid and terbuthylazine under field conditions: Comparison of field and wind-tunnel experiments, Z. Pflanzenk. Pflanzen. SH XVI: 745-755.

Syngenta (2013). Produits phytosanitaires. Retrieved from http://www3.syngenta.com/country/fr/fr/Pages/home.aspx (accessed on 7 May 2013).

Tomlin, C.D.S., 2003. The pesticide manual. A world compendium. 13th ed. British crop protection council, Omega Park, Alton, Hampshire, UK. 1344p.

Trapp, S. and Matthies, M., 1995. Generic One-Compartment Model for Uptake of Organic Chemicals by Foliar Vegetation. Environ. Sci. Technol., 29: 2333-2338.

Trapp, S., McFarlane, C. and Matthies, M., 1994. Model for uptake of xenobiotics into plants – validation with bromacil experiments. Environ. Toxicol. Chem., 13: 413-422.

Van den Berg, F., Bor, G., Smidt, R.A., Peppel-Groen, A.E.v.d., Smelt, J.H., Müller, T. and Maurer, T., 1995. Volatilization of parathion and chlorothalonil after spraying onto a potato crop. Wageningen, SC-DLO, 1995. Report 102, 59 pp.

Wang, C.J. and Liu, Z.Q., 2007. Foliar uptake of pesticides - Present status and future challenge. Pest. Biochem. Physiol., 87: 1-8.

Willis, G. and McDowell, L., 1987. Pesticide persistence on foliage, in: Ware, G. (Ed.), Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Springer New York, pp. 23-73.

Wolters, A., 2003. Pesticide volatilization from soil and plant surfaces: Measurements at different scales versus model predictions. Institute of chemistry and dynamics of the geosphere, Julich, Germany, p. 127.

Wolters, A., Leistra, M., Linnemann, V., Klein, M., Schaffer, A. and Vereecken, H., 2004. Pesticide volatilization from plants: improvement of the PEC model PELMO based on a boundary-layer concept. Environ Sci Technol, 38: 2885-2893.

Chapitre V : Discussion générale

Une proportion très importante des produits phytosanitaires utilisés en agriculture est appliquée en conditions de post-levée de la culture, ce qui permet de cibler davantage les applications des pesticides en fonction de l'état sanitaire des parcelles et, du point de vue environnemental, de réduire les risques directs de contamination des sols et les transferts éventuels vers les eaux. Ces applications foliaires de produits phytosanitaires sont particulièrement importantes pour les fongicides, appliqués pour le contrôle des maladies des cultures. L'efficacité phytosanitaire de ces produits est directement dépendante de l'interception des produits appliqués par les couverts, en relation avec la localisation des cibles plus ou moins spécifiques. Dans le cadre d'une évaluation intégré des risques environnementaux, il est nécessaire d'évaluer l'importance de tous les phénomènes de transferts des pesticides, y compris vers l'atmosphère. Dans les procédures d'évaluation des risques dans le cadre de l'homologation des pesticides, la caractérisation des émissions de pesticides à partir de la parcelle agricole traitée est un des chapitres les moins bien renseignés. Outre l'importance dans le cadre de l'homologation, la caractérisation des sources d'émission des pesticides est un point important pour la conception de plans de monitoring de l'environnement, tout particulièrement concernant la qualité de l'air.
Suite à l'analyse bibliographique des outils existants, tant d'un point de vue expérimental que de modélisation, pour réaliser cette évaluation des risques, l'objectif de ce travail de thèse a été de contribuer à l'élaboration d'un outil, sous forme d'un modèle mécaniste permettant la caractérisation des sources d'émission des pesticides. Malgré le fait que de nombreux pesticides soient appliqués sur couvert végétal, et que la volatilisation des pesticides depuis les plantes soit reconnue plus intense et plus rapide que la volatilisation depuis le sol, cette voie de transfert est à ce jour la moins bien renseignée. En effet, à travers la synthèse bibliographique, nous avons pu noter le manque de modèles décrivant cette voie de dissipation, le manque de jeux de données de validation et le manque de connaissances sur les processus ayant lieu à la surface des feuilles et qui sont en compétition avec la volatilisation.

Cette discussion générale est organisée autour de trois points, reprenant les principales contributions du travail de thèse. Tout d'abord, nous reviendrons sur l'approche mécaniste développée, sur les formalismes et les couplages proposés et sur l'intérêt de ce type d'approche par rapport aux possibilités de généralisation. Ce type d'approche mécaniste, et les formalismes associés, sont tributaires de l'accessibilité des paramètres décrivant les mécanismes, un deuxième point de discussion sera donc centré sur le paramétrage et sur l'acquisition de données nécessaires pour la description des mécanismes isolés ou couplés pris en compte dans les modèles ; nous présentons les principaux points de discussion liés à la réalisation des expérimentations en conditions contrôlées pour étudier les processus de pénétration foliaire et de photodégradation. Le troisième point concernera une discussion critique des limites et difficultés de ce type de développement pouvant compromettre le caractère générique des outils de modélisation. Nous discutons ainsi du problème lié aux incertitudes portant sur les propriétés physico-chimiques des pesticides et l'impact sur l'estimation des pertes par volatilisation, et sur l'importance de la prise en compte de l'effet de la formulation pour l'estimation des pertes par volatilisation depuis un couvert végétal.

1. Mécanismes impliqués dans la volatilisation des pesticides depuis un couvert végétal : couplages, formalismes et modélisation

Lors de notre analyse bibliographique nous avons identifié un nombre limité de modèles basés sur la prise en compte des mécanismes impliqués dans la volatilisation des pesticides. Le modèle SURFATM constitue une base de modélisation originale basée sur des approches résistives avec des couplages effectifs des mécanismes permettant une description fine des conditions micro-météorologiques du couvert, ainsi qu'un bilan de masse et d'énergie au niveau du couvert. Sur cette base de modélisation, le modèle développé SURFATM-Pesticides est à notre connaissance le seul modèle intégrant trois points clés permettant une description mécaniste du processus de volatilisation des pesticides depuis les plantes : (i) une description des transferts turbulent et laminaire des pesticides à l'intérieur du couvert en utilisant le concept du transfert résistif, (ii) une intégration d'un modèle de bilan d'énergie qui permet de simuler la température de surface des feuilles pour laquelle la volatilisation est fortement sensible mais aussi de confirmer la fiabilité du schéma résistif, et (iii) une description des processus en compétition avec la volatilisation à la surface des feuilles qui permet de quantifier la fraction de pesticide disponible à la volatilisation. Bien que le modèle canadien PEM (Scholtz et al., 2002a,b) combine ces trois points, le processus de pénétration foliaire a été simplifié dans ce modèle puisqu'il considère seulement la phase de diffusion à travers la cuticule et néglige la pénétration des pesticides à l'intérieur du tissu foliaire. De plus, ce modèle n'a pas été testé sur un jeu de donnée comprenant des mesures de flux de volatilisation depuis les plantes. A ces arguments s'ajoute le fait que le code source du modèle PEM n'est pas en libre accès.

Les approches mécanistes ont un caractère générique intrinsèque. L'introduction d'un certain raffinement dans la description du comportement physico-chimique des pesticides au niveau de la feuille, avec la formalisation des phénomènes d'adsorption et de diffusion cuticulaire constitue une amélioration par rapport aux autres modèles existants. En effet, l'approche de compartimentation de la surface foliaire a permis une description affinée des processus qui contrôlent la distribution des pesticides sur et dans la feuille et par conséquent la quantification de la fraction disponible à la volatilisation. Au vue de la multitude des pesticides utilisés en agriculture ainsi que la différence de leurs propriétés physico-chimiques, la paramétrisation proposée quant à la description de la pénétration foliaire en fonction des caractéristiques physico-chimiques des pesticides a permis d'améliorer la généricité du modèle. Bien que cette paramétrisation ne soit pas directement applicable pour les produits formulés, cette dernière présente une première étape vers une description générique du processus de pénétration foliaire des pesticides.

Les résultats ainsi obtenus dans le cadre de ce travail dépendent des hypothèses qui ont été émises pour sa construction. La comparaison entre les sorties du modèle et les résultats expérimentaux recueillis à partir de deux jeux de données acquis sur deux sites différents est satisfaisante ce qui nous conforte dans la pertinence des hypothèses choisies. La plupart de ces hypothèses sont basées sur les données acquises à partir des expérimentions effectuées et sont

appuyées par les résultats de la littérature. Cependant, en raison du manque de jeux de données, le modèle a été testé pour un nombre limité de pesticides et de couverts végétaux. Par conséquent pour d'autres pesticides ou d'autres couverts végétaux, certaines hypothèses pourraient être remises en question. Par exemple, en ce qui concerne le rôle de la cuticule, nous avons fait l'hypothèse dans le chapitre 3, que sa capacité de stockage était négligeable puisque la fraction de pesticide ayant pénétré à l'intérieur de la cuticule était non significative. D'après Riederer et Friedmann (2007) le processus de pénétration des pesticides à l'intérieur de la cuticule dépend principalement de la cuticule et du caractère lipophile des molécules. Par conséquent, la capacité de stockage de la cuticule peut devenir non négligeable pour des pesticides fortement lipophiles et pour des cuticules assez épaisses. Il est donc important de préciser que, d'après Briggs et Bromilow (1994), les pesticides que nous avons choisis présentent une lipophilicité moyenne. En outre, la cuticule du blé présente une épaisseur moyenne de 0.8 µm (Koch et al., 2006) alors que l'épaisseur de la cuticule foliaire peut varier de 0.5 à 15 µm (Scalla, 1991). Ensuite, afin de déterminer des relations génériques entre les processus qui contrôlent la distribution des pesticides sur et dans la feuille et les propriétés physico-chimiques des pesticides, deux hypothèses ont été émises : (i) l'adsorption des pesticides par la cuticule est liée à leur caractère lipophile décrit par le coefficient de partage octanol/eau, et (ii) la pénétration des pesticides à l'intérieur du tissu foliaire est liée à leur solubilité dans l'eau. Bien que ces hypothèses soient émises en se basant sur la littérature (Briggs et Bromilow, 1994; Riederer et Friedmann, 2007; Wang et Liu, 2007) et soient validées par les résultats expérimentaux obtenus, leur validation pour d'autres pesticides et d'autres couverts végétaux reste tout de même nécessaire.

2. Paramètres décrivant les mécanismes impliqués dans la volatilisation des pesticides : approche et accessibilité expérimentale

Le caractère opérationnel des modèles mécanistes est très dépendant de la capacité à accéder aux valeurs des paramètres des formalismes correspondants. Cela nécessite le développement de dispositifs expérimentaux plus ou moins simplifiés permettant d'isoler un mécanisme donné pour étudier les facteurs influents, ainsi que des mécanismes couplés en fonction des conditions expérimentales bien connues. Le dispositif expérimental mis en place afin d'étudier le comportement de fongicides sur et dans les feuilles de blé a permis d'étudier la contribution relative du processus de pénétration foliaire au cours de la volatilisation des fongicides depuis la surface foliaire. L'adaptation du dispositif pour l'utilisation des produits radio-marqués (^{14}C) permet d'accéder à des informations plus précises, ainsi qu'à la quantification de certains mécanismes non accessibles par les techniques analytiques classiques (ex. « résidus liés »). L'hypothèse de travail proposée portant sur un protocole d'extraction des feuilles s'est avérée pertinente. Cette dernière a permis une interprétation opérationnelle du processus de pénétration des pesticides dans les différents compartiments de la feuille de blé. A notre connaissance, une seule expérimentation dans la littérature a proposé un protocole d'extraction de pesticides depuis les feuilles en utilisant des solvants de polarité décroissante afin de distinguer les fractions de pesticide dans les différents compartiments de la feuille (Wolters, 2003), la majorité des études

expérimentales proposant des protocoles d'extraction simplifiés reposant sur l'utilisation d'un seul solvant d'extraction (Bedos et al., 2010 ; Leistra et al, 2005 ; van den Berg et al., 1995). Par conséquent, les données recueillies à partir de ces expérimentations ne permettent pas une description affinée du processus de pénétration foliaire.

Les mesures des résidus non extractibles (résidus liés) des pesticides étudiés ont permis de calculer leurs coefficients de pénétration foliaire (k_{pen}) selon une cinétique de premier ordre. Ces coefficients sont des données d'entrée du modèle du devenir des pesticides après leur application à la surface des feuilles. Dans la littérature, les données concernant k_{pen} sont rares. En outre, les valeurs existantes sont principalement estimées à partir des résultats disponibles dans la littérature ou ajustées afin de représenter au mieux des résultats expérimentaux. En outre, ce coefficient dépend de nombreux facteurs qu'il convient de déterminer. Ainsi, McCall (1989) a étudié l'effet de la température sur le processus de pénétration foliaire du tridiphane appliqués sur *Seteria Iutescens*. Les résultats ont montré un fort accroissement du coefficient de pénétration avec l'augmentation de la température. En effet une augmentation de la température de 12 à 30°C induit une augmentation du k_{pen} de 3.55 à 25.68 j^{-1}. Dans la même étude, la pénétration foliaire du tridiphane a été mesurée pour des plantes de *Seteria Iutescens* cultivées au champ et sous serre. Il a été montré que le k_{pen} obtenu en utilisant des plantes cultivées en plein champ est plus faible que celui obtenu en utilisant des plantes cultivées sous serre. Ce résultat a été expliqué par la présence d'une cuticule plus épaisse pour les plantes cultivées en conditions naturelles. La comparaison entre le coefficient de pénétration du chlorothalonil mesuré dans le cadre des expérimentations que nous avons effectuées en utilisant des feuilles de blé et celui estimé pour la même molécule dans le cas de la pomme de terre (Leistra et van den Berg, 2007) nous a permis de démontrer que le coefficient de pénétration du chlorothalonil estimé dans le cas de la pomme de terre est plus faible que celui qui a été mesuré dans le cas du blé. Ce résultat pourrait être lié à la différence des caractéristiques morphologiques des feuilles des deux cultures en question. En effet, les feuilles de pomme de terre sont densément recouvertes de poils (appelés trichomes) (Cutter, 1992), alors que les feuilles de blé possèdent peu de trichomes (Mansing, 2010). Ces trichomes confèrent une rugosité à la cuticule et jouent un rôle important dans la mouillabilité des surfaces foliaires, affectant en conséquence la pénétration foliaire des pesticides (Xu et al., 2011). Ainsi, ces résultats montrent que le coefficient de pénétration peut varier considérablement en fonction de la température, des caractéristiques morphologiques des feuilles et de l'épaisseur de la cuticule. Il est donc important de prendre en considération ces facteurs avant d'intégrer ces coefficients dans les modèles de simulation du devenir des pesticides dans l'environnement après leur application à la surface des feuilles.

Concernant la détermination de la contribution relative du processus de photodégradation parmi l'ensemble des phénomènes de dissipation, très peu de données sont disponibles dans la littérature. Les données existantes correspondent surtout à la caractérisation de la photodégradation en solution aqueuse, les études depuis le couvert végétal étant assez récentes. La photodégradation des pesticides à l'état adsorbé pose des problèmes expérimentaux, dont un

est la grande hétérogénéité des surfaces à considérer (sols, végétaux) et les difficultés de standardisation des méthodes. Nous avons effectué des expérimentations en conditions contrôlées en utilisant des cires de paraffine pour représenter la cuticule des feuilles. Même si la composition des cires de paraffine est différente de celle de la cuticule des feuilles de blé, il a été déterminé expérimentalement que les films de cire de paraffine sont représentatifs de la surface foliaire (Lavieille, 2008). En effet les études sur cire semblent être un bon compromis entre faisabilité et représentativité en raison de la complexité de la composition chimique des cires épicuticulaire des feuilles et de leur interaction avec les pesticides. Bien que le processus de photodegradation se soit révélé négligeable dans les conditions expérimentales et les fongicides choisis, nous avons pu identifier à partir des résultats acquis des facteurs qui peuvent influencer considérablement l'estimation de ce processus. En effet, il a été démontré que la technique d'application du produit à la surface des cires peut avoir un effet sur sa photolyse. Trivella et Richard (2014) ont étudié l'impact du volume de la goutte sur le processus de photogédradation. Ils ont démontré que la photolyse de la sulcotrione appliquée sous forme d'un film de 3 mL sur la cire de carnauba est plus rapide que celle appliquée sous forme de 25 gouttes de 10 µL. Ce résultat s'explique par le fait que plus le volume de la goutte est important plus les particules sont exposées aux radiations UV. Ce paramètre conditionne donc en partie l'étalement du produit sur une surface donnée (Shen et al., 2010) et par conséquent, sa photodégradation. Il a également été démontré que plus la concentration en matière active dans la solution appliquée est élevée, plus la photodégradation est rapide jusqu'à un certain seuil au-delà duquel la photodégradation est quasiment nulle. Trivella et Richard (2014) ont démontré que la vitesse de photodégradation de la sulcotrione formulée est multipliée par un facteur 6 en passant d'une concentration de 8 à 109 mg L^{-1}. Cependant, à une concentration de 1.5 g L^{-1} cette vitesse est quasiment nulle. Le ralentissement de la photodégradation pourrait s'expliquer par le fait qu'en présence d'une solution à forte concentration, les radiations UV ne peuvent atteindre que les molécules placées à la surface des gouttes alors que celles placées en profondeur sont protégées contre ces radiations.
Par ailleurs, la réalisation de ces expérimentations nous a permis de nous rendre compte de la contrainte technique liée à la difficulté de mesurer la photodégradation pour les molécules volatils. En effet le suivi du processus de photodégradation de la fenpropidine était assez délicat à cause de fortes pertes par volatilisation de ce produit au cours de l'irradiation.

3. Généricité des approches de modélisation de la volatilisation des pesticides depuis le couvert végétal : difficultés, limites et verrous.

Dans cette étude nous nous sommes basés sur trois bases de données (Agritox, The Pesticides Manual (2003) et Gouzy et Farret (2005)) pour sélectionner les grandeurs physico-chimiques des pesticides étudiés. Ces bases de données sont constituées d'un grand nombre de substances et sont jugées parmi les bases de données les plus fiables. Quatre variables physico-chimiques liées aux pesticides ont été utilisées comme données d'entrée dans le modèle, à savoir la masse molaire, la pression de vapeur, le coefficient de partage octanol/eau et la solubilité dans l'eau. L'analyse de sensibilité du modèle a montré une forte dépendance des flux de volatilisation à la

pression de vapeur et au coefficient de partage octanol/eau. D'après Schwarzenbach et al. (1992), ces deux propriétés physico-chimiques peuvent varier de plusieurs ordres de grandeurs. Selon Calvet et al. (2005), la gamme de valeur de la pression de vapeur des pesticides existants peut varier d'environ douze ordres de grandeurs alors que le coefficient de partage octanol/eau possède des valeurs qui s'étendent sur un domaine d'une dizaine d'ordre de grandeurs. Une incertitude considérable de ces grandeurs physico-chimiques a été signalée dans la littérature. Marino (2006) a collecté des valeurs de propriétés physico-chimiques d'une large gamme de composés chimiques organiques à partir de différentes sources. Il a montré que la pression de vapeur d'un composé donné peut varier d'un facteur cinq alors que le coefficient de partage octanol/eau peut varier d'un facteur trois. Cette variabilité peut s'expliquer par le fait que souvent l'origine des données disponibles dans les bases de données n'est pas spécifiée (données mesurées, estimées ou extrapolées). En outre la sous-estimation des difficultés de mesure de la pression de vapeur, surtout pour les faibles valeurs de pression de vapeur, pourrait expliquer l'incohérence entre les sources d'information.

Par conséquent au vue de l'importance de ces variables physico-chimiques dans l'estimation des pertes de pesticides par volatilisation, il faudrait examiner en détail les grandeurs physico-chimiques des pesticides qui sont disponibles dans la littérature. Ceci en priorisant les données recueillies à partir de mesures réelles et en cherchant préférentiellement au sein des bases de données les plus fiables.

En pratique, une matière active n'est jamais utilisée seule. Elle est accompagnée d'additifs de la formulation qui permettent son application au champ et favorisent son efficacité. Afin d'étudier l'effet de la formulation, les résultats expérimentaux portant sur la fenpropidine et l'epoxiconazole purs et formulés ont été comparés. Les deux formulations testées sont de type concentré émulsionnable (CE). Comme discuté dans le chapitre 3, la formulation diminue faiblement la volatilisation. Ce résultat est en accord avec les observations de Leistra (2005) qui indique que pour les formulations commerciales les plus communément utilisées (tel que CE), la formulation a peu d'effet sur la volatilisation. Des formulations spéciales doivent donc être développées afin de réduire considérablement la volatilisation, tout en maintenant l'efficacité du produit. En revanche, la formulation a un effet fort sur la pénétration foliaire (Bentson, 1990 ; de Ruiter et al., 2003 ; Roggenbuck et al., 1993 ; Willis et McDowell, 1987). Ceci peut être lié à l'influence des adjuvants de la formulation sur l'étalement du produit à la surface foliaire. En effet ces adjuvants améliorent l'étalement du pesticide à la surface foliaire ce qui favorise par conséquent sa pénétration. Par ailleurs, l'effet de la formulation sur la pénétration foliaire est étroitement lié au mode d'action du produit (de Ruiter et al., 2004; Schönherr and Baur, 1994). Dans le cas des produits systémiques, les additifs de la formulation favorisent davantage la pénétration du produit pour accroitre son efficacité. En outre, le type de formulation peut aussi avoir un effet sur la pénétration foliaire. Il a été démontré que les concentrés émulsifiables permettent une meilleure pénétration des molécules liposolubles que les poudres mouillables ou les suspensions concentrées (Scalla, 1991). Ceci est lié au fait que pour les concentrés

émulsifiables, la matière active est dissoute dans un solvant organique non miscible à l'eau, ce dernier assure la dispersion des molécules, ce qui favorise par conséquent leur pénétration à l'intérieur de la cuticule. Il est évident que la formulation a un effet considérable sur la disponibilité du produit à la surface des feuilles, et par conséquent sa disponibilité pour la volatilisation. Mis à part l'incertitude intrinsèque des propriétés physico-chimiques des pesticides décrite plus haut, la modification du comportement de la matière active et de ces propriétés physico-chimiques en présence des additifs de la formulation (Leistra, 2005), mal connus à cause de leur caractère confidentiel, rend l'étude du devenir des produits formulés plus complexe.

Dans cette étude nous avons pris en compte l'effet de la formulation commerciale dans la description de la volatilisation depuis les plantes en intégrant des facteurs empiriques estimés à partir des résultats expérimentaux obtenus. Deux types de facteurs ont été identifiés : (i) des facteurs représentant l'effet de la formulation sur la volatilisation et qui permettent de réduire faiblement cette dernière aussi bien pour les produits de contact que les produits systémiques, et (ii) des facteurs représentant l'effet de la formulation sur la pénétration foliaire et qui permettent de favoriser ce processus et plus particulièrement dans le cas des produits systémiques. L'intégration de ces facteurs s'est montré nécessaire pour reproduire les flux de volatilisation du produit systémique testé (fenpropidine). En revanche, dans le cas des produits de contacts (chlorothalonil, parathion) l'effet de la formulation ne s'est pas avéré très significatif.

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse visait à proposer un modèle mécaniste de volatilisation des pesticides depuis les plantes. L'analyse bibliographique a montré que la problématique générale de cette étude s'inscrit dans l'évaluation de la persistance des produits à la surface foliaire et par conséquent leur disponibilité à la volatilisation depuis le couvert végétal. Pour cela, nous avons cherché à évaluer et à comprendre les processus en compétition avec la volatilisation à la surface de la feuille, notamment la pénétration foliaire et la photodégradation, afin de pouvoir déterminer la fraction de pesticide réellement disponible à la volatilisation. Pour atteindre les objectifs visés, ce travail de thèse s'est fondé sur une démarche couplée entre des expérimentations en conditions contrôlées et une modélisation intégrative des processus.

Les systèmes expérimentaux disponibles actuellement ne permettent pas d'étudier d'une manière simultanée les processus de volatilisation, de pénétration foliaire et de photodégradation. Pour pallier à ce problème, nous avons effectué deux séries d'expérimentations en conditions contrôlées : (i) une étude simultanée des processus de volatilisation et de pénétration foliaire grâce au développement d'un système de chambre de volatilisation de petite dimension inspirée de systèmes déjà existants, appliqué à l'étude du comportement de trois fongicides appliqués sur des feuilles de blé, le chlorothalonil, l'epoxiconazole et la fenpropidine, et (ii) l'étude du processus de photodégradation dans des systèmes expérimentaux existants (Suntest).

L'originalité de ce travail expérimental repose sur la description affinée du processus de pénétration foliaire grâce au protocole d'extraction des feuilles mis en place. Ce protocole expérimental a permis de distinguer quatre fractions différentes de pesticides selon leur distribution sur et dans la feuille (la fraction de pesticide non-adsorbée à la surface de la cuticule, la fraction de pesticide adsorbée à la surface de la cuticule, la fraction de pesticide ayant pénétrée à l'intérieur de la cuticule et la fraction de pesticide ayant pénétrée à l'intérieur du tissu foliaire). Une relation entre la fraction de pesticide adsorbée à la surface de la cuticule et le logarithme décimal du coefficient de partage octanol/eau des molécules a été identifiée à partir des résultats expérimentaux. Cette relation permet de relier une propriété physico-chimique, intrinsèque aux pesticides, et le comportement du pesticide vis-à-vis des interactions physico-chimiques avec les surfaces végétales, permettant ainsi d'alimenter le caractère générique du modèle numérique. Par ailleurs, des coefficients de pénétration foliaire indispensables à la modélisation du devenir des pesticides après leur application à la surface des feuilles ont ainsi pu être estimés en se basant sur les mesures de la fraction de pesticide ayant pénétrée à l'intérieur du tissu foliaire. Une paramétrisation de ces coefficients en fonction de la solubilité dans l'eau des molécules a été également identifiée.

En revanche, à travers la réalisation de ces expérimentations, nous avons pu nous rendre compte des limites de ce système de mesure. D'une part, pour des raisons de praticité et pour bien quantifier la fraction de pesticide appliquée à la surface des feuilles, nous avons choisi de travailler avec des feuilles coupées. Cependant, l'utilisation de feuilles coupées pourrait avoir un effet sur le processus de pénétration foliaire puisque ces feuilles ne sont plus liées au système

vasculaire de la plante. Nous avons donc limité la durée des expérimentations à 24 h en raison du desséchement rapide des feuilles. D'autre part, nous avons mis en évidence la grande sensibilité expérimentale des phénomènes étudiés à la température, en particulier de la pénétration foliaire du pesticide, ce qui nécessite un contrôle minutieux des conditions d'expérimentation. Concernant l'étude du processus de photodégradation, ce dernier s'est avéré négligeable dans les conditions expérimentales et pour les fongicides choisis (chlorothalonil et fenpropidine) dans le cadre d'expérimentations effectuées sur des films de cire.

Concernant la modélisation, le choix du modèle s'est porté sur SURFATM car il adopte des approches mécanistes pour décrire les échanges d'énergie, d'eau et de polluants entre le sol, la végétation, et l'atmosphère à l'échelle de la parcelle. Dans le cadre de cette thèse, trois voies d'amélioration ont été intégrées dans la première version du modèle SURFATM-Pesticides en se basant sur les résultats expérimentaux obtenus :

- Une description de la répartition des pesticides dans différents compartiments de la feuille (la surface de la cuticule, la cuticule et le tissu foliaire). Cette approche de compartimentation est nouvelle et s'intègre dans une démarche plus mécaniste pour décrire le devenir des pesticides après leur application à la surface des feuilles.

- Une mise en relation entre les propriétés physico-chimiques des matières actives et les processus qui contrôlent leur distribution sur et dans la feuille a permis d'améliorer la généricité du modèle. Cette généricité a permis de reproduire les flux de volatilisation des produits de contact (chlorothalonil) sans calage du modèle.

- Une intégration de facteurs empiriques représentant l'effet de la formulation est nécessaire pour avoir des simulations plus satisfaisantes des flux de volatilisation dans les cas des produits systémiques (fenpropidine). Bien que cette approche soit empirique, elle présente une première étape vers la prise en compte de l'effet de la formulation dans la description du processus de volatilisation depuis les plantes.

Ainsi ce travail de thèse nous a permis de développer un modèle de volatilisation des pesticides depuis les plantes qui s'est avéré relativement exclusif en comparaison avec les modèles existants dans la littérature. SURFATM-Pesticides intègre des approches permettant une relative généralisation de la modélisation à différents pesticides (trois pesticides ont été testés) et dans différentes conditions pédoclimatiques (deux jeux données ont été utilisés). Des résultats satisfaisants ont été obtenus en ce qui concerne l'évolution temporelle et l'ordre de grandeurs des flux de volatilisation. De plus, le bilan d'énergie est bien reproduit avec des simulations très satisfaisantes de la température de surface des feuilles, ce qui confirme la fiabilité du schéma résistif utilisé. Par ailleurs, nous avons pu confirmer la forte dépendance du processus de volatilisation des pesticides depuis les plantes: (i) aux conditions météorologiques et tout particulièrement la température, (ii) aux processus compétitifs notamment la pénétration foliaire, et (iii) aux grandeurs physico-chimiques des pesticides et principalement la pression de vapeur et

le coefficient de partage octanol/eau. L'incertitude existante sur ces grandeurs physico-chimiques va directement se refléter sur la qualité de la prédiction des flux de volatilisation par le modèle. Leur dépendance avec la température est aussi très importante à considérer, ce qui est bien apparu lors de la comparaison avec le modèle PEARL.

Même si ce modèle intègre différents concepts mécanistes, sa validation avec d'autres jeux de données (autres composés, autres formulations, autres conditions pédo-climatiques, autres cultures) reste tout de même nécessaire. Par ailleurs, le modèle SURFATM-Pesticides ne décrit pas actuellement le processus de lessivage des pesticides par les eaux de pluie. Ce processus peut avoir une contribution considérable dans l'évaluation de la persistance des pesticides à la surface des feuilles surtout dans le cas d'un événement pluvieux intense après l'application. De plus le modèle n'intègre pas de module d'interception des pesticides à la surface des feuilles. Les jeux de données utilisés incluaient les données expérimentales de résidus de pesticides à la surface des feuilles juste après l'application. En absence de ces données, une estimation serait nécessaire ou un couplage avec un modèle d'interception. En outre la paramétrisation empirique du processus de photodégradation, suite à l'absence de résultats expérimentaux permettant une description plus mécaniste de ce processus, présente une autre limite du modèle.

Ce travail ouvre sur des perspectives multiples. D'une part, on peut identifier des perspectives d'ordre scientifique qui visent à perfectionner les méthodes de mesure des processus compétitifs pour mieux les décrire et qui permettent également l'amélioration du modèle SURFATM-Pesticides. D'autre part, ce travail soulève des perspectives au niveau de la proposition d'outils (modèles) pour la gestion environnementale ou l'aide à la décision afin de proposer des outils pour estimer des facteurs d'émission des parcelles agricoles (ou des pratiques agronomiques) et pour diminuer les pertes par volatilisation depuis un couvert végétal.

Du point de vue de la modélisation, des perspectives sont envisagées tant pour l'amélioration des formalismes déjà inclus dans le modèle (effet de la température, prise en compte de la formulation, description de la photodégradation) comme pour l'incorporation de processus pour l'instant négligés (le lessivage du pesticide retenu sur les feuilles, par exemple). Concernant la prise en compte de la formulation, il est envisagé de proposer une typologie des effets des différents types de formulation sur la pénétration foliaire et la volatilisation. Cette typologie nous permettrait d'avoir une gamme de facteurs représentant l'effet de la formulation sur la pénétration foliaire et la volatilisation en fonction du mode d'action de la matière active (produit de contact ou systémique) et du type de formulation (formulation en concentré soluble, concentré émulsionnable ou en poudre mouillable). Ces facteurs seront par la suite intégrés dans le modèle de volatilisation pour prendre en compte l'effet de la formulation. L'incorporation du lessivage dans le modèle se fera en s'inspirant par exemple de la paramétrisation développée dans le modèle PEM. Cette paramétrisation se base sur le calcul d'un coefficient de transfert de film d'eau à la surface foliaire en fonction de l'épaisseur du film d'eau à la surface foliaire et du coefficient de diffusion du pesticide dans l'eau.

Toutes les améliorations du modèle sont tributaires de la capacité à accéder expérimentalement à des données réalistes tant sur les valeurs des paramètres inclus dans les différents formalismes que sur des jeux de données permettant la validation. Dans ce sens, il nous semble intéressant d'effectuer des mesures simultanées de volatilisation et de pénétration foliaire en utilisant des plantes entières. L'idée serait de concevoir un système de chambre de volatilisation de plus petite dimension entourant des feuilles de plantes en pot tout en contrôlant la température. Ce système permettrait d'étudier plus rigoureusement le processus de pénétration foliaire tout en quantifiant avec précision la fraction de pesticide appliquée à la surface foliaire. Une autre piste intéressante serait d'effectuer ces mesures à différentes températures afin de déduire une relation entre le processus de pénétration et la température. Concernant la mesure des pertes par photodégradation, il serait intéressant de refaire des mesures sur des films de cire en utilisant des pesticides photosensibles, tout en testant différents niveaux de concentrations et différentes techniques d'application du produit à la surface des cires pour mieux décrire ce processus. Cependant, la mesure de la photodégradation des composés volatils reste un défi.

Dans l'optique de fournir un outil servant à la gestion et à l'aide à la décision, la caractérisation des émissions des pesticides grâce au modèle proposé mériterait d'être couplée à d'autres outils et modèles. Différents niveaux de couplage ont été identifiés :

- Un couplage avec un module d'interception des pesticides par le couvert, qui permettrait, en absence de mesures des résidus de pesticides à la surface des feuilles juste après l'application, de calculer la quantité de pesticide interceptée par le couvert.

- L'approche de répartition des pesticides dans les différents compartiments de la feuille décrite dans le modèle SURFATM-Pesticides peut permettre d'affiner des modèles d'évaluation de l'efficacité des pesticides intégrant les interactions plante/pesticide/pathogène (par exemple dans le modèle Septo3D-fongi), tout en ayant conscience du fait que notre approche néglige pour l'instant le processus de transfert/transformation des pesticides à l'intérieur de la plante. Cette piste peut être proposée comme une première étape vers une meilleure estimation de l'efficacité des produits appliqués à la surface des feuilles.

- Pour aller vers la proposition d'un outil intégré de caractérisation des sources d'émission des pesticides au niveau de la parcelle agricole, une étape importante sera l'intégration dans le modèle de la contribution de la volatilisation depuis le sol afin d'estimer la volatilisation totale des pesticides à l'échelle de la parcelle. Une démarche est en cours dans notre équipe de recherche pour coupler SURFATM-Pesticide et Volt'Air-Pesticides, ce qui nous permettra d'étudier d'une manière mécaniste la contribution de la volatilisation depuis le sol et depuis le couvert végétal.
- A plus long terme, SURFATM-Pesticides pourrait devenir un module d'émission de pesticides à l'échelle parcellaire pouvant être intégré à des modèles de chimie / transport,

tel que le modèle CHIMERE. Cette piste est particulièrement intéressante car elle pourrait permettre de fournir un outil pour l'établissement des cartographies des émissions des pesticides à l'échelle de la région et ainsi proposer un zonage des risques d'exposition de la population aux pesticides. Dans ce cadre, la dynamique et l'intensité des flux simulés par le modèle SURFATM-Pesticides permettent de fournir des informations sur les sources de contamination de l'atmosphère par les pesticides appliqués sur grandes cultures à l'échelle de la parcelle. Ces informations, associées aux calculs de dégradation atmosphérique, dépôts humides et secs, seraient d'une grande utilité pour prédire la concentration dans l'air des composés chimiques par les modèles de chimie / transport et ainsi affiner les évaluations des risques d'exposition et la conception des plans de monitoring de la qualité de l'air. Des applications sont à concevoir en relation avec les réseaux de mesures des AASQA.

La prise de conscience sur la contamination de l'environnement par les pesticides, utilisés essentiellement dans le secteur agricole, a permis d'instaurer un cadre d'action communautaire pour parvenir à réduire leur utilisation, maintenir une bonne efficacité pour la protection des cultures, tout en limitant les impacts. La réduction de la contamination par les pesticides nécessite la compréhension des processus majeurs contrôlant leur devenir dans l'environnement, telle que le processus de volatilisation. Les modèles de transfert des pesticides dans l'environnement atmosphérique tels que le modèle SURFATM-Pesticides sont donc indispensables pour évaluer et décrire le processus de volatilisation et ainsi caractériser les sources et les facteurs d'émission. Dans une optique plus appliquée, ces modèles permettent de proposer des leviers pour limiter les pertes par volatilisation depuis un couvert végétal (éviter des traitements par forte température, choisir la meilleure plage horaire dans la journée pour l'application des produits ayant une forte volatilisation immédiate, identifier des critères de choix des molécules en substituant les molécules fortement volatils par d'autres molécules avec un mode d'action similaire). Par ailleurs, puisque le processus de volatilisation des pesticides s'échelonne de quelques jours à plusieurs semaines, notre modèle permettrait de proposer des recommandations de sécurité pour l'agriculteur (délai de retour sur une parcelle après un traitement).

Annexes

Annexe 1: Tableau récapitulatif des valeurs des trois grandeurs physico-chimiques (la pression de vapeur saturante (Psat), la solubilité dans l'eau (WS) et le coefficient de partage octanol / eau (Kow) pour les trois molécules testés dans le modèle SURFATM-Pesticides.

	Chlorothalonil	Fenpropidine	Parathion	Référence
Psat (Pa)	$7.6\ 10^{-5}$ (25°C)	$1.7\ 10^{-2}$ (25°C)		Agritox
	$7.6\ 10^{-5}$ (25°C)	$1.7\ 10^{-2}$ (25°C)	$8.9\ 10^{-4}$ (25°C)	Footprint
	1.3 (40°C)	$2.1\ 10^{-2}$ (25°C)	$8.9\ 10^{-4}$ (20°C)	Tomlin (1991)
	$7.6\ 10^{-5}$ (25°C)	$1.7\ 10^{-2}$ (25°C)	$8.9\ 10^{-4}$ (20°C)	Tomlin (2003)
	$7.7\ 10^{-5}$ (25°C)	$2.1\ 10^{-2}$ (25°C)	$8.9\ 10^{-4}$ (20°C)	INERIS(2005)
	$7.62\ 10^{-5}$ (25°C)	$1.7\ 10^{-2}$ (25°C)	$8.9\ 10^{-4}$ (20°C)	INERIS(2009)
	$5.81\ 10^{-3}$ (25°C)		$8.9\ 10^{-4}$ (20°C)	www.chemspider.com
	$8.1\ 10^{-3}$ (25°C)		$2.56\ 10^{-3}$ (20°C)	Mackay et al., (2006)
	$1.3\ 10^{-3}$ (40°C)		$0.76\ 10^{-3}$ (20°C)	Mackay et al., (2006)
	0.133 (25°C)		$5.07\ 10^{-3}$ (20°C)	Mackay et al., (2006)
	232 (25°C)		$5.85\ 10^{-4}$ (20°C)	Mackay et al., (2006)
			$0.76\ 10^{-3}$ (20°C)	Mackay et al., (2006)
			$1.29\ 10^{-3}$ (25°C)	Mackay et al., (2006)
			$6.41\ 10^{-4}$ (20°C)	Mackay et al., (2006)
			$1.30\ 10^{-3}$ (25°C)	Mackay et al., (2006)
			$0.69\ 10^{-3}$ (20°C)	Mackay et al., (2006)
			$8.13\ 10^{-4}$ (20°C)	Mackay et al., (2006)
			$5\ 10^{-3}$ (20°C)	Mackay et al., (2006)
			$6.7\ 10^{-3}$ (25°C)	Mackay et al., (2006)
			$5.3\ 10^{-2}$ (20°C)	Mackay et al., (2006)
			$6.67\ 10^{-4}$ (20°C)	Mackay et al., (2006)
			$1.30\ 10^{-3}$ (20°C)	Mackay et al., (2006)
WS (mg/L)	0.81 (25°C)	530 (25°C)		Agritox
	0.81 (20°C)	530 (20°C)	12.4 (20°C)	Footprint
	0.6 (25°C)	350 (25°C)	11 (20°C)	Tomlin (1991)
	0.81 (25°C)	530 (25°C)	11 (20°C)	Tomlin (2003)
	0.67 (25°C)	530 (25°C)	17.5 (20°C)	INERIS(2005)
	0.81 (25°C)	530 (25°C)	12.4 (20°C)	INERIS(2009)
	0.6 (25°C)	530 (25°C)	11 (20°C)	www.chemspider.com
	0.3 (25°C)		24 (25°C)	Mackay et al., (2006)
	0.50 (25°C)		18-31(25°C)	Mackay et al., (2006)
	0.9 (25°C)		11.9 (20°C)	Mackay et al., (2006)
			6.54 (25°C)	Mackay et al., (2006)
			20 (25°C)	Mackay et al., (2006)
			14 (25°C)	Mackay et al., (2006)
			12-24 (20°C)	Mackay et al., (2006)

log (Kow)	2.94 (25°C)	2.9 (25°C)		Agritox
	2.94 (20°C)	2.6 (20°C)	3.83 (20°C)	Footprint
		3 (25°C)		Tomlin (1991)
	2.92 (25°C)	2.9 (25°C)	3.83 (20°C)	Tomlin (2003)
	1.91 (25°C)	2.59 (25°C)	3.15 (20°C)	INERIS(2005)
	2.94 (25°C)	2.9 (25°C)	3.83 (20°C)	INERIS(2009)
	3.66	6.42	3.73	www.chemspider.com
	0.14		3.81	Mackay et al., (2006)
	2.64		3.4	Mackay et al., (2006)
	2.89		3.8	Mackay et al., (2006)
	2.9		3.93	Mackay et al., (2006)
	3.8		3.76	Mackay et al., (2006)
			2.15-3.93	Mackay et al., (2006)
			3.45	Mackay et al., (2006)
			4.32	Mackay et al., (2006)

Annexe 2: Résumé accepté pour un poster lors du 13th IUPAC International Congres of Pesticide Chemistry
10-14 Août 2014
San Francisco, USA

Modelling pesticide volatilization from plants at the field scale: comparison of the SURFATM-Pesticides and PEARL models

Lichiheb N.[1], Bedos C. [1], Personne E.[1], Van den Berg F.[2], Barriuso E.[1]

[1]INRA-AgroParisTech, Environment and Arable Crops Research Unit, F-78850, Thiverval-Grignon, France
[2]Alterra, Wageningen University and Research Centre, PO Box 47, 6700 AA Wageningen, the Netherlands

Session submitted to Agrochemical division: Environmental fate and metabolism: Measuring and modeling pesticide fate in soil, water, and atmosphere at micro- to macro-scales.

Volatilization from plants is an important pathway in the assessment of the fate of pesticides after their application to crops. The complex interactions between agronomic and environmental conditions make necessary the use of modeling to understand this emission pathway. Two mechanistic models are compared describing pesticide volatilization from plants using different approaches. SURFATM-Pesticides is a French model based on a scheme of serial resistance network for the transfer from leaves to atmosphere, and including energy balance modeling. PEARL is a Dutch model based on different options to assess volatilization from plants, the laminar air-boundary layer concept and a simple transport resistance concept at the leaf scale. Both models were tested with field scale experiments concerning chlorotalonil, one of the most commonly used fungicides worldwide. The model concepts were evaluated and the major volatilization processes were underlined, giving propositions for future models improvements.

Annexe 3: Résumé étendu accepté pour présentation orale lors de la conférence intitulé « Pesticide Behavior in Soils, Water and Air »
2-4 Septembre 2013
York, UK

Development and validation of a mechanistic pesticide emission model at the field scale: toward a tool for evaluating the sources of atmospheric contamination by pesticides.

Lichiheb, N.[1*]; Bedos, C. [1]; Personne, E.[1]; Benoit, P.[1]; Bouhlel, J.; Bergheaud V.[1]; Fanucci, O.[1]; Trivella, A.[2]; Richard, C.[2]; Barriuso, E.[1]

[1]UMR INRA-AgroParisTech, Environnement et Grandes Cultures, F-78850, Thiverval-Grignon, France
[2]UMR CNRS 6296, Institut de chimie de Clermont-Ferrand, Equipe Photochimie, F-63171 Aubière, France
[*] Nebila.Lichiheb@grignon.inra.fr

Introduction

Volatilization from plant foliage is known to have a great contribution to pesticide emission to the atmosphere. However, its estimation is still difficult because of our poor understanding of processes occurring at the leaf surface. The objective of this study is the development of a mechanistic pesticide emission model at the field scale. Experiments in controlled conditions have been carried out to improve the description of processes involved in the transfer of pesticides to the atmosphere.

Modelling

The SURFATM-Pesticides model is a mechanistic model based on the transfer resistances concept (aerodynamic, boundary layer and soil resistances) to simulate heat, water vapor and chemical compound fluxes between the biogenic surfaces and the atmosphere (Personne et al 2009). In order to predict the pesticide volatilization from plants, the energy balance and the pesticide exchange scheme are coupled through the surface temperature of leaves. Concerning the leaf volatilization, the first version of the model takes into account two processes competing with volatilization (leaf penetration and photodegradation) with an empirical parameterization based on PEARL model (Leistra and Wolters, 2004). As a first step, the fraction of pesticide emitted from soil has been ignored.
SURFATM-Pesticides has been evaluated with a dataset comprising: (i) the energy budget components and leaf temperature, and (ii) the volatilization rates measured at the field scale of two fungicides applied on wheat (fenpropidin and chlorothalonil) (Bedos et al., 2010).

The model simulates the energy balance and surface temperature in close agreement with the experimental data (with an Efficiency Factor of 0.52, 0.47, 0.67 and 0.94 for latent heat flux, sensible heat flux, soil heat flux and leaf temperature respectively). Focusing on the volatilization fluxes (Figure 1), by integrating measured rate coefficients of leaf penetration and

photodegradation (Leistra and Van den Berg, 2007) for chlorothalonil applied on potatoes, the cumulated volatilization fluxes were estimated to be 19 g ha^{-1} compared to 17.5 g ha^{-1} measured by the inverse modeling approach within 6 days.

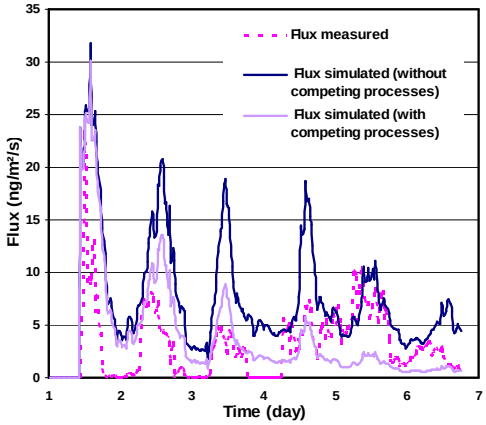


Figure 1. Comparison of modelled and measured flux volatilization of chlorothalonil as a function of time

However, due to the lack of data to estimate these rate coefficient for fenpropidin, the volatilization of this compound is still not well modeled (results not shown here) showing that processes competing with volatilization represent an important factor affecting pesticide volatilization from plants.

Experiments in controlled conditions

In order to assess the relative contribution of processes occurring on the leaf surface and analyse the effect of the formulation on pesticide behaviour, a laboratory system was developed (Figure 2). By using ^{14}C-labelling technique, penetration into different compartments of the leaf and volatilization were measured. Three fungicides (chlorothalonil, fenpropidin and epoxyconazole) were applied as pure substance and formulated product on wheat leaves which were placed into a volatilization chamber. A constant air stream was established. The outlet of the chamber was connected to a trapping system where volatilized fraction was adsorbed on polyurethane foams (PUF). After 1, 3, 6 and 24h, leaves and PUF were extracted with suitable solvents and an adapted extraction procedure. Samples were analysed using a liquid scintillation counter.

Overall, the ^{14}C balance for experiments with pure and formulated products showed high recovery rates within the range of 90.5-105.2 % of the applied radioactivity demonstrating the functional performance of the laboratory system. Focusing on formulated chlorothalonil, the results showed that the volatilization rate continuously evolves over time (rose from 2.8 % to 14.5 % of the applied radioactivity within 24H after application). In parallel to this, a gradual decrease of extractable residues was compensated by a net increase of bound residues which reached a maximum of 24.6 % of the applied radioactivity after 24h.

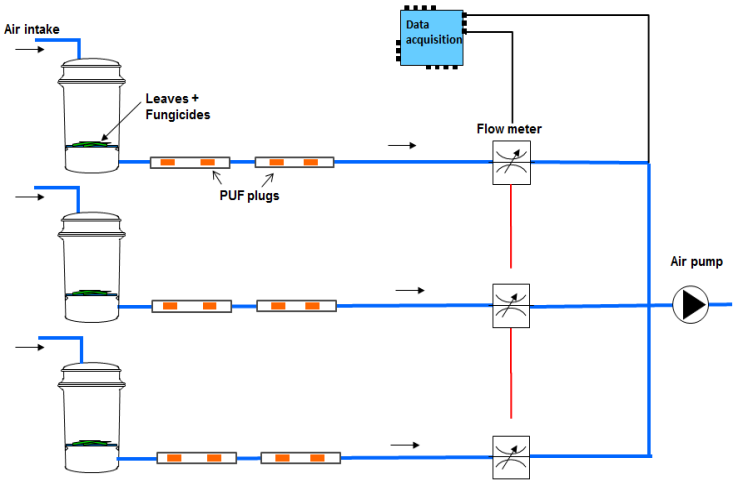


Figure 2. Schematic presentation of the experimental set-up in laboratory

Complementary experiments in controlled conditions were performed in order to measure the pesticides photodegradation. Tests were carried out by irradiating pesticides deposited on paraffinic wax films in a solar simulator according to the protocol proposed by Ter Halle et al. (2006). The results showed that for experimental conditions and pesticides chosen in our study, photodegradation seems to have played a minor role.

Outlook

Analysis of the relationships between the studied processes and physico-chemical properties of pesticides will be carried out in order to achieve a generic parameterization of processes occurring at the leaf surface to be implemented into SURFATM-Pesticides model. Furthermore, the contribution of soil volatilization needs to be integrated in order to estimate the overall pesticide volatilization at the field scale.

References

Bedos C, Rousseau-Djabri MF, Loubet B, Durand B, Flura D, Briand O, Barriuso E (2010). Fungicide volatilization measurements: Inverse modeling, role of vapor pressure, and state of foliar residue. Environ. Sci. Technol. 44: 2522-2528.

Leistra M, Van den Berg F (2007). Volatilization of parathion and chlorothalonil from a potato crop simulated by the PEARL model. Environ. Sci. Technol. 41: 2243-2248.

Personne E, Loubet B, Herrmann B, Mattsson M, Schjoerring JK, Nemitz E, Sutton MA, Cellier P (2009). SURFATM-NH3: a model combining the surface energy balance and bi-directional exchanges of ammonia applied at the field scale. Biogeosciences 6: 1371-1388.

Ter Halle A, Drncova D, Richard C (2006). Phototransformation of the herbicide sulcotrione on maize cuticular wax. Environ. Sci. Technol. 40: 2989-2995.

Leistra M, Wolters A (2004). Computations on the volatilisation of the fungicide fenpropimorph from plants in a wind tunnel. Water Air and Soil Pollution 157: 133-148.

Annexe 4: Résumé étendu dans le cadre de la journée de rencontre des doctorants travaillant sur le thème de la pollution de l'air à l'ADEME
6 Juin 2012
Paris, France

Développement et validation d'un modèle mécaniste de volatilisation des pesticides à l'échelle de la parcelle : vers un outil d'évaluation des sources de contamination de l'atmosphère

Nebila LICHIHEB
INRA, Unité Mixte de Recherche Environnement et Grandes Cultures, 78850 Thiverval-Grignon
E-mail : nlichiheb@grignon.inra.fr

Le contexte de l'étude

Ces dernières années, on a pris conscience des problèmes de transfert de pesticides vers l'atmosphère en raison de leur présence en phase gazeuse dans l'air, dans les particules d'aérosols, dans les brouillards et les eaux de pluie. Les pesticides retrouvés dans l'atmosphère proviennent des pertes par dérive à l'application et des pertes en post-application par volatilisation depuis les surfaces traitées (sol et plante). Le processus de post volatilisation au niveau des cultures ou des sols pourrait représenter plus de 80 % de l'émission dans l'air (CORPEN, 2007). Dans le cas d'une application sur cultures, la volatilisation depuis la plante est plus importante et plus rapide que depuis le sol. Par ailleurs, la majorité des produits phytosanitaire est appliquée sur couvert végétal. Cependant, peu de jeux de données et peu de modèles existent pour décrire cette voie de transfert alors que la volatilisation depuis le sol a fait l'objet d'études expérimentales et on a pu identifier plusieurs modèles destinés à son étude (CORPEN, 2007).

Ainsi l'objectif de la thèse est le développement d'un modèle mécaniste à l'échelle de la parcelle qui permettra d'une part de décrire le processus de volatilisation depuis la plante et d'autre part, d'intégrer la contribution du sol et du couvert végétal pour estimer la volatilisation totale des pesticides après leur application. La thèse sera fondée sur une démarche couplée entre des expérimentations en conditions contrôlées et une modélisation intégrative des processus.

Modélisation de la volatilisation des pesticides depuis la plante

Le modèle utilisé dans cette étude est le modèle SURFATM (Personne et al., 2009). C'est un modèle mécaniste qui simule les flux de chaleur, d'eau et de pesticides entre le sol, la végétation et l'atmosphère en se basant sur le concept de résistance au transfert. Ce modèle a été validé sur un jeu de données obtenu dans le cadre d'une expérimentation de mesure de flux de volatilisation de pesticides depuis la plante (Bedos et al., 2010). Cette dernière a été menée sur une parcelle de 20 ha sur le site de la ferme de Grignon semée en blé. Le choix des produits phytosanitaires

appliqués a porté sur deux fongicides de blé largement utilisés et qui représentent des caractéristiques physico-chimiques différents, à savoir le Chlorothalonil et la Fenpropidine. Les mesures des flux de volatilisation ont été effectuée sur 6 jours après l'application en utilisant la méthode aérodynamique des gradient et l'approche du modèle inverse par le modèle FIDES (Loubet et al., 2001).

L'approche adaptée dans notre étude repose sur un schéma résistif simplifié qui ignore les échanges avec le sol. Une paramétrisation intégrant les processus de pénétration foliaire et de photodégradation de pesticides à l'échelle foliaire est introduite pour décrire le processus de volatilisation depuis la feuille. La description du processus de volatilisation des pesticides depuis le couvert végétal adaptée dans le modèle SURFATM est inspirée de la paramétrisation développée dans le modèle PEARL (Leistra et Wolters, 2004). Le flux de volatilisation des pesticides depuis le couvert végétal ($\mathbf{F_c}$) est décrit en tenant compte de la quantité de pesticide à la surface des feuilles selon l'équation suivante :

$$\mathbf{F_c = (-1/ R_{bc}) * (\chi_c - \chi_i * Q(t) / \lambda)} \quad \mathbf{(1)}$$

$$\mathbf{\chi_i = P_{sat}(T) / RT \times M} \quad \mathbf{(2)}$$

$$\text{Avec } \mathbf{P_{sat}(T) = P_{sat\,(ref)} \times \exp(\Delta H_{vap} \times (1/(T_{ref}) - 1/(T_{veg}))/R)} \quad \mathbf{(3)}$$

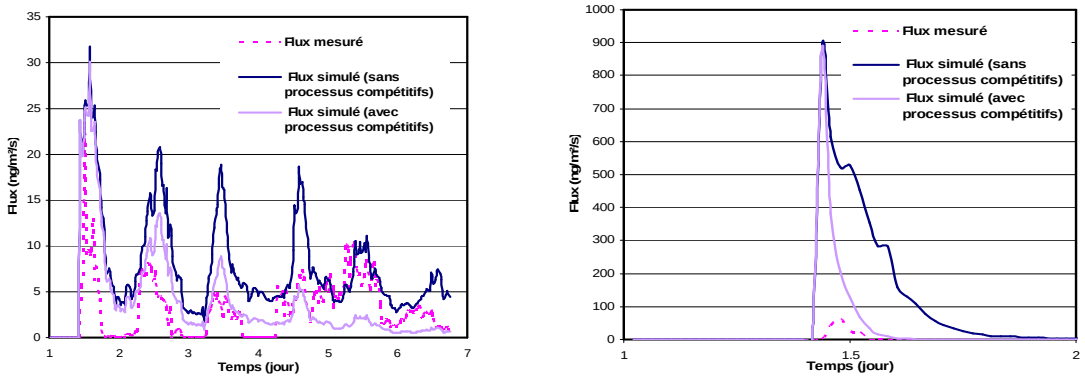
$$\mathbf{\chi_c = ((1/R_{bc}) * \chi_i * Q(t) / \lambda + \chi_{air} / R_a) / (1/R_a + 1/R_{bc})} \quad \mathbf{(4)}$$

$\mathbf{x_c}$ la concentration du pesticide dans le couvert ($\mu g/m^3$), $\mathbf{x_{air}}$ la concentration du pesticide dans l'air ($\mu g/m^3$), $\mathbf{x_i}$ la concentration du pesticide juste au dessus de la surface foliaire ($\mu g/m^3$), $\mathbf{R_{bc}}$ la résistance de la couche limite du couvert (s/m), $\mathbf{R_a}$ la résistance aerodynamique (s/m), **Q(t)** la quantité de produit sur la plante évoluant dans le temps ($\mu g/m^2$), λ la quantité de pesticide de référence sur la plante (=1 kg/ha), $\mathbf{P_{sat}}$ la pression de vapeur saturante du pesticide (Pa), $\mathbf{\Delta H_{vap}}$ l'enthalpie de vaporisation (95 000J/mol), $\mathbf{T_{ref}}$ est la température de référence (°K), $\mathbf{T_{veg}}$ la température de la végétation (°K), **R** est la constante des gaz parfaits (8.32 J/mol/K) et **M** sa masse molaire (g/mol).

Les processus en compétition avec la volatilisation, à savoir la pénétration foliaire et la photodégradation ont été intégrés selon l'équation suivante :

$$\mathbf{Q(t) = Q(t^{-1}) - (F_c - (\kappa_{pen} + \kappa_{deg}) * Q(t^{-1})) * \Delta t} \quad \mathbf{(5)}$$

K_{pen} le coefficient de pénétration foliaire (j^{-1}) et K_{deg} le coefficient de photodégradation (j^{-1}).



(a) (b)

Figure 1 : Comparaison des flux de volatilisation mesurés et simulés en fonction du temps : (a) flux de volatilisation du Chlorothalonil, et (b) flux de volatilisation de la Fenpropidine

Dans le cas du Chlorothalonil (Fig.1.a), les flux de volatilisation prenant en compte les processus compétitifs ont été obtenus en intégrant les coefficients de pénétration (K_{pen}) et de photodégradation (K_{deg}) fixés par Van den Berg et al. (2008) et qui sont respectivement de 0.14/j et 0.23/j. Les résultats montrent que le modèle simule une dynamique assez proche de la mesure. Par ailleurs, les flux de volatilisation obtenus en prenant en compte les processus compétitifs se rapprochent des mesures.

Concernant la fenpropidine (Fig 1.b), la littérature ne fournit pas de valeurs propres à cette molécule pour les coefficients de pénétration et de photodégradation. Ainsi, on a testé les coefficients proposés par Leistra (2005). Les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus avec une somme de K_{pen}+ K_{deg} = 20/j. Il faut noter que malgré la prise en compte des processus compétitifs les résultats obtenus sont peu concluants.

Les expérimentations en conditions contrôlées

Compte tenu des résultats présentés précédemment, nous avons mis en évidence l'importance de la prise en compte des processus compétitifs ayant lieu à la surface des feuilles afin d'aboutir à une description plus affinée du processus de volatilisation depuis la plante. Ainsi, nous nous focalisons actuellement sur les expérimentations en conditions contrôlées pour améliorer dans le modèle SURFATM la paramétrisation des processus en compétition avec la volatilisation, notamment la pénétration du composé actif dans la plante. Ces expérimentations doivent nous permettre d'une part d'étudier la contribution relative de chaque processus compétitifs, et d'autre part d'identifier des coefficients génériques de pénétration qui dépendent des caractéristiques physico-chimiques des pesticides.

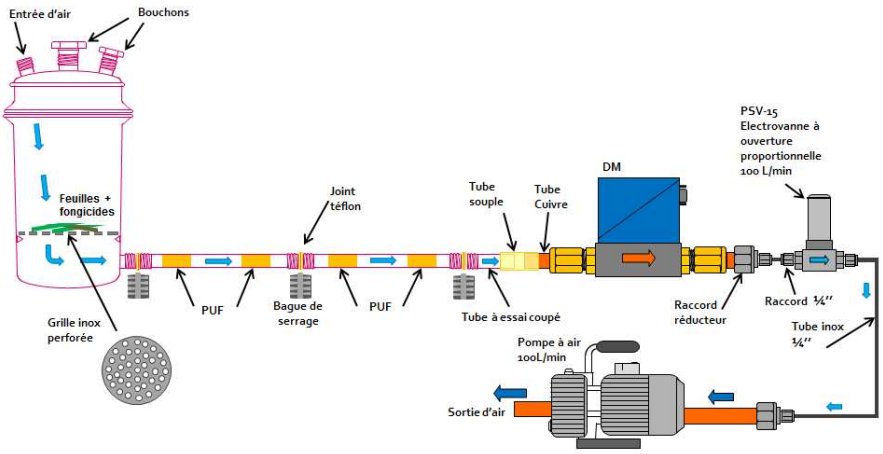


Figure 2 : Représentation schématique du dispositif expérimental en laboratoire

Le dispositif expérimental mis en place (Fig.2) permet d'estimer la volatilisation et d'étudier la cinétique de la pénétration foliaire en utilisant des molécules marquées au C14 afin de permettre le suivi des molécules ciblés (Chlorothalonil, Fenpropidine et Epoxyconazole) sur et dans les feuilles et d'étudier les bilans complets de dissipation de ces molécules depuis les feuilles. Le piégeage de la phase gazeuse des fongicides sera effectué par adsorption sur un support solide. Nous avons choisi d'utiliser des mousses en polyuréthane (PUF) vu leur facilité d'emploi et leur utilisation possible à des débits élevés. Pour étudier la pénétration foliaire des fongicides appliqués, nous avons choisi d'introduire 3 feuilles par chambre de volatilisation afin d'avoir trois échantillons pour chaque prélèvement. Juste après l'application du produit, les feuilles traitées seront introduites dans les chambres de volatilisation. Nous avons proposé une fréquence de prélèvement des échantillons de 1, 3, 6 et 24h. Après chaque durée de prélèvement, nous allons retirer les échantillons de feuilles se trouvant dans les trois réacteurs ainsi que les PUF. Ensuite nous allons procéder à une extraction des feuilles et des PUF en utilisant les solvants organiques adéquats.

Perspectives

Ces expérimentations seront complétées par des expérimentations en conditions contrôlées avec des molécules marquées en collaboration avec le Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire du CNRS (Clermont-Ferrand) afin d'étudier le processus de photodégradation. D'autre part, une démarche est en cours dans l'équipe d'accueil pour coupler le modèle SURFATM avec le modèle Volt'ait-Pesticides qui permet de calculer les flux de volatilisation des pesticides depuis un sol nu (Bedos et al., 2009), ce qui nous permettra d'étudier la contribution de la volatilisation depuis le sol et depuis le couvert végétal. Ceci est dans le but de fournir un module d'émission pouvant être intégrer à des modèles à plus grandes échelles.

Références

CORPEN, 2007. Les produits phytosanitaires dans l'air : origine, surveillance et recommandations pratiques en agriculture. Bedos, C., B. Bonicelli, O. Briand, M. Cathala, M. Chevreuil, M. Clement, F. Clostre, B. Grandmougin, T. Delaunay, S. Laucher, A.C. Le Gall, H. Pernin, P. Pernot, O. Petrique, D. Poujeaux, J. Rochard, S. Codis, J.C. Tournayre, L. Tuduri, F. Zavagli. 121 p.

Bedos, C., S. Génermont, et al., 2009. Modelling pesticide volatilization after soil application using the mechanistic model Volt'Air. Atmospheric Environment 43: 3630-3639.

Bedos, C., M. F. Rousseau-Djabri, et al., 2010. Fungicide Volatilization Measurements: Inverse Modeling, Role of Vapor Pressure, and State of Foliar Residue. Environmental Science & Technology 44: 2522-2528.

Leistra M., 2005. Estimating input data for computations on the volatilisation of pesticides from plant canopies and competing process. Wagening, Alterra, Alterra-rapport: 80 p.

Leistra, M. and A. Wolters, 2004. Computations on the volatilisation of the fungicide fenpropimorph from plants in a wind tunnel. Water Air and Soil Pollution, 157: 133-148.

Loubet, B., C. Milford, et al., 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-Atmospheres, 106: 24183-24195.

Personne E., 1998. Modélisation de la variabilité spatio-temporelle du continuum sol-plante-atmosphère : cas des couverts bistrates hétérogènes et épars. Thèse, Institut national agronomique Paris-Grignon, France : 169p.

Van den Berg F., Bedos C., Leistra M., 2008. Volatilization of pesticides computed with the PEARL model for different initial distributions within the crop canopy. Aspect of applied biology, 131-138

Annexe 5: Résumé étendu dans le cadre de la journée de rencontre des doctorants travaillant sur le thème de la pollution de l'air à l'ADEME
24 Juin 2013
Paris, France

Développement et validation d'un modèle mécaniste de volatilisation des pesticides à l'échelle de la parcelle : vers un outil d'évaluation des sources de contamination de l'atmosphère

Nebila LICHIHEB
INRA, Unité Mixte de Recherche Environnement et Grandes Cultures, 78850 Thiverval-Grignon
E-mail : nlichiheb@grignon.inra.fr

Introduction

Ce travail de thèse a pour objectif le développement d'un modèle d'émission mécaniste à l'échelle de la parcelle qui permettra d'une part de décrire le processus de volatilisation depuis la plante et d'autre part, d'intégrer la contribution du sol et du couvert végétal pour estimer la volatilisation totale de pesticides après leur application. Notre approche est fondée sur une démarche couplée entre des expérimentations en conditions contrôlées et une modélisation intégrative des processus. Au cours de la première année de mon projet de thèse, nous nous sommes focalisés essentiellement sur les expérimentations en conditions contrôlées pour étudier les processus de volatilisation, pénétration foliaire et photodégradation afin d'aboutir à une paramétrisation mécaniste de ces processus dans le modèle SURFATM-Pesticides qui comprend actuellement une description empirique de ces processus.

Expérimentations en conditions contrôlées permettant d'étudier les processus de volatilisation et de pénétration des pesticides après application sur les feuilles

Ces expérimentations nous ont permis d'une part le suivi des produits purs et de leurs formulations sur et dans la feuille, et d'autre part la détermination de la part relative de chaque processus de dissipation des pesticides après leur application à la surface des feuilles.
Le dispositif expérimental mis en place est représenté dans la figure 1. Le protocole proposé consiste à étudier le comportement de 3 fongicides (époxyconazole, chlorothalonil et fenpropidine) marqués au ^{14}C sur et dans les feuilles. Le piégeage de la phase gazeuse des fongicides a été effectué par adsorption sur un support solide en utilisant des mousses en polyuréthane (PUF). Nous avons choisi d'introduire 3 feuilles par chambre de volatilisation afin d'avoir trois échantillons pour chaque prélèvement. Juste après l'application du produit, les feuilles traitées ont été introduites dans les chambres de volatilisation. Nous avons proposé une fréquence de prélèvement des échantillons de 1, 3, 6 et 24h. Après chaque durée de prélèvement, les échantillons de feuilles se trouvant dans les trois réacteurs ont été retirés ainsi que les PUF. Ensuite nous avons procédé à une extraction des feuilles et des PUF. Les trois feuilles prélevées de chaque réacteur ont été extraites ensemble. Les PUF ont été extraits séparément.

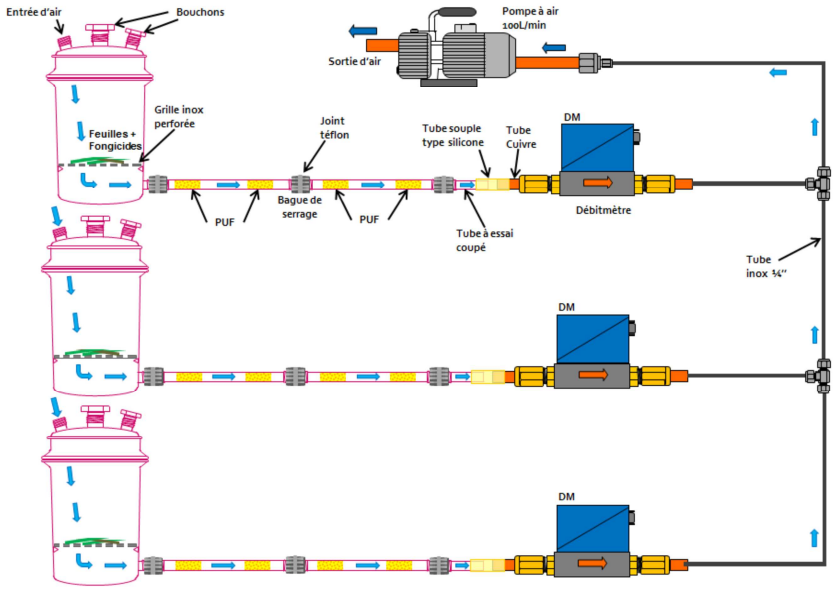
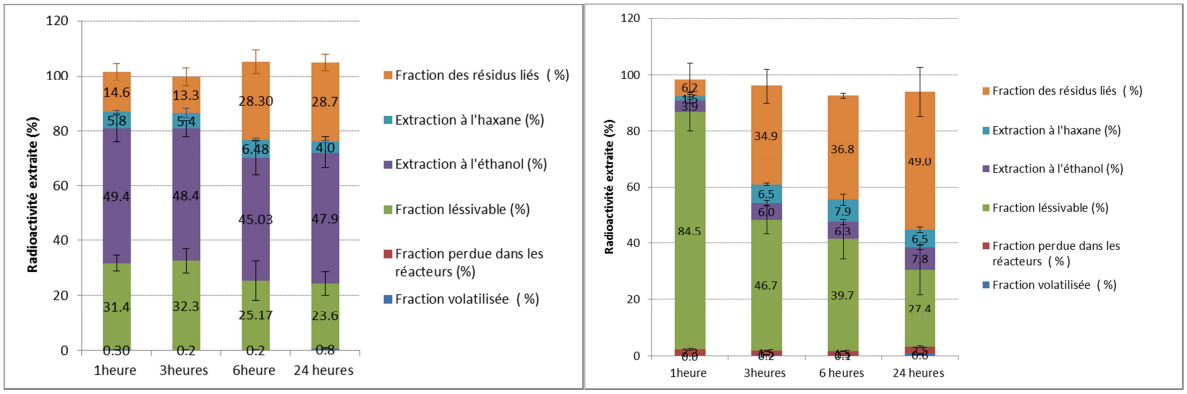


Figure 1 : Représentation schématique du dispositif expérimental en laboratoire

Les figures 2.a et 2.b illustrent la cinétique de distribution des différentes fractions d'epoxyconazole pur et formulé appliqués à la surface des feuilles. Ces résultats montrent que la fraction volatilisée est très faible aussi bien pour l'epoxyconazole pur que pour l'Opus New, ce qui confirme le fait que l'epoxyconazole est une molécule peu volatile. On observe aussi que la pénétration du produit formulé est de 49% sur une durée de 24h. Alors que celle du produit pur est de 28.7%. Cette observation est en accord avec plusieurs études qui ont confirmé que la formulation assure un meilleur étalement de la solution à la surface des feuilles et favorise donc sa pénétration (Schonherr et Baur, 1994 ; Liu et al., 2004 ; Leistra, 2005 ; Sharma et Singh, 2007). Ces résultats permettent donc de mettre en évidence l'effet de la formulation sur la pénétration foliaire des pesticides. Par ailleurs, on remarque que les taux de radioactivité extraite sont assez élevés avec des bilans de masse de 92 à 105%, ce qui démontre le bon fonctionnement du système.



2.a **2.b**

Figure 2 : Cinétique de distribution des différentes fractions d'epoxyconazole appliqué à la surface des feuilles : (a) epoxyconazole pur, et (b) epoxyconazole formulé (Opus New).

Expérimentations en conditions contrôlées permettant d'étudier le processus de photodégradation

Ces expérimentations ont été effectué dans le but de déterminer la contribution relative de la photodegradation parmi l'ensemble des phénomènes de dissipation, ainsi que de compléter les expérimentations sur les processus de volatilisation et de pénétration foliaire. En raison du dessèchement rapide des feuilles, nous avons choisi de travailler sur des films de cire de paraffine. Il s'agit d'une cire commerciale représentative de la fine couche de cire présente sur la cuticule des plantes et sur laquelle s'adsorbent les pesticides. Ce support abiotique nous a permis d'effectuer des manipulations sur des durées suffisamment longues. Puisqu'il a été montré expérimentalement que le processus de photodégradation est négligeable dans le cas de l'epoxyconazole, notre étude a porté seulement sur le chlorothalonil et la fenpropidine purs et formulés (molécules non marquées). Le protocole expérimental utilisé pour ces expérimentations a été élaboré par Ter Halle et *al*., (2006). Les différentes étapes de la préparation et du traitement des échantillons étudiés sont récapitulées dans la figure 3.

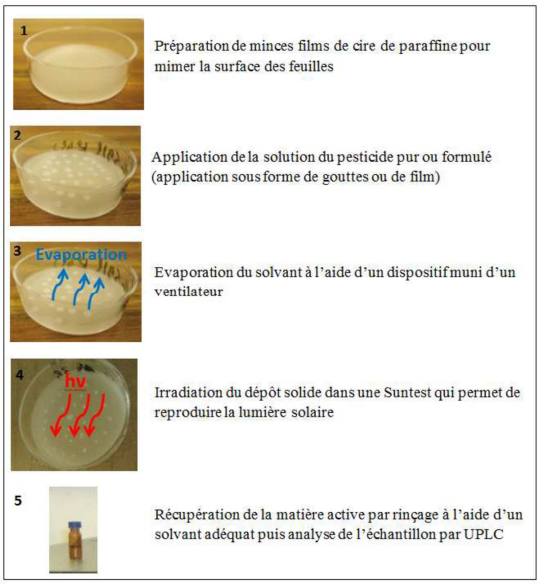


Figure 3 : Les étapes de préparation et du traitement des échantillons étudiés

Les résultats ont démontré que, pour les conditions expérimentales et les fongicides choisis le processus de photodégradation s'est révélé négligeable. En effet, dans le cas du chlorothalonil les pertes par photodégradation sont faibles et pas significatives car aucun photoproduit n'a été détecté, alors que pour la fenpropidine, la quantification des pertes par photodégradation était très délicate à cause des fortes pertes par volatilisation au cours des manipulations.

Perspectives

En terme de perspective, l'analyse des données expérimentales est à poursuivre afin de déduire des relations pertinentes entre les processus étudiés (volatilisation et pénétration foliaire) et les caractéristiques physico-chimiques des molécules étudiées. Ceci est dans le but d'aboutir à une paramétrisation des processus ayant lieur à la surface des feuilles et qui sont en compétition avec la volatilisation, notamment la pénétration foliaire et la photodégradation afin de fournir un module d'émission mécaniste pouvant être intégré à des modèles à plus grandes échelles.

Références

Leistra, M., J. H. Smelt, et al., 2005. Measured and computed volatilisation of the fungicide fenpropimorph from a sugar beet crop. Pest Management Science, 61: 151-158.

Liu, Z. Q., R. E. Gaskin, et al., 2004. Visualization of the effect of a surfactant on the uptake of xenobiotics into plant foliage by confocal laser scanning microscopy. Weed Research, 44: 237-243.

Schönherr, J. and P. Baur , 1994. Modelling penetration of plant cuticles by crop protection agents and effects of adjuvants on their rates of penetration. Pesticide Science, 42: 185-208.

Sharma, S. D. and M. Singh , 2007. Effects of two surfactant series on the absorption and translocation of 14C-glyphosate in sicklepod and prickly sida. Weed Biology and Management, 7: 219-225.

Ter Halle, A., D. Drncova, et al., 2006. Phototransformation of the Herbicide Sulcotrione on Maize Cuticular Wax. Environmental Science & Technology, 40: 2989-2995.

Annexe 6: Résumé étendu dans le cadre de la journée de rencontre des doctorants travaillant sur le thème de la pollution de l'air à l'ADEME
27 Juin 2014
Paris, France

Développement et validation d'un modèle mécaniste de volatilisation des pesticides à l'échelle de la parcelle : vers un outil d'évaluation des sources de contamination de l'atmosphère

Nebila LICHIHEB
INRA-AgroParisTech, Unité Mixte de Recherche Environnement et Grandes Cultures, 78850 Thiverval-Grignon
E-mail : nlichiheb@grignon.inra.fr

Contexte et objectif

Les pesticides retrouvés dans l'atmosphère (en phase gazeuse dans l'air, dans les particules d'aérosols, dans les brouillards et les eaux de pluie) proviennent des pertes par dérive à l'application et des pertes en post-application par volatilisation depuis les surfaces traitées (sol et plante). Le processus de post volatilisation depuis des cultures ou des sols pourrait représenter plus de 80 % de l'émission dans l'air (CORPEN, 2007). Dans le cas d'une application sur cultures, la volatilisation depuis la plante est plus importante et plus rapide que depuis le sol. Par ailleurs, une majorité des produits phytosanitaires est appliquée sur couvert végétal. Cependant, peu de jeux de données et peu de modèles existent pour décrire cette voie de transfert alors que la volatilisation depuis le sol a fait l'objet d'études expérimentales, avec plusieurs modèles destinés à son étude (CORPEN, 2007).

Ce travail de thèse a pour objectif le développement d'un modèle d'émission mécaniste à l'échelle de la parcelle qui permettra d'une part de décrire le processus de volatilisation depuis la plante et d'autre part, d'intégrer la contribution du sol et du couvert végétal pour estimer la volatilisation totale de pesticides après leur application. Notre approche est fondée sur une démarche couplée entre des expérimentations en conditions contrôlées et une modélisation intégrative des processus.

Modélisation de la volatilisation des pesticides depuis la plante : approche simplifiée

Dans un premier temps, nous nous sommes basés sur une approche simplifiée pour décrire la volatilisation des pesticides depuis la plante en utilisant le modèle SURFATM. Ce modèle a été élaboré par Personne et al. (2009) – il permet de simuler les flux de chaleur, d'eau et de polluants entre le sol, la végétation et l'atmosphère en se basant sur le concept de résistance au transfert – et il a été adapté aux pesticides (Lichiheb et al., 2014). Le modèle SURFATM-Pesticides décrit d'une manière mécaniste les flux de volatilisation des pesticides depuis la plante. Le modèle décrit, grâce à une paramétrisation empirique, les processus ayant lieu à la surface des feuilles et qui sont en compétition avec la volatilisation. L'évaluation du modèle a été réalisée avec un jeu de données obtenu dans le cadre d'une expérimentation de mesure de flux de volatilisation de

pesticides depuis la plante (Bedos et al., 2010). Cette évaluation a permis de mettre en évidence l'importance de la prise en compte des processus compétitifs ayant lieu à la surface des feuilles afin d'aboutir à une description plus affinée du processus de volatilisation depuis la plante.

Expérimentations en conditions contrôlées

Afin d'inclure une paramétrisation plus mécaniste dans le modèle SURFATM des processus en compétition avec la volatilisation, notamment la pénétration du pesticide dans la plante et sa photodégradation, des expérimentations en conditions contrôlées ont été effectuées. Ces expérimentations ont été effectuées en deux temps et selon deux protocoles expérimentaux différents. La première série des expérimentations a permis d'étudier le processus de pénétration foliaire des pesticides (Lichiheb et al., 2014 - article soumis). Ces expérimentations nous ont permis d'étudier simultanément le processus de volatilisation et de pénétration foliaire. La seconde série des expérimentations a été effectué afin d'étudier la contribution relative du processus de photodégradation parmi l'ensemble des phénomènes de dissipation. Le protocole expérimental utilisé a été adapté de celui élaboré par Ter Halle et *al*. (2006). Les résultats ont démontré que, pour les conditions expérimentales et les fongicides choisis, le processus de photodégradation s'est révélé négligeable.

Modélisation de la volatilisation des pesticides depuis la plante : paramétrisation mécaniste du processus de pénétration foliaire

Afin d'affiner la description du processus de pénétration foliaire, deux réservoirs de pesticides ont été identifiés à la surface des feuilles: (i) un réservoir disponible aux pertes par volatilisation, photodégradation, lessivage par la pluie et pénétration foliaire et qui représente la fraction des molécules en suspension à la surface des feuilles, et (ii) un réservoir disponible à la photodégradation et la pénétration foliaire et qui représente la fraction des molécules adsorbées à la surface de la cuticule (figure 1). Selon cette répartition, on fait l'hypothèse que les molécules qui sont en suspension ainsi que les molécules qui sont adsorbées à la surface de la cuticule peuvent traverser la barrière cuticulaire et pénétrer à l'intérieur du tissu foliaire selon une cinétique d'ordre 1 et avec un coefficient de pénétration k_{pen}.

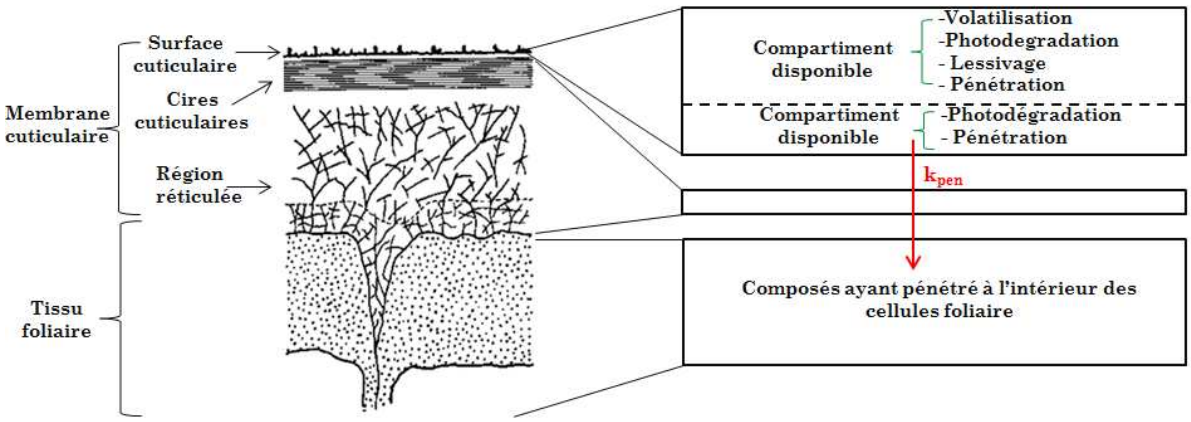


Figure 1: Schéma de la distribution des réservoirs de pesticides sur et dans la feuille

En se basant sur les résultats expérimentaux obtenus et la littérature, nous avons pu déduire une relation entre le processus de pénétration foliaire et les caractéristiques physico-chimiques des deux pesticides étudiés (fenpropidine, epoxiconazole) :

- Il a été montré que l'adsorption foliaire des pesticides dépend de la lipophilie des composés chimiques. En se basant sur notre hypothèse de travail (Figure 1), la fraction des molécules adsorbée à la surface de la cuticule a été représentée en fonction du coefficient de partage octanol/eau des produits. Les résultats ont montré que pour les produits purs plus la valeur du K_{ow} est élevée plus la fraction adsorbée à la surface est importante.
- En faisant l'hypothèse les pesticides à la surface de la cuticule passent d'un compartiment lipidique (la surface de la cuticule) vers un compartiment aqueux (compartiment cellulaire), le coefficient de pénétration foliaire (k_{pen}) a été représenté en fonction de la solubilité dans l'eau des pesticides étudiés. Les résultats ont montré que plus le produit est soluble dans l'eau, plus le coefficient de pénétration foliaire (k_{pen}) est important.

Travail en cours

Ces différentes relations nous ont permis de développer une paramétrisation mécaniste de la pénétration foliaire des produits purs appliqués à la surface des feuilles. En revanche, à cause du manque d'information sur la composition des formulations commerciales (données confidentielles des industries de pesticides), l'intégration de coefficient empirique pour corriger l'effet de la formulation est indispensable. D'autre part, la contribution de la volatilisation depuis le sol va être intégrée dans le modèle afin de fournir un module d'émission mécaniste à l'échelle de la parcelle pouvant être intégré à des modèles à plus grandes échelles.

Références

CORPEN, 2007. Les produits phytosanitaires dans l'air : origine, surveillance et recommandations pratiques en agriculture. Bedos, C., B. Bonicelli, O. Briand, M. Cathala, M. Chevreuil, M. Clement, F. Clostre, B. Grandmougin, T. Delaunay, S. Laucher, A.C. Le Gall, H. Pernin, P. Pernot, O. Petrique, D. Poujeaux, J. Rochard, S. Codis, J.C. Tournayre, L. Tuduri, F. Zavagli. 121 p.

Bedos, C., M. F. Rousseau-Djabri, et al., 2010. Fungicide Volatilization Measurements: Inverse Modeling, Role of Vapor Pressure, and State of Foliar Residue. Environmental Science & Technology, 44: 2522-2528.

Lichiheb N, E Personne et al., 2014. Adaptation of a resistive model to pesticide volatilization from plants at the field scale: Comparison with a dataset. Atmos Environ, 83: 260-268.

Lichiheb N, C Bedos et al., 2014. Measured leaf penetration and volatilization of chlorothalonil and epoxiconazole applied on wheat leaves. Pest Management Science (article soumis)

Personne, E., B. Loubet, et al., 2009. SURFATM-NH3: a model combining the surface energy balance and bi-directional exchanges of ammonia applied at the field scale. Biogeosciences 6: 1371-1388.

Ter Halle, A., D. Drncova, et al., 2006. Phototransformation of the Herbicide Sulcotrione on Maize Cuticular Wax. Environmental Science & Technology 40(9): 2989-2995.